

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR جامعة باجي مختار عنابة

BADJI MOKHTAR UNIVERSITE

Faculté des Sciences

Année 2013

Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En

Sciences du Rayonnement et de la matière

Amélioration des paramètres moléculaires des molécules d'intérêts atmosphériques

PAR :

Samia Lachouri

Directeurs de thèse :

Djamel Boudjaadar MCA à l'Université de Skikda

Président : Madjid Diaf Professeur à l'UBM Annaba

Examineurs : Mokhtar Ghers Professeur à l'UBM Annaba

Ali Gasmi Professeur à l'UBM Annaba

Saidi Khiari MCA à l'U-Eltarf

Sommaire

| | |
|-----------------------------|-----|
| Liste des tableaux | i |
| Liste des figures | ii |
| Annexes | iii |
| Introduction générale | iii |

Chapitre I : L'intérêt de la molécule CO₂ pour l'atmosphère terrestre

| | |
|--|----|
| I.1. Atmosphère terrestre | 3 |
| I.2. Particularités et intérêt de l'atmosphère terrestre..... | 3 |
| I.3. Le rôle de l'atmosphère..... | 4 |
| I.4. Les gaz à effet de serre..... | 7 |
| I.4.1. Le dioxyde de carbone et l'effet de serre | 7 |
| I.5. Le dioxyde de carbone | 11 |
| I.5.1. Le dioxyde de carbone et la santé..... | 12 |
| I.5.2. Application du dioxyde de carbone par les hommes | 13 |
| I.5.3. Le rôle de dioxyde de carbone dans les procédés environnementaux..... | 14 |
| I.5.4. Emissions de dioxyde de carbone par les hommes..... | 15 |
| I.6. Le traité de Kyoto..... | 16 |
| I.7. Le stockage de dioxyde de carbone..... | 19 |
| I.8. Emission de dioxyde de carbone | 20 |

Chapitre II: Niveaux d'énergie des vibration-rotation molécules théoriques

| | |
|---|----|
| II.1. Les molécules diatomiques | 23 |
| II.2. Les règles de sélection pour les molécules diatomiques et l'allure des spectres de vibration– rotation :..... | 27 |
| II.3. Les niveaux d'énergie des molécules polyatomiques | 28 |
| II.4. Les règles de sélection vibrationnelles pour les molécules polyatomiques..... | 44 |

| | |
|--|-----------|
| II.5.La symétrie des molécules | 46 |
| II.5.1. Les opérations de symétrie..... | 46 |
| <i>Chapitre III : Spectres expérimentaux et détermination des niveaux d'énergie</i> | |
| III.1. Spectroscopie par transformée de Fourier..... | 53 |
| III.2.Spectres Expérimentaux | 57 |
| III.3.Identification des bandes de vibration-rotation présentes dans les 3 spectres | 61 |
| <i>Chapitre VI : Organigramme s'simplifié du programme basé sur le modèle global</i> | |
| IV.1. Hamiltonien effectif global rovibrationnel de la moléculeCO₂ | 81 |
| IV.2.Désignation des niveaux d'énergie..... | 88 |
| VI.3.Description du programme de calcul..... | 92 |
| VI.4.conclusion | 94 |
| ANNEXE :..... | 96 |

Liste des figures

Figure I.1: Rayonnements du spectre lumineux

Figure I.2: L'effet de serre dans notre atmosphère

Figure I.3 : Répartition des émissions de dioxyde de carbone par secteur en 2003

Figure I.4 : Les gaz à effet de serre (CH₄, CO₂)

Figure I.5 : Émission de dioxyde de carbone dans l'atmosphère en 2007

Figure II.1: Les vibrations normales de quelques types de molécules

Figure II.2: Le diagramme énergétique

Figure II.3: Montrant l'influence des forces

Figure II.4 : Les coordonnées et les déformations de pliage

Figure III.1: Le fonctionnement d'un interféromètre de Michelson

Figure III.2: Tracé à basse résolution du spectre 3302

Figure III.3: Tracé à basse résolution du spectre 3558

Figure III.4: Tracé à basse résolution du spectre 3303

Figure III.5: Tracé à résolution intermédiaire du spectre 3302

Figure III.6: Tracé à résolution intermédiaire du spectre 3303

Figure III.7: La bande (30011-00001) de vibration-rotation et les bande (31111-01101) chaudes

Figure III.8: La bande (30012-00001) de vibration-rotation et les bande (31112- 01101) chaudes

Figure III.9: La bande (30013-00001) de vibration-rotation et les bande (31113-01101) chaudes

Figure III.10: La bande (30014-00001) de vibration-rotation et les bande (31114-01101)

chaudes

Figure III.11: La bande (00031-00001) de vibration-rotation et les bande (01131-01101)

Chaudes

Figure VI.4 : Les différents types d'éléments de matrice de H^{eff}

Liste des tableaux

Tableau II.1 : La désignation des groupes de symétrie des molécules

Tableau III.1 : Les conditions expérimentales lors de l'enregistrement de ces spectres.

Tableau III.2 : Présent la liste des bandes de vibration-rotation pour les trois spectres.

Tableau.III.3 : Les constantes moléculaires du niveau 00001 et 01101

Tableau III.4 : Les raies de la bande 30011-00001

Tableau III.5 : Les raies de la bande 30012-00001

Tableau III.6 : Les raies de la bande 31112^e-01101^e

Tableau III.7 : Les raies de la bande 31112f-01101f

Tableau III.8 : Les raies de la bande 30013-00001

Tableau III.9 : Les raies de la bande 31113^e-01101^e

Tableau III.10 : Les raies de la bande 31113f-01101f

Tableau III.11. : Les raies de la bande 30014-00001

Tableau III.12. : Les raies de la bande 01131^e-01101^e

Tableau III.13. : Les raies de la bande 01131f-01101f

Tableau III.14. : Résume les constants moléculaires obtenues par ajustement.

Tableau IV.1. : Les paramètres de Hamiltonien effectif

INTRODUCTION

Ce mémoire est consacré aux niveaux d'énergie de vibration-rotation de la molécule de gaz carbonique. Cette espèce moléculaire est d'une importance capitale pour l'atmosphère terrestre. Elle participe à des processus physico-chimiques qui ont des effets aussi bien sur la composition de l'atmosphère terrestre que sur le bilan radiatif global.

Nous débutons ce mémoire par un premier chapitre qui relate l'intérêt de l'étude des molécules d'intérêts atmosphériques et dont la molécule de gaz carbonique y joue un rôle de premier plan. Ces espèces moléculaires sont ciblées parce que leurs effets sont avérés ; Il s'agit pour certaines de leurs contributions à l'effet de serre induisant le réchauffement global, alors que pour d'autres, c'est leurs impacts sur la couche d'ozone.

Second chapitre est réservé à un rappel théorique des méthodes de mécanique quantique dédiés à l'étude des molécules et spécialement les molécules triatomiques linéaires dont la molécule de gaz carbonique en est un exemple. Brièvement, il s'agit de construire un hamiltonien de vibration-rotation et voir dans quelle mesure on pourra le diagonaliser. Les règles de sélection qui sont déduites à partir de considérations de symétrie permettent alors de prédire les allures des spectres.

Au troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'extraction des niveaux d'énergie de vibration-rotation à partir de spectres expérimentaux réels. Ces spectres expérimentaux ont été enregistrés au laboratoire photophysique moléculaire (orsay) par spectromètre à transformée de Fourier. Ils couvrent un large domaine spectral permettant d'observer plusieurs bandes de vibration-rotation avec une très bonne qualité de résolution et de rapport signal sur bruit. En nous aidant des banques de données spectroscopiques, il ne nous a pas été d'une grande difficulté d'attribuer vibrationnellement les bandes observées et rotationnellement les raies de chacune des bandes. Une fois, le travail

d'assignation réalisé, nous avons par une procédure d'ajustement par moindres carrés linéaire, calculés des constants moléculaires qui reproduisent les positions des raies à la précision expérimentale près et ceci pour toutes les bandes observées. Ces constantes moléculaires servent alors à calculer les niveaux d'énergie impliqués dans les transitions observées et à prédire les positions d'autres raies non observées.

Au quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés à un modèle global de calcul des niveaux d'énergie dû à Téfo. L'avantage de ce modèle, abstraction faite de sa complexité et de la nécessité de passer par une diagonalisation est de pouvoir prédire les niveaux d'énergie avec une très grande précision et sur une partions très large du spectre énergétique.

Nous n'avons pas été en mesure d'écrire un code de calcul qui puisse traiter la situation générale, mais nous avons réalisé un test sur polyade qui montre la puissance et la qualité de ce modèle qu'a permis de reproduire les niveaux obtenus par ajustenet au chapitre précédent .

Ce mémoire se termine par une conclusion qui récapitule l'essentiel des efforts et des acquis.

CHAPITRE I :

L'intérêt de la

molécule CO₂ pour

l'atmosphère terrestre

I.1. Atmosphère terrestre

L'atmosphère est une couche gazeuse qui entoure la terre ou un astre. Le mot atmosphère est composé à l'aide de la racine grecque *atmos*, qui signifie « vapeur (humide) », et *sphère*, « sphère (céleste) ».

L'évolution de l'atmosphère terrestre revêt un caractère extrêmement important, compte tenu du fait que l'intensité de l'activité humaine a été mise en cause dans cette évolution.

L'effet de serre, dû aux rejets importants de gaz carbonique mérite une attention particulière. Pour mesurer l'impact des gaz à effet de serre, plusieurs missions basées sur des stations terrestres et des missions satellitaires ont été déployées. A titre d'exemple, ATMOS[1,2], a été lancé en 1994. Il était muni d'un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier et a eu comme objectif l'étude de la composition chimique de l'atmosphère terrestre. Un autre projet ODIN[3], a eu comme mission, l'étude de l'évolution de la couche d'ozone stratosphérique, Il était équipé d'un spectromètre submillimétrique. Ajoutons aussi, l'EOS qui a été dédié à l'étude des atmosphères planétaires et cométaires. On peut citer, aussi, la mission CASSINI-HUYGENS[4, 5, 6], lancée en 1997 et qui a atteint en janvier 2005, le satellite Titan de saturne l'objet de son étude. En effet, Titan a pour particularité d'être enveloppé d'une atmosphère épaisse et brumeuse, riche en azote et contenant des composés carbonés qui pourraient nous fournir de précieux renseignements sur la manière dont la terre est devenue habitable. Les instruments sont pour la plupart dans le domaine infrarouge, dont DISR, un spectromètre imageur.

I.2. Particularités et intérêt de l'atmosphère terrestre

La planète terre est un astre de type solide, d'un diamètre moyen d'environ 12700 Km. Elle se situe à 150 millions de kilomètres du soleil,

autrement dit, dans sa proche banlieue ce qui la met à la merci des effets directs des éruptions de l'étoile. Dans le système solaire, il s'agit du seul astre où la vie biologique et celle de l'homme ont pu harmonieusement se développer et se maintenir.

La vie biologique sur terre y est rendue possible grâce à deux facteurs déterminants :

1-Une atmosphère dont la composition ne permet de laisser passer que les éléments du rayonnement solaire propres à maintenir la vie biologique (infrarouge, ultraviolet.....)

2-La présence d'eau en quantité très importante puisque environ 71% de la surface du globe sont recouvertes par les mers et les océans.

La composition chimique des couches gazeuses contient deux catégories de constituants ; L'azote (78%), l'oxygène (21%), des gaz rares (Argon, Néon, Hélium...), en outre les basses couches comportent de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et d'autres particules qui sont responsables des phénomènes météorologique (nuages, pluies.....)[7].

I.3 Le rôle de l'atmosphère

Il y a un phénomène thermique bien connu sur les planètes comme la terre, où l'atmosphère laisse passer une partie du rayonnement du soleil qui vient frapper le sol. Celui-ci émet un rayonnement infrarouge qui est en partie piégé par l'atmosphère rendue "imperméable" par la présence de gaz, dont principalement la vapeur d'eau sur Terre et le CO₂.

Il y a alors une isolation accrue de la planète et un réchauffement général de celle-ci. A noter que l'effet de serre existe aussi sur Mars bien que beaucoup plus faible.

A son origine, la planète terre était une boule de matière en fusion dans l'espace. L'espace étant à des températures très basses, proche du zéro absolu (-

273°C), la planète s'est refroidie sur une petite surface, un peu comme un lac qui ne serait que légèrement gelé. La chaleur du dessous perce sans arrêt la mince croûte pour s'échapper vers l'espace, ce sont les réactions tectoniques qui provoquent des séismes et des éruptions volcaniques.

Ces manifestations ne s'arrêteront que lorsque toute la chaleur excédentaire résultant de la formation de la planète se serait dissipée. La terre aura, alors, trouvé son équilibre interne ; à notre échelle temporelle ce ne sera pas de si tôt. La surface sur laquelle nous vivons est la surface de séparation entre la planète et le vide spatial. Heureusement pour nous, il y a aussi une atmosphère qui nous isole un peu. En regard des conditions qui règnent, à l'extrême, dans la galaxie, nous les humains ont besoin d'un environnement très spécialisé :

** Les températures dans la galaxie vont de -273 C° à plusieurs millions de degrés et nous ne supportons qu'un écart compris entre -30 et $+60\text{ C}^\circ$

** Les radiations qui traversent la galaxie vont des plus petits rayonnements gamma aux plus larges ondes radio : nous ne supportons qu'une petite gamme d'entre elles, celles qui sont au dessus des ultraviolets, et encore, pas en très grande quantité

** Nous ne supportons pas des pressions qui dépassent plus de dix fois la pression atmosphérique, cela ne nous permet même pas d'aller partout sur notre planète alors à plus forte raison dans l'espace, où la pression est nulle, ou sur des corps très massifs où elle est multipliée par cinquante ou cent.

En fait, pour que notre corps fonctionne normalement nous avons besoin de réunir ces trois conditions : la chaleur, l'irradiation et la pression, ainsi qu'une atmosphère respirable. La planète terre est la seule que nous connaissons à ce jour qui réunisse les conditions nécessaires pour notre forme de vie.

** La chaleur : une partie de la chaleur vient de l'intérieur de notre planète, cette énergie tendra à baisser continuellement jusqu'à un seuil d'équilibre, à

priori rien de ce que nous faisons ne pourra accélérer ou ralentir ce processus.

L'autre partie vient du soleil, cette fois ci elle tendra à augmenter et nous n'y pouvons absolument rien. Une dernière partie, enfin infime au regard des autres, vient des formes de vies, animaux compris, et de leurs activités.

Notre atmosphère joue le rôle d'effet de serre dont nous avons besoin pour vivre.

L'effet de serre n'est pas forcément nocif. Le soleil diffuse en permanence dans l'espace un intense rayonnement sur plusieurs fréquences dont certaines sont visibles et d'autres ne le sont pas comme les ultraviolets et les infrarouges comme nous montre le schéma suivant :

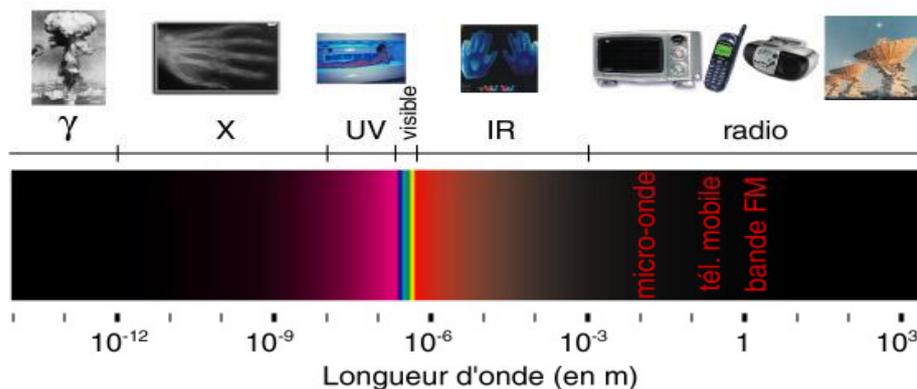


Figure I.1. Rayonnements du spectre lumineux

Ces rayonnements traversent l'espace qui nous sépare du soleil en à peu près huit minutes, puis traversent en partie notre atmosphère et viennent bombarder le sol et les mers. Pendant toute la durée du jour, la surface absorbe de la chaleur, et une fois la nuit venue, cette chaleur tend à repartir vers l'espace, induisant un refroidissement. Cette chaleur repart, à travers l'atmosphère, en sens inverse, sous forme de rayonnement thermique infrarouge. Mais contrairement à l'aller, une partie importante se trouve alors

absorbée et renvoyée pour une moitié vers l'espace pour l'autre moitié de nouveau vers la surface, c'est ce que nous appellerons l'effet de serre.

L'atmosphère qui entoure la terre permet d'une part d'équilibrer l'écosystème et d'autre part de nous protéger.

En plus de la troposphère, partie inférieure de l'atmosphère ; Nous avons la stratosphère, contenant de l'ozone, qui nous évite de nous brûler par les rayons ultraviolets du soleil, jouant ainsi le rôle de filtre protecteur.

L'impact de l'effet de serre sur le bilan radiatif et par la même occasion sur le bilan énergétique sur la terre est important ; puisque l'énergie emprisonnée réchauffe notre atmosphère, même pendant la nuit. Sur la lune qui n'a presque pas d'atmosphère, pendant la nuit la température atteint presque celle du vide spatial, une centaine de degrés Celsius en dessous de zéro : invivable. A l'inverse, sur vénus dont l'atmosphère contient presque exclusivement des gaz à effet de serre, les températures sont de 400°C à 500°C de nuit comme de jour.

L'atmosphère terrestre est unique parmi les atmosphères des autres planètes du système solaire. Elle est riche en azote et oxygène et pauvre en CO₂, contrairement aux atmosphères de Venus et Mars, qui contiennent plus de 90 % de CO₂. On pourrait penser que la terre a acquis son atmosphère pendant sa formation à partir des gaz présents dans la nébuleuse solaire. Une telle atmosphère serait alors primaire, et contiendrait des gaz de composition cosmique, c'est-à-dire similaire aux abondances chimiques du système solaire.

I.4. Les gaz à effet de serre

I.4.1. Le dioxyde de carbone et l'effet de serre :

Dans notre atmosphère on trouve plusieurs types des gaz parmi ces gaz la : (gaz à effet de serre, celui-ci contient des gaz important comme le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, et le méthane.

Le gaz : effet de serre : absorbe une partie des rayons infrarouges renvoyés

dans l'espace depuis la surface de la terre, contribuant ainsi au réchauffement de la planète.



Figure I.2: l'effet de serre dans notre atmosphère

Les menaces écologiques qui pèsent sur les océans et les forêts pourraient encore aggraver son impact sur le réchauffement climatique. En effet, une bonne partie du CO₂ présent dans l'atmosphère se dissout dans les océans ou bien est absorbé par les plantes, qui le transforment ensuite en sucre ou en oxygène grâce à la photosynthèse

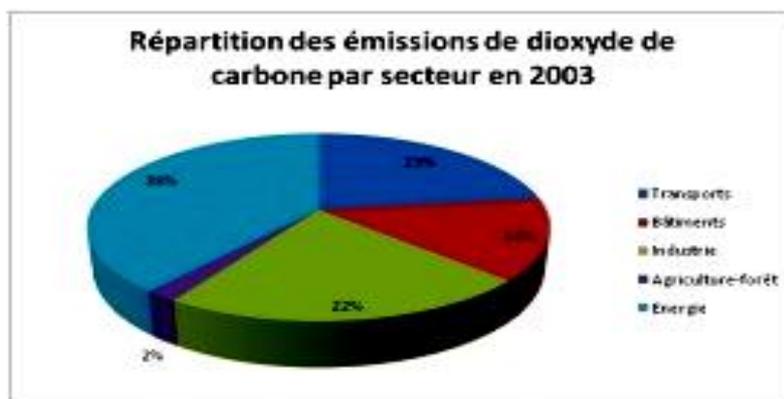


Figure I.3: Répartition des émissions de dioxyde de carbone par secteur en 2003

Les gaz à effets de serre sont des molécules à au moins 2 atomes

différents, donc essentiellement les molécules à 3 atomes ou plus, ce sont les molécules dont, le dipôle électrique peut changer, suite à une conversion d'état vibrationnel déclenchée par l'absorption d'un photon dans l'infrarouge.

Ex: H₂O, CO₂, CH₄, O₃, N₂O, CFC...

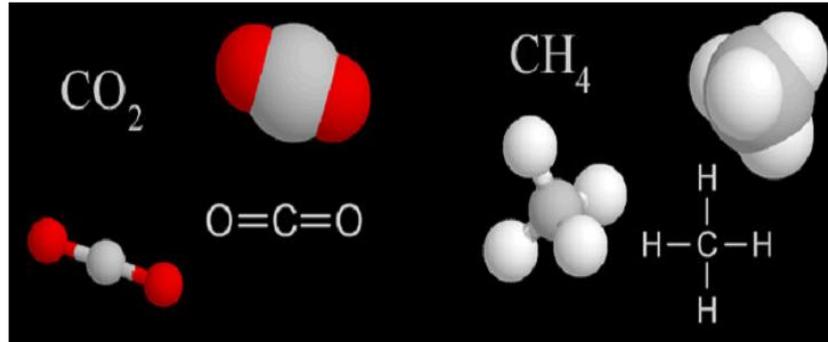


Figure I.4: Les gaz à effet de serre (CH₄, CO₂)

Il existe au sein de notre atmosphère des gaz (les «gaz à effet de serre»), présents en petites quantités. Ces gaz n'empêchent pas la lumière du soleil d'arriver jusqu'à nous (ils sont très transparent au rayonnement solaire), Mais empêchent le rayonnement infrarouge émis par le sol de repartir vers l'espace, ce qui provoque une température élevée près du sol. Conséquence, un gaz à effet de serre est un gaz qui est partiellement opaque au rayonnement infrarouge émis par la surface de la terre.

La définition d'un gaz à effet de serre est à la fois très simple et très compliquée : un « gaz à effet de serre » est tout simplement un gaz présent dans l'atmosphère terrestre et qui intercepte les infrarouges émis par la surface terrestre.

Parmi les constituants de notre atmosphère terrestre, L'oxygène (O₂) et l'azote (N₂), qui sont les constituants majeurs, ne sont pas des gaz à effet de serre. En effet ce sont des molécules homopolaires qui ne sont pas couplées au champ électromagnétique et ne sont donc pas actives dans l'infrarouge.

Les gaz à effet de serre sont formés soit de molécules diatomiques hétéropolaires, soit de molécules poly atomiques.

Mais une fois que nous avons dit cela, quels sont ces gaz exactement ? Et l'homme en est-il le seul émetteur, comme le sous entendent parfois certains propos entendus dans les medias ?

Les deux gaz à effet de serre les plus importants (mais il y en a d'autres) sont parfaitement naturels et présents de longue date dans notre atmosphère.

- la vapeur d'eau, qui occupe environ 0.3% de l'atmosphère, y est présente depuis qu'il y a de l'eau à la surface de la terre, c'est-à-dire 4 milliards d'années.
- le gaz carbonique, qui occupe actuellement 0.037% de l'atmosphère, mais dont la proportion a beaucoup varié au cours des âges.

Pour ce qui est de l'eau, et au regard de son cycle (évaporation et condensation), ainsi que la formation de masses nuageuses, qui dans certains cas augmentent l'albédo, le bilan de sa contribution à l'effet de serre global est pense t-on plutôt négatif. C'est-à-dire qu'il induit un refroidissement.

Celui qui pose une problématique réelle à l'humanité est le CO₂.

Si le chauffage supplémentaire du sol lié à cet effet de serre n'existait pas, la surface terrestre aurait une température moyenne de - 18C° plutôt que de + 15C°, rendant notre planète tout à fait inhospitalière. L'effet de serre de notre atmosphère est donc un phénomène bénéfique.

Il est aujourd'hui assez largement admis que le réchauffement continu de l'atmosphère terrestre provient essentiellement de l'accumulation de gaz à effet de serre, tels le dioxyde de carbone (CO₂) ou le méthane (CH₄), largement produit par les activités humaines, les incendies induits par la déforestation accidentelle ou volontaire et l'élevage intensif.

Effectivement, au milieu du XVIII^e siècle, la teneur en CO₂ était d'environ

200 ppm (partie par million, soit 200 molécules dans un million de molécules d'air). En 1959, elle s'établissait à 315,93 ppm pour atteindre 351,45ppm en 1989, (cette mesure de 1989 est identique aux mesures européennes effectuées 35 ans auparavant par la méthode pettenkofer). Il est évident que ceci ne peut être sans graves conséquences, d'autant que les éléments susceptibles de fixer ce carbone apparaissent relativement saturés. C'est le cas des océans et des arbres, non que ces derniers ne le fixent pas avec avidité mais la surface boisée dans le monde diminue au rythme d'environ 3% l'an dont environ 7% l'an pour le seul continent africain.

Suivant la croissance de la population mondiale, celle de la consommation de combustibles d'origine fossile et la déforestation planétaire, on voit immédiatement que l'augmentation de la teneur en GES (Gaz à Effet de Serre), quelles que soient les mesures prises, ne semble pas prête d'être enrayée. Cependant, concernant l'origine des GES, il y a encore beaucoup plus grave,

Le réchauffement de l'atmosphère et des océans entraîne inévitablement, au moins, partiellement, la fonte des calottes glacières. Toutefois, au moins en ce qui concerne l'antarctique qui est, en réalité, constitué d'un continent recouvert de glace, le réchauffement couvre ainsi de vastes étendues de terres imprégnées d'eau douce (permafrost), contenant d'énormes quantités de dioxyde de carbone (CO₂), susceptibles de multiplier par deux, voir plus, la teneur actuelle de l'atmosphère, et accentuant de ce fait, les phénomènes destructeurs. Les analyses régulières de la concentration de l'atmosphère terrestre en CO₂ montrent que celle-ci augmente inexorablement.

I.5. Le dioxyde de carbone :

Le dioxyde de carbone est présent dans l'air en très petite quantité, soit 0.035% en volume. Mais bien qu'il soit un constituant mineur de l'atmosphère, sa contribution à l'effet de serre est la plus importante. On le trouve également dans les boissons gazeuses. Pour mettre en évidence de dioxyde de carbone, il

faut faire le test caractéristique à l'eau de chaud. Mais comment comprendre les propriétés du dioxyde de carbone ?

La molécule de CO_2 est une molécule triatomique, linéaire, elle a pour formule développée de Lewis : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Dans les conditions normales de température et de pression.

Le dioxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et à la saveur piquante communément appelée gaz carbonique ou encore anhydride carbonique.

On trouve que le cycle du dioxyde de carbone comme le cycle d'eau. Il s'agit d'un système très complexe au cours duquel le carbone passe dans l'atmosphère.

Les plantes absorbent le CO_2 de l'atmosphère pendant la photosynthèse. Elles utilisent le carbone pour construire leurs fibres et le rejettent dans l'atmosphère en mourant et en se décomposant. On trouve aussi du carbone dans le corps des animaux (et des humains). Ce carbone est rejeté sous forme de CO_2 par la respiration et, après la mort, par la décomposition. Chaque année, des milliards de tonnes de carbone sont échangées naturellement entre l'atmosphère, les océans et la végétation terrestre.

Les taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère ont varié de moins de 10 % au cours des 10 000 années qui ont précédé la révolution industrielle.

Cependant, depuis 1800, les concentrations ont augmenté de près de 30 % à mesure que l'on a brûlé des quantités massives de combustibles fossiles pour produire de l'énergie, essentiellement dans les pays développés. Actuellement, nous émettons plus de 25 milliards de tonnes de CO_2 dans l'atmosphère chaque année.

I.5.1. Le dioxyde de carbone et la santé :

La quantité du dioxyde de carbone dans l'air a augmenté d'environ 22% à cause des activités humaines, (Malgré la faible concentration du dioxyde de

carbone dans notre atmosphère, celui-ci peut induire des effets nuisibles comme par exemple : entraver la fonction respiratoire, et causer une excitation suivie d'une dépression du système nerveux central. Il peut aussi réduire la quantité d'oxygène respirable dans l'air.

Une étude menée pour voir les quantités respirables d'oxygène dans l'air. Des volontaires ont été exposés à des concentrations de 3.3 à 5.4 % de CO₂ pendant 15 minutes se sont mis à inspirer plus profondément. Avec une concentration de 7.5 %, ils se sentaient incapables de respirer (dyspnée), leur rythme cardiaque augmentait, ils avaient des maux de tête et des étourdissements, étaient en sueur, agités et désorientés, et souffraient de distorsion visuelle. Pour une autre exposition de 20 minutes à des concentrations de 6.5 ou de 7.5 %, il a été constaté un ralentissement des activités intellectuelles. En suite une exposition d'environ 70 minutes à une concentration de 6.5 % causait, chez les volontaires, de l'irritabilité et de l'inconfort. Une exposition de plusieurs minutes à une concentration de 6 % et même une exposition brève de 20 à 30 secondes à une concentration de 3% produit des distorsions visibles sur les électrocardiogrammes. Des travailleurs exposés à des concentrations très élevées de CO₂ pendant un instant ont subi des dommages à la rétine, sont devenus sensibles à la lumière (photophobie), et ont présenté des mouvements anormaux des yeux, un rétrécissement du champ visuel et un agrandissement de la tache aveugle.

I.5.2. Application du dioxyde de carbone par les hommes :

Le dioxyde de carbone est utilisé à différents buts. L'exemple le plus courant est son utilisation dans les boissons gazeuses. Certains extincteurs utilisent du dioxyde de carbone parce qu'il est plus dense que l'air. Il empêche l'oxygène d'atteindre le feu et, par conséquent, le matériel brûlant est privé de l'oxygène nécessaire pour continuer à brûler. Le dioxyde de carbone est aussi utilisé dans une technologie appelée extraction de fluide supercritique qui est utilisée pour

décaféiner le café. La forme solide du dioxyde de carbone, couramment connu sous le nom de Glace sèche, est utilisée dans les théâtres pour créer le brouillard et faire des choses tels que les bulles de "potions magiques".

I.5.3. Le rôle de dioxyde de carbone dans les procédés environnementaux

Le dioxyde de carbone joue un rôle important dans les procédés vitaux des plantes et des animaux, telle que la photosynthèse et la respiration. Ces procédés sont brièvement décrits ci-dessous.

Les plantes vertes convertissent le dioxyde de carbone et l'eau en composés alimentaires, tel que le glucose et l'oxygène. Ce procédé est appelé photosynthèse.

La réaction de photosynthèse est la suivante:



Les plantes et les animaux, en retour, convertissent les composés alimentaires en les combinant avec l'oxygène pour libérer l'énergie pour la croissance et les autres activités vitales. Ceci est le procédé de respiration, l'inverse est la photosynthèse.

La réaction de respiration est la suivante:



La respiration et la photosynthèse jouent un rôle important dans le cycle du carbone et son équilibre.

La photosynthèse domine durant les périodes chaudes de l'année et la respiration domine durant les périodes plus froides. Cependant, les deux procédés ont lieu durant toute l'année. De plus, le dioxyde de carbone de l'atmosphère diminue lors des saisons de croissance et augmente durant le reste de l'année. Parce que les saisons de l'hémisphère nord et sud sont opposées, la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère augmente dans le nord pendant qu'il diminue au sud, et vice versa. Le cycle est plus clairement présent dans l'hémisphère nord; parce qu'il y a relativement plus de masses continentales et

de végétation terrestre. Les océans sont plus dominants dans l'hémisphère sud. Le dioxyde de carbone influence aussi l'alcalinité. Il peut, en effet, changer le pH de l'eau. Voici comment cela est possible:

Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau pour former un acide faible appelé acide carbonique, H_2CO_3 , suivant la réaction suivante:



Après ça, l'acide carbonique réagit, de manière réversible, dans l'eau pour former le cation hydronium, H_3O^+ , et l'ion bicarbonate, HCO_3^- , suivant la réaction suivante:



Ce comportement chimique explique pourquoi l'eau, qui est normalement à pH neutre de 7, a un pH approximativement de 5.5 lorsqu'elle est exposée à l'air.

D'ailleurs, en plus, des effets néfastes induit par le dioxyde de carbone sur le réchauffement global s'ajoute une crainte d'acidification des eaux des océans à cause de la réaction chimique que nous venons de mentionner.

I.5.4. Emissions de dioxyde de carbone par les hommes

En raison de ; Il y a eu une élévation de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère de 280 ppm en 1850 à 364 ppm en 1998, principalement à cause des activités humaines durant et après la révolution industrielle qui débuta en 1850.

Les hommes ont augmenté la quantité en dioxyde de carbone dans l'air en brûlant les combustibles fossiles, en produisant du ciment et en le transportant dans les terrains propres et par l'utilisation des forêts. Environ 22% de la concentration en CO_2 de l'atmosphère a été apporté par les activités humaines, en considérant qu'il n'y a aucun changement dans les quantités naturelles en dioxyde de carbone. En 1997 un accord international a été ratifié en vue de limiter les effets des GES.

I.6. Le traité de Kyoto

Le traité de Kyoto [8, 9, 10,11] a pour but que tous les pays industrialisés du monde diminuent les rejets de gaz à effet de serre en particulier CO₂. Le protocole de Kyoto est un texte qui complète la convention de Rio de Janeiro en 1992, l'accord prévoyait déjà une limitation volontaire des gaz à effet de serre mais, seul l'Europe avait respecté ses engagements. Le protocole de Kyoto précise et renforce significativement les engagements pris lors de cette convention. Les pays (38 parmi les 180 signataires) s'engagent à réduire ou à limiter leurs émissions de six gaz à effet de serre : le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), l'oxyde nitreux (N₂O) et 3 substituts des chlorofluorocarbones (CFC) : le PFC, HFC et SF₆ à l'horizon 2008-2012 en vue de réduire le total des émissions des pays développés d'au moins 5.2%

8% pour l'Union Européenne

7% pour les Etats-Unis

6% pour le Canada

6% pour le Japon les pays du sud ne sont pas impliqués dans cet effort malgré l'insistance des Etats-Unis

Pour atteindre cet objectif, le protocole de Kyoto compte 28 articles et 2 annexes qui doivent être respecté par chaque pays développé.

Les conséquences probables d'un réchauffement climatique généralisé seraient :

- La fonte partielle de la banquise arctique et des calottes glaciaires antarctique et du Groenland ; La lente montée du niveau des mers, en cas de fonte des glaces continentales :
- Fonte totale du Groenland : augmentation totale de 5m du niveau des mers.
- Fonte totale de l'Antarctique : augmentation finale de 50 m du niveau des

mers ; Inondation de régions côtières densément peuplées (delta du Niger, Bangladesh, Flandre, Bassin de Paris) ; Augmentation des précipitations en raison d'une plus forte évaporation, à certaines latitudes (de 35° à 70° de latitude Nord) ; Déplacement des principales zones de culture vers le nord, dans des régions aux sols plus pauvres (podzols, permafrosts, latérites) ; Transfert des zones arides, de 400 à 800 Km, dans des régions subtropicales peuplées densément ; Réduction des surfaces et remontée vers le nord de la zone climatique méditerranéenne ; Disparition de la toundra et extension des forêts jusqu'aux abords des côtes arctiques.

A partir de 1800, les industries ont commencé à se développer partout dans le monde. Le CO₂ qui était resté régulier jusqu'à cette époque commença à augmenter son taux progressivement (+32%). Pendant deux siècles, les hommes ont créé de nouvelles industries plus modernes et plus performantes mais en même temps le taux de CO₂ ne cessait d'augmenter et aujourd'hui à cause de cette négligence, le taux de CO₂ a atteint un summum ce qui pourrait provoquer de nombreux cataclysmes climatiques au cours de ce siècle.

La principale caractéristique du Protocole est qu'il dispose d'objectifs obligatoires sur les émissions de gaz à effet de serre pour les pays leaders sur le plan économique qui l'ont accepté. Ces objectifs vont de -8% à +10% par rapport aux émissions individuelles des pays en 1990 "en vue de réduire leurs émissions globales d'au moins 5% par rapport aux niveaux de 1990 dans la période d'engagements 2008 à 2012." Dans presque tous les cas – même pour ceux disposant de +10% par rapport aux niveaux de 1990- ces limitations proposent des réductions significatives dans les émissions actuellement projetées. Les futurs objectifs obligatoires sont prévus d'établir les "périodes d'engagements" de l'après 2012. Ceux-ci doivent être négociés longtemps à l'avance des périodes concernées.

Les engagements au titre du protocole varient d'une nation à l'autre.

L'objectif global de 5% pour les pays développés est à atteindre à travers des réductions (par rapport aux niveaux de 1990) de 8% dans l'Union européenne (EU[15]), la Suisse et la plupart des pays d'Europe Centrale et Orientale ; 6% au Canada ; 7% aux Etats-Unis (bien que ces derniers se soient depuis retirés du protocole) et, 6% en Hongrie, au Japon et en Pologne.

La Nouvelle Zélande, la Russie et l'Ukraine doivent stabiliser leurs émissions, tandis que la Norvège pourrait augmenter ses émissions d'1%. L'UE a effectué un arrangement interne en vue d'atteindre ses 8% de réductions en distribuant différents taux à ses Etats membres. Ces objectifs varient de 28% de réduction pour le Luxembourg et 21% pour le Danemark et l'Allemagne à 25% d'augmentation pour la Grèce et 27% pour le Portugal.

Pour compenser ces "objectifs contraignants", l'accord offre la **flexibilité aux pays sur les manières d'atteindre leurs objectifs**. Par exemple, ils peuvent partiellement compenser leurs émissions en augmentant les "puits"- les forêts qui absorbent du dioxyde de carbone de l'atmosphère. Ceci peut se réaliser sur leur propre territoire ou dans d'autres pays. Ils peuvent également financer des projets à l'étranger ayant pour but de réduire l'émission de gaz à effet de serre. Plusieurs mécanismes ont été mis en place à cet effet. (Voir les sections sur le "commerce d'émissions," le "mécanisme de développement propre," et l'"application conjointe.")

I.7. Le stockage de dioxyde de carbone

La technologie du captage et du stockage du CO₂ [12,13] n'est envisageable que pour les secteurs où le dioxyde de carbone est récupérable. En effet dans les secteurs comme ceux du transport, du bâtiment et de l'agriculture, les émissions des gaz sont diffuses et sont directement rejetées dans l'atmosphère. Par contre dans le domaine industriel et énergétique, les émissions peuvent faire l'objet d'une séquestration, tout en ne perdant pas de vue que lors de la combustion, il y a présence d'autres gaz indésirables autres que le CO₂, comme

le soufre, l'azote, la vapeur d'eau etc.... et il est donc nécessaire de les séparer préalablement pour retenir uniquement le CO₂. Donc ce sont les seuls domaines où la technologie de séquestration et de stockage pourrait s'appliquer. Il existe à ce jour trois types de réservoirs :

§ **Les aquifères salins** : ce sont les nappes phréatiques contenant de l'eau saumâtre et donc pas des ressources d'eau utilisables. C'est le type de réservoir qui offre le plus grand potentiel en volume. On pourrait stocker jusqu'à 10000 milliards de tonnes d'équivalent CO₂ soit 500% des émissions actuelles jusque 2050. Leur localisation à proximité des sites d'émission est un atout intéressant. Cependant, l'étanchéité de ces aquifères doit faire l'objet d'étude à long terme.

§ **Les gisements épuisés de gaz et de pétrole** : l'espace en volume qu'offrent ces sites ne sont pas suffisant pour y stocker l'intégralité du dioxyde de carbone (930 milliards de tonnes estimées). Bien que leur étanchéité naturelle soit prouvée, leur répartition géographique n'est pas idéale car ils sont trop éloignés des sites d'émissions et les infrastructures pour y conduire les gaz seraient trop onéreux. Mais cet inconvénient économique pourrait faire l'objet de réflexion quand on sait qu'on pourrait récupérer du gaz et du pétrole par injection sous pression du dioxyde de carbone.

§ **Les veines de charbon non exploitées** : Le CO₂ a une plus grande affinité avec le charbon qu'avec le méthane y étant présent naturellement (grisou). Le méthane étant un gaz énergétique, on peut le valoriser. Cependant, les veines de charbon ne sont pas très perméables, ce qui rendrait difficile l'extraction du méthane et leur volume est largement insuffisant pour stocker de grande quantité de dioxyde de carbone (40 milliards de tonnes). Le meilleur moyen pour stocker le dioxyde de carbone, serait de le faire réagir avec le magnésium ou le calcium présent naturellement dans les fonds géologiques pour en faire des roches minéralogiques insolubles et donc très stables.[12]

Pour réduire ses émissions dans l'atmosphère, **la technologie de captage et de**

stockage géologique du CO₂ est en plein développement. Elle consiste :

- **à capter le CO₂** au niveau des sources d'émissions industrielles,
- **pour le stocker**, à l'abri de l'atmosphère, dans les couches géologiques profondes. Il s'agit en fait de remettre dans le sous-sol, sous forme de CO₂, une partie du carbone qu'on y a extrait sous forme d'hydrocarbures ou de charbon

I.8.Emission de dioxyde de carbone :

Cette technologie permettrait de diminuer les émissions de dioxyde de carbone de 61%, c'est le chiffre que représentent actuellement les secteurs de l'énergie et de l'industrie dans le monde. Mais tout le monde n'est pas prêt à investir autant d'argent dans cette technologie en sachant que les coûts de vente seront plus élevés et qu'il y aura une concurrence direct avec les pays n'entrant pas dans le protocole de Kyoto. C'est pourquoi ce sont les politiques qui doivent organiser et investir dans ce système pour qu'il soit viable et pour promouvoir le développement de cette technologie. Mais en Europe, depuis janvier 2008, la commission Européenne a déclaré que le CO₂ enfouit sera considéré comme non émis. Cette démarche permet ainsi de valoriser ce projet dans les quotas d'émissions. Un moyen d'encourager les entreprises dans la démarche est de donner une valeur à la quantité de CO₂ non émise,

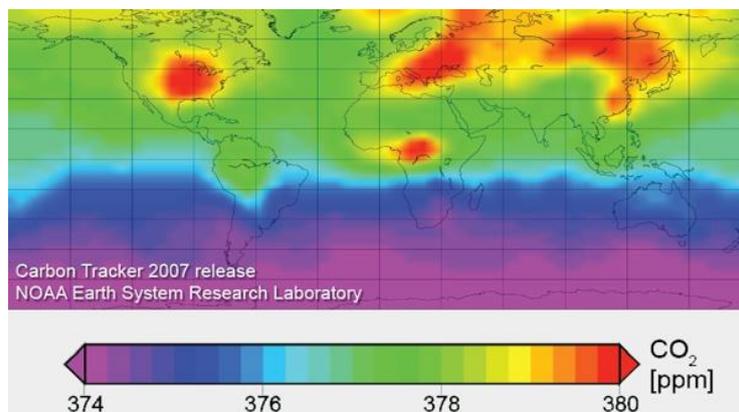


Figure I. 5. Émission de dioxyde de carbone dans l'atmosphère en 2007.

[\(http://www.esrl.noaa.gov/\)](http://www.esrl.noaa.gov/)

CHAPITRE II :

Niveaux d'énergie des

vibration-rotation

molécules théoriques

Dans ce chapitre, nous allons rappeler l'essentiel de la démarche du traitement quantique des molécules, permettant en fin de compte de déterminer les niveaux d'énergie de vibration – rotation.

II.1 : Les molécules diatomiques :

Une molécule diatomique n'a qu'un seul degré de liberté de vibration. C'est pour cette raison que le traitement quantique d'une molécule diatomique [14, 15, 16,17] constitue une étape importante vers la généralisation à des molécules polyatomiques. Considérons, à ce titre, une molécule diatomique $A - B$ ayant un mouvement de rotation et de vibration dans le référentiel du laboratoire (xyz). Le mouvement des deux noyaux atomiques peut faire l'objet d'une séparation, le mouvement du centre de masse d'une part et un mouvement interne décrit par le vecteur exprimant la position relative des deux noyaux

$$\vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B \quad (\text{II.1})$$

\vec{r}_A et \vec{r}_B sont respectivement les vecteurs positions des deux noyaux.

Pour ce qui est de la position du centre de masse, elle est par définition, décrite par le vecteur

$$\vec{R} = \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B}{m_A + m_B} \quad (\text{II.2})$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$T = \frac{1}{2} m_A \dot{\vec{r}}_A^2 + \frac{1}{2} \mu |\dot{\vec{r}}|^2 \quad (\text{II.3})$$

Et en inversant les expressions (II.1) et (II.2), nous obtenons T en fonction de r et R. Un calcul simple donne :

$$T = \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}^2 + \frac{1}{2} \mu |\dot{\vec{r}}|^2 \quad (\text{II.4})$$

avec $M = m_A + m_B$, la masse totale du système

et $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, sa masse réduite

Une fois les vitesses \vec{r} et \vec{R} exprimées en fonctions des impulsions, nous obtenons l'hamiltonien classique

$$\begin{aligned} H &= \frac{P_A^2}{2m_A} + \frac{P_B^2}{2m_B} + V(r) \\ &= \frac{P_R^2}{2M} + \frac{P_r^2}{2\mu} + V(r) \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

En quantifiant, et en ignorant le mouvement du centre de masse, nous obtenons l'équation de Schrödinger décrivant la vibration– rotation d'une molécule diatomique

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(r) \psi = E \psi \quad (\text{II.6})$$

En passant aux coordonnées sphériques l'équation précédente s'écrit alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + V(r) \psi = E \psi \quad (\text{II.7})$$

En introduisant le carré du moment angulaire, \vec{L}^2 , l'équation précédente devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] + \frac{1}{2\mu r^2} \vec{L}^2 \psi + V(r) \psi = E \psi \quad (\text{II.8})$$

Une solution de cette équation différentielle peut être cherchée sous la forme

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \psi_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.9})$$

Les $\psi_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques, solutions de l'équation angulaire et $R(r)$ la partie radiale solution de l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + \left(\frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right) R = ER \quad (\text{II.10})$$

La somme des deux termes (entre parenthèses) joue le rôle d'un potentiel effectif V_{eff} , avec la substitution

$$V(r) = rR(r) \quad (\text{II.11})$$

Nous obtenons l'équation suivante pour la nouvelle fonction $V(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2V}{dr^2} + V_{eff}V = EV \quad (\text{II.12a})$$

$$V_{eff} = \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\mu r^2} + V(r) \quad (\text{II.12b})$$

En général, $V(r) = E_{el}(r) + V_{NN}$

$E_{el}(r)$ Est l'énergie électronique dépendant de la distance internucléaire et V_{NN} l'énergie d'interaction entre les noyaux.

Plusieurs formes empiriques ont été proposées pour modéliser $V(r)$, En particulier, celle qui consiste à présenter $V(r)$ sous forme d'un développement polynomial :

$$V(r) = V(r_e) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (\text{II.13})$$

L'intérêt d'une telle expression est d'intégrer de façon native l'existence d'une position d'équilibre correspondant à un minimum d'énergie

$$\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_e} = 0 \quad (\text{II.14})$$

En choisissant l'origine des énergies de façon à ce que $V(r_e)$ soit nulle, on obtient une expression simple :

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 + \frac{1}{2 \times 3} k_3 (r - r_e)^3 + \frac{1}{2 \times 3 \times 4} k_4 (r - r_e)^4 + \dots \quad (\text{II.15})$$

Si on ne retient que le terme quadratique, on reconnaît le potentiel d'un oscillateur harmonique, pour lequel, aussi bien l'énergie que les fonctions d'onde sont connues analytiquement.

$$\psi(x) = N_v H_v(\sqrt{\alpha} x) e^{(-\alpha x^2)/2} \quad (\text{II.16})$$

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots \dots \quad (\text{II.17})$$

Dans l'expression de $\psi(x)$, x représente la position relative par rapport à la position d'équilibre, N_v est un facteur de normalisation de la fonction d'onde, les H_v sont les polynômes d'Hermite et α est un paramètre défini par :

$$\alpha = \frac{\mu\omega}{\hbar}$$

D'autres formes de potentiel ont aussi été proposées, pour lesquelles il est possible de résoudre de façon exacte l'équation de Schrödinger, c'est le cas du potentiel de Morse

$$V(r) = D(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \quad (\text{II.18})$$

Qui permet d'obtenir une expression simple de l'énergie de vibration-rotation :

$$\begin{aligned} \frac{E}{hc} = & \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \\ & + B_e [J(J+1)] - D_e [J(J+1)]^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) [J(J+1)] \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

Sans trop de détails, $\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$ est un terme qui rend compte de l'anharmonicité du potentiel, $D_e [J(J+1)]^2$ représente la distorsion centrifuge et le dernier terme $\alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) [J(J+1)]$ rend compte de l'interaction entre la vibration et la rotation (rotateur non rigide).

Rappelons aussi que d'autres termes apparaissent, lors d'un traitement perturbatif, lorsqu'il est tenu compte des termes d'ordre supérieur dans le développement.

Ces termes peuvent avoir des effets négligeables, pour des faibles valeurs du nombre quantique de rotation ; mais dont il faut certainement tenir compte pour les hautes valeurs de J .

II.2. Les règles de sélection pour les molécules diatomiques et l'allure des spectres de vibration– rotation :

Les transitions entre niveaux rovibrationnels ne sont pas toutes permises ; les règles de sélection déterminent celles qui le sont. Ces règles sont primordiales pour prédire les spectres de vibration.

L'intensité d'une raie qui correspond bien évidemment à une transition entre deux niveaux d'énergie, est reliée au moment dipolaire de transition

$$\overrightarrow{M_{v',v''}} = \int \psi_{vib}^* \vec{\mu}(r) \psi_{vibr}'' d^3\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

ψ' est la fonction d'onde du niveau supérieur

ψ'' est la fonction d'onde du niveau inférieur

$\vec{\mu}(r)$ est le moment dipolaire

Si on développe le moment $\vec{\mu}(r)$ en polynôme au voisinage de la position d'équilibre

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}(r_e) + \left. \frac{d\vec{\mu}}{dr} \right|_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\vec{\mu}}{dr^2} \right|_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (\text{II.21})$$

Le moment de transition s'écrit :

$$\overline{M}_{v'v''} = \vec{\mu}_e \int \psi_{vib}^* (r - r_e) \psi_{vibr}'' d^3\vec{r} + \left. \frac{d\vec{\mu}}{dr} \right|_{r=r_e} \int \psi_{vib\tau-rot}^* (r - r_e) \psi_{vib-rot}'' d^3\vec{r} + \dots \quad (\text{II.22})$$

Le premier terme est nul à cause de l'orthogonalité des fonctions d'onde correspondant à des nombres quantiques de vibration différents. La contribution majeure à l'intensité vient essentiellement du second terme qui dépend donc de la dérivée première du moment dipolaire. L'intensité est finalement proportionnelle au module au carré de \vec{M} soit ;

$$I \propto |\vec{M}|^2 \propto \left. \frac{d\vec{\mu}}{dr} \right|_{r=r_e}^2 \quad (\text{II.23})$$

Si $I = 0$, cela signifie que la transition est tout simplement interdite.

Une des conséquences fondamentales du fait que l'intensité d'une raie de vibration soit proportionnelle au carré de la dérivée du moment dipolaire est l'absence de spectre de vibration pour les molécules homopolaires (X_2).

Toutefois, le spectre peut très bien contenir des transitions d'origine quadripolaire induites par le terme $\frac{1}{2} \frac{d^2\vec{\mu}}{dr^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)^2$, qui sont cependant extrêmement faibles, puisque le rapport des intensités d'une transition dipolaire et d'une transition quadripolaire est de l'ordre de 10^6 .

L'intensité d'une transition vibrationnelle dépend aussi du terme intégral $\int \psi_{vib}^* (r - r_e) \psi_{vib}'' d^3\vec{r}$, une revue simple sur les !!!!

II.3. Les niveaux d'énergie des molécules polyatomiques :

Les molécules diatomiques n'ont qu'un degré de liberté, pour ce qui est de la vibration. Nous allons voir comment se généralise la démarche précédente pour les molécules polyatomiques [18,19]. Dans une première étape, on examinera uniquement la rotation (c'est -à-dire que l'on suppose l'absence de

vibration), ensuite on passera aux vibrations de la molécule en faisant abstraction de la rotation ; Enfin, on verra comment traiter l'interaction entre la vibration et la rotation.

La multiplicité des degrés de liberté de vibrations d'une molécule polyatomique conduit à l'existence de plusieurs modes de vibration. Ces vibrations peuvent être décrites plus simplement, si on choisit un référentiel attaché au centre de masse de la molécule, avec un système d'axes, orienté selon la configuration d'équilibre des noyaux, de sorte que ce système d'axes tourne alors avec la molécule.

Les noyaux(en faisant abstraction des vibrations) sont alors au repos dans ce référentiel attaché au centre de masse de la molécule. Avec ce choix de référentiel se pose, bien sûr, le problème de l'écriture de l'Hamiltonien décrivant la molécule. On peut, en effet, faire le changement de coordonnées classiques et passer ensuite à la quantification en adoptant des hypothèses simplificatrices.

A cet effet, considérons une molécule polyatomique possédant N atomes, donc N noyaux, et soit

$$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \quad (\text{II.24})$$

Les coordonnées du $i - \text{ème}$ noyau dans le référentiel du centre de masse. Les coordonnées de ce même noyau dans le référentiel du laboratoire sont :

$$\vec{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i) \quad (\text{II.25})$$

Les coordonnées du centre de masse dans le référentiel du laboratoire sont notées :

$$\vec{R}_G = (X_G, Y_G, Z_G) \quad (\text{II.26})$$

Le passage d'un système de coordonnées à l'autre s'obtient simplement par :

$$\vec{R}_i = \vec{R}_G + \vec{r}_i \quad (\text{II.27})$$

Pour les vitesses, la relation s'obtient en utilisant les règles de passage du mouvement relatif.

$$\frac{d\vec{R}_i}{dt} = \vec{R}_G + \vec{r}_i + (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) \quad (\text{II.28})$$

$\vec{\omega} \equiv$ Vecteur exprimant le mouvement de rotation du référentiel associé au centre de masse par rapport au référentiel du laboratoire.

L'énergie cinétique totale de l'ensemble des noyaux de la molécule mesurée dans le repère du laboratoire est alors

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^n M_i (\vec{R}_G + \vec{r}_i + \vec{\omega} \wedge \vec{r}_i)^2 \quad (\text{II.29})$$

$M_i \equiv$ Masse du i - ème noyau

Si on développe l'expression de T , on obtient :

$$T = \frac{1}{2} \left[\dot{\vec{R}}_G^2 \sum M_i + \sum M_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) + \right] + \sum M_i v_i^2 + 2\vec{R}(\vec{\omega} \wedge \sum m_i \vec{r}_i) \\ + 2\vec{R}_G \sum M_i \vec{v}_i + 2 \sum M_i \vec{v}_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) \quad (\text{II.30})$$

Cette dernière expression se simplifie encore plus, si on rappelle que :

- La position du centre de masse dans le repère attaché à la molécule est

$$\vec{r}_G = \frac{\sum M_i \vec{r}_i}{M} = 0,$$

- M étant la masse totale du système
- La quantité de mouvement totale de tous les noyaux dans le référentiel du centre de masse est nulle
- Si les noyaux sont à leurs positions d'équilibre $\vec{r}_i = \vec{r}_i^0$, le moment angulaire total dans le repère de centre de masse est nulle.

L'énergie cinétique s'écrit alors :

$$T = \frac{1}{2} M \overline{R_G}^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i (\overline{\omega} \wedge \overline{r}_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i v_i^2 + \overline{\omega} \sum_i M_i (\overline{\Delta r}_i \wedge \overline{v}_i) \quad (\text{II.31})$$

La signification de chacun des termes dans l'expression de l'énergie cinétique est la suivante :

Le premier représente l'énergie de translation de la molécule, le second est lié à l'énergie de rotation, le troisième correspond aux positions relatives des noyaux, donc à la vibration et enfin le dernier terme représentant l'interaction de Coriolis entre la vibration et la rotation.

Il s'agit maintenant, de regarder de plus près, chacun des termes

a- Le terme représentant la rotation :

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i (\overline{\omega} \wedge \overline{r}_i)^2 \quad (\text{II.32})$$

Une fois développé, et en introduisant les composantes du tenseur d'inertie, l'énergie de rotation s'écrit :

$$T_{rot} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z) \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (\text{II.33})$$

Nous rappelons les composantes du tenseur d'inertie

$$I_{xx} = \sum M_i (y_i^2 + z_i^2), I_{xy} = - \sum M_i x_i y_i \quad (\text{II.34})$$

Le reste des composantes s'obtient de façon identique par permutation circulaire.

En orientant les axes de façon à ce que le tenseur d'inertie soit diagonal, l'énergie de rotation s'écrit :

$$T_{rot} = \frac{1}{2} (I_x \omega_x^2 + I_y \omega_y^2 + I_z \omega_z^2) \quad (\text{II.35})$$

En utilisant la relation entre la vitesse angulaire $\overline{\omega}$ et le moment angulaire \overline{L} :

$$\vec{L} = (I_x \omega_x, I_y \omega_y, I_z \omega_z) \quad (\text{II.36})$$

L'énergie de rotation s'écrit :

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \left(\frac{L_x^2}{I_x} + \frac{L_y^2}{I_y} + \frac{L_z^2}{I_z} \right) \quad (\text{II.37})$$

Cette dernière expression représente, bien sûr, l'énergie cinétique de rotation classique, en quantifiant, en utilisant les règles de quantification :

$$\vec{P} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}, \quad \vec{r} \rightarrow (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$$

Le moment angulaire s'écrit alors :

$$\vec{L} = -i\hbar \sum_{i=1}^3 (\vec{r}_i \square \vec{\nabla}) \quad (\text{II.38})$$

Pour des molécules ayant un axe de symétrie (dites toupies symétriques), aussi bien la projection L_z sur l'axe OZ du référentiel du laboratoire que la composant L_z sur l'axe de symétrie de la molécule, sont des constantes du mouvement au même titre que L^2

$$[\vec{L}^2, L_z] = [L^2, L_3] = 0 \quad (\text{II.39})$$

Cette situation nous amène à trouver une base de fonctions propres communes à ces trois opérateurs, que nous notons ψ_{JKM} avec les équations aux valeurs propres :

$$\vec{L}^2 \psi_{JKM} = \hbar^2 L(L+1) \psi_{JKM} \quad (\text{II.40})$$

$$L_z \psi_{JKM} = M\hbar \psi_{JKM} \quad (\text{II.41a})$$

$$L_3 \psi_{JKM} = k\hbar \psi_{JKM} \quad (\text{II.41b})$$

Dans le cas particulier d'une molécule dont les moments d'inertie sont tel que :

$$I_z = I_a < I_x = I_y = I_b = I_c \quad (\text{II.42})$$

On obtient une expression simple de l'énergie de rotation

$$E_{J,K} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{J(J+1)}{I_b} + K^2 \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_B} \right) \right] \quad (\text{II.43})$$

De même pour une molécule dont les moments d'inertie sont tel que :

$$I_z = I_c > I_x = I_A = I_y = I_B \quad (\text{II.44})$$

On obtient une expression similaire :

$$E_{J,K} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{J(J+1)}{I_b} + K^2 \left(\frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_B} \right) \right] \quad (\text{II.45})$$

En spectroscopie moléculaire, on a l'habitude de travailler avec «les termes moléculaires» qui sont liés aux énergies par : $F_{J,K} = E_{J,K}/hc$.

En introduisant les constantes de rotation

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_a} \quad , \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_b} \quad \text{et} \quad C = \frac{\hbar}{4\pi c I_c}$$

Les termes moléculaires s'écrivent pour les deux types de molécules sus mentionnées, respectivement :

$$F_{J,K} = BL(L+1) + (A-B)K^2 \quad (\text{II.46})$$

Et

$$F_{J,K} = BL(L+1) + (C-B)K^2 \quad (\text{II.47})$$

La démarche se complique, cependant, dans le cas général où les moments d'inertie sont différents ($I_x \neq I_y \neq I_z$).

B – Les vibrations des molécules polyatomiques :

Pour traiter les vibrations des noyaux dans une molécule polyatomique, il est préférable de repérer leurs positions par rapport à leurs positions d'équilibre

$$\Delta x_i = x_i - x_i^0 \quad (\text{II.48})$$

De même pour obtenir une expression simple de l'énergie cinétique de vibration, on introduit un changement de variables en pondérant avec la racine carrée de la masse, de la manière suivante :

$$a_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, a_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, a_3 = \sqrt{m_1} \Delta Z_1 \dots\dots$$

Si bien que l'énergie cinétique s'écrit tout simplement :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (\text{II.49})$$

pour ces nouvelles coordonnées, les positions d'équilibre correspondent à $a_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, 3N$). En général, la fonction représentant l'énergie potentielle, est une fonction qui n'est pas simple lorsqu'elle exprimée en terme de coordonnées cartésiennes. Faisons alors un développement en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre des noyaux.

$$V = V(a_i = 0) + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{q_i = 0} q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \dots \quad (\text{II.50})$$

En choisissant l'origine des énergies de façon à ce que $V(\mathbf{q}_i = \mathbf{0})$ et en tenant compte du fait que :

$\left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{\mathbf{q}_i = \mathbf{0}} = \mathbf{0}$, puisque à l'équilibre V présente un minimum ; l'énergie potentielle s'écrit donc :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad (\text{II.51})$$

On voit alors l'intérêt de ce choix de coordonnées généralisées, puisque le Lagrangien va prendre une forme assez simple

$$L = T - V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad (\text{II.52})$$

L'utilisation des équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) q_i - \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right) \dot{q}_i = 0 \quad i = 1, \dots, 3N \quad (\text{II.53})$$

Donne alors les équations du mouvement :

$$\ddot{q}_i + f_{ii} q_i + \sum_{j \neq i} f_{ij} q_j = 0 \quad i = 1, \dots, 3N \quad (\text{II.54})$$

C'est un ensemble de 3N équations différentielles couplées, pour lesquelles on cherche une solution sous la forme :

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) \quad (\text{II.55})$$

Une substitution dans le système précédent donne :

$$-\lambda A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) + \sum_j f_{ij} A_j \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) = 0 \quad (\text{II.56})$$

De sorte que :

$$-\lambda A_i + \sum_j f_{ij} A_j = 0 \quad (\text{II.57})$$

C'est un système homogène d'équations algébriques qui ne pourra admettre des solutions que si le déterminant :

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & & \dots \\ f_{3N,1} & \dots & & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} \quad (\text{II.58})$$

Est nul. On voit donc que le système a des mouvements oscillatoires dont les pulsations sont déterminées par les valeurs propres de la matrice formée par les constantes de force f_{ij} . Pour les molécules non linéaires six des valeurs propres sont nulles ; alors que pour les molécules linéaires cinq valeurs propres sont nulles.

A chacune des valeurs propres λ_i est associé un vecteur propre. L'ensemble de ces vecteurs propres vont former un nouveau système de

coordonnées appelées les coordonnées normales qui sont notées Q_i et qui sont reliées aux anciennes coordonnées par une transformation linéaire :

$$Q_\ell = \sum_j V_{\ell j} q_j \quad \text{Ou} \quad Q = Uq$$

U est une matrice orthogonale ($U^{-1} = U^t$), si bien que la transformation inverse est :

$$q = U^t Q \quad \text{(II.59)}$$

L'avantage de ces coordonnées normales Q_i est que les équations du mouvement (par rapport à Q_i) sont découplées, donc plus facile à résoudre. Les équations du mouvement sous forme matricielle par rapport à Q_i sont :

$$\begin{pmatrix} \ddot{Q}_1 \\ \ddot{Q}_2 \\ \vdots \\ \ddot{Q}_{3N} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \lambda_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \lambda_2 & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_{3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_N \end{pmatrix} = 0 \quad \text{(II.60)}$$

Des manipulations algébriques simples montrent que les expressions de l'énergie cinétique et potentielle s'écrivent simplement :

$$T = \frac{1}{2} \sum \dot{Q}_i^2 \quad \text{(II.61a)}$$

et

$$V = \frac{1}{2} \sum \lambda_i Q_i^2 \quad \text{(II.61b)}$$

Au regard de ces expressions, c'est comme si nous avons un système d'oscillateurs harmoniques découplés.

Avec ce nouveau jeu de coordonnées, la quantification est immédiate.

$$Q_i \rightarrow \hat{Q}_i$$

$$P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} \rightarrow \hat{P}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_i}$$

L'hamiltonien quantique s'en déduit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i \hat{Q}_i^2 \quad (\text{II.62})$$

C'est une somme d'opérateurs indépendants agissant sur des espaces d'états différents. Les fonctions d'onde sont alors

$$\psi = \psi_1(Q_1)\psi_2(Q_2) \dots \dots \psi_{3N-6}(Q_{3N-6}) \quad (\text{II.63})$$

Remarque : le nombre de coordonnées normales est de $3N - 5$ pour des molécules linéaires.

En ne perdant pas de vue que nous avons négligé les anharmonicités du potentiel, l'énergie de vibration de la molécule est :

$$E = \sum_i \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.64})$$

Les ω_i sont-les $\lambda_i^{1/2}$

La figure (II.1) montre les vibrations normales de quelques types de molécules

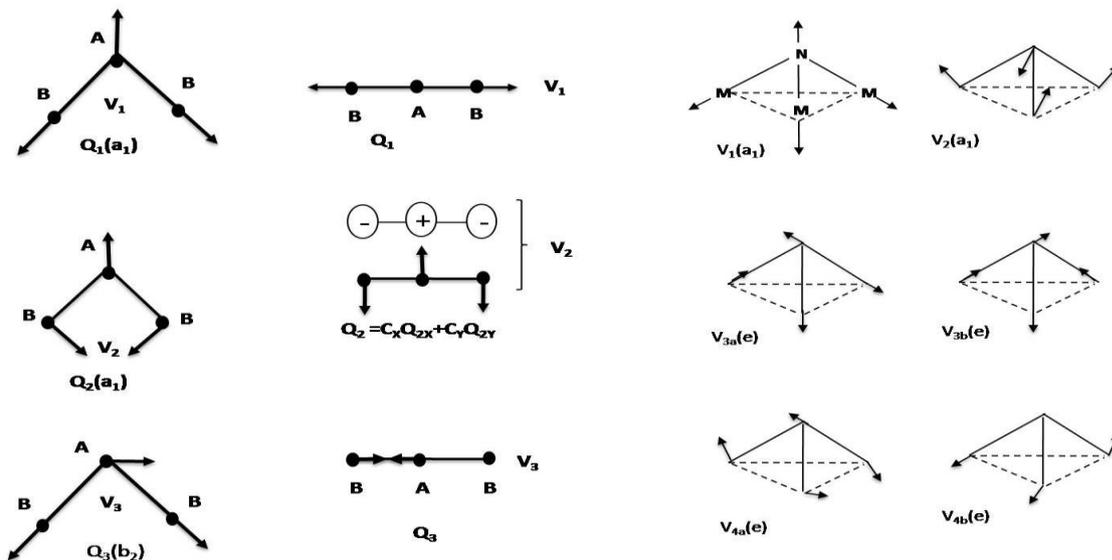
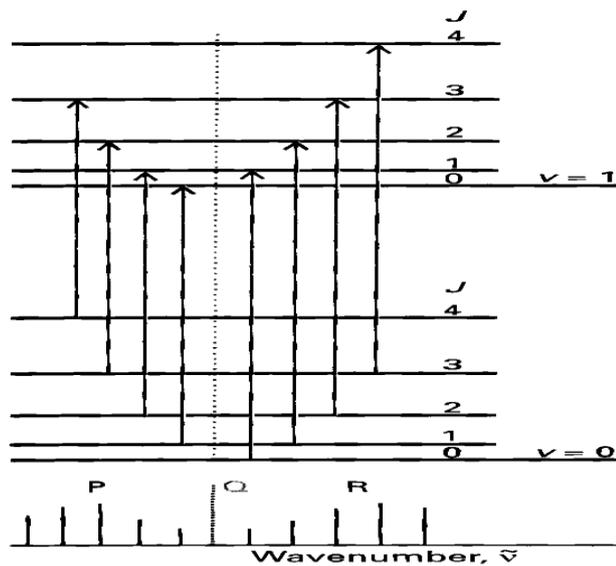


Figure (II.1) Les vibrations normales de quelques types de molécules

L'allure du diagramme énergétique pour les vibrations d'une molécule triatomique se présente alors comme suit :



Figure(II.2) : Les transitions permises montrant les trois branches P, Q et R.

L'approximation harmonique qui consiste à se satisfaire uniquement du terme quadratique ne se justifie que pour les très faibles oscillations q_i . Pour des amplitudes de vibration importantes, comme c'est le cas pour des molécules excitées vibrationnellement, il y a lieu de tenir compte des termes anharmoniques.

L'approche perturbative se révèle être une bonne voie pour déterminer avec une précision satisfaisante les corrections aux niveaux d'énergie. Le diagramme énergétique est alors affecté d'une certaine manière. Sans rentrer dans les détails, puisque nous allons revenir dans l'approche globale aux niveaux d'énergie de vibration-rotation, l'énergie s'écrit, lorsqu'on tient compte de l'anharmonicité

$$G(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}) = \sum_i \omega_i \left(v + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_j x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) + \dots \quad (\text{II.65})$$

Des termes d'ordre supérieurs

Les d_i renvoient au degré de dégénérescence, s'il y a lieu.

Venons en, maintenant, au couplage entre la vibration et la rotation.

Le couplage entre la vibration et la rotation se comprend aisément, puisque lors de la vibration les distances internucléaires changent, modifiant alors le moment d'inertie de la molécule. Pour une molécule diatomique, pour tenir compte de cet effet, nous avons introduit une constante de rotation effective B_v reliée à B_e par :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{II.66})$$

Sans faire de calculs complexes, on peut procéder par analogie et introduire des constantes de rotation, de distorsion centrifuge, qui sont reliées aux valeurs à l'équilibre par :

$$A_v = A_e - \sum_i \alpha_i^A \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{II.67a})$$

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i^B \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{II.67b})$$

$$C_v = C_e - \sum_i \alpha_i^C \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{II.67c})$$

Une différence majeure existe, cependant, entre les molécules diatomiques et polyatomiques. Alors que pour les molécules diatomiques le terme de Coriolis

est nul, puisque la vibration se produit de façon unidimensionnelle selon l'axe internucléaire ; Pour les molécules polyatomiques ayant plusieurs modes de vibration, la situation est beaucoup plus complexe, puisque, en plus de la modification des moments d'inertie, les forces de Coriolis induisent un couplage

entre les différentes vibrations normales pour les molécules tournantes. De même, dans le cas de vibrations dégénérées (c'est le cas de la vibration de pliage pour la molécule CO_2) nous avons un moment angulaire des vibration $\ell \hbar$ qui interagit avec le moment angulaire de rotation de la molécule.

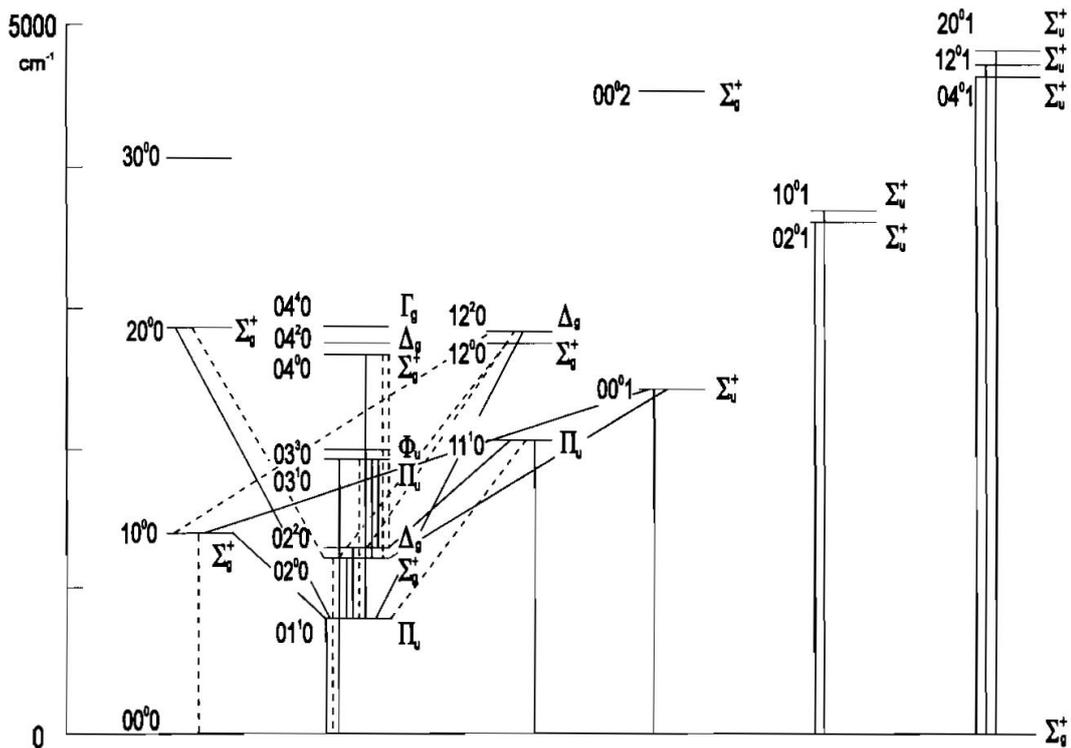


Figure. (II.3). Diagramme énergétique montrant l'influence de quelques interactions et la levée de dégénérescence [19].

Ces vibrations dégénérées méritent une attention particulière. Elles conduisent à l'éclatement des niveaux en doublets, sous l'effet de l'interaction avec la rotation.

Les vibrations qui sont dégénérées en l'absence de rotation peuvent se produire dans le plan yz ou zz , à supposer, que l'axe de rotation soit ox . La levée de dégénérescence est induite par deux effets :

- Le moment d'inertie moyen par rapport à l'axe de rotation est plus petit pour la première vibration que pour la seconde ce qui a comme conséquence, une énergie de rotation différente.
- Dans la première configuration, il y a un couplage avec la vibration correspondant à l'élongation antisymétrique, ce qui n'est pas le cas avec la seconde configuration puisque les déplacements des noyaux se sont le long de l'axe de rotation.

Toutefois, dans la majorité des cas, l'énergie associée à l'élongation antisymétrique est plus grande que celle de la vibration de pliage, les deux niveaux en interaction sont alors éloignés. Il en découle un couplage faible et un dédoublement petit.

Pour une molécule linéaire (c'est le cas de la molécule CO₂, qui nous intéresse), le moment angulaire vibrationnel est la seule contribution à la composante du moment angulaire total sur l'axe moléculaire. Le moment angulaire total n'est plus perpendiculaire à l'axe internucléaire.

L'énergie de rotation s'écrit dans ce cas :

$$E_{Rot} = B_v [J(J + 1) - \ell^2] \quad (\text{II.68})$$

En tenant compte de la distorsion centrifuge, cette énergie de rotation s'écrit :

$$E_{Rot} = B_v [J(J + 1) - \ell^2] - D_v [J(J + 1) - \ell^2]^2 \quad (\text{II.69})$$

Avec $J = |\ell|, |\ell| + 1, |\ell| + 2, \dots \dots \dots$

De ce fait, une molécule linéaire tournante ayant une vibration de pliage avec un moment angulaire vibrationnel $\ell\hbar$ ne peut avoir de niveaux rotationnels avec $J < |\ell|$. L'expression (II.69) de l'énergie rotationnelle montre une dépendance en ℓ^2 et par conséquent la direction de ℓ importe peu. Lorsqu'on tient compte du couplage de Coriolis l'expression de l'énergie rotationnelle est quelque peu modifiée et prends la forme :

$$E_{Rot} = B_v[J(J+1) - \ell^2] - D_v[J(J+1) - \ell^2]^2 \pm \frac{q_i}{4}(v_i + 1)J(J+1) \quad (\text{II.70})$$

Les q_i sont des paramètres qui traduisent l'intensité du couplage de Coriolis entre différents états vibrationnels.

Ils décroissent lorsque ℓ augmente, de sorte que le dédoublement ℓ des niveaux avec la même valeur $|\ell|$ est donné par

$$\Delta E = E^+ - E^- = (q_i/2)(v_i + 1)J(J+1) \quad (\text{II.71})$$

Il n'est réellement significatif que pour $|\ell|=1$ et négligeable pour $|\ell| > 1$.

En tenant compte de toutes les considérations précédentes, on peut écrire à ce stade une expression de l'énergie rovibrationnelle :

$$E = E_V(v_1, v_2, v_3) + E_{Rot}(J, \ell) \quad (\text{II.72})$$

Avec :

$$E_V(v_1, v_2, v_3) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i,k} x_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right)$$

$$E_{Rot}(J, \ell) = B_v(J(J+1) - \ell^2) - D_v[J(J+1) - \ell^2]^2 \pm \frac{q_v}{4}(v+1)J(J+1) \quad (\text{II.73})$$

Il faut noter, au passage, que ces expressions sont loin d'être exactes. Elles sont le résultat d'un calcul perturbatif tronqué à un certain ordre.

C'est une expression similaire que nous allons utiliser pour déterminer les valeurs des niveaux d'énergie à partir des spectres expérimentaux dans le chapitre

Ces modes nouveaux de vibrations s'appliquent aisément à la molécule CO_2

Comme pour toute molécule triatomique linéaire AB_2 de la manière suivante :

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{m}} \left(m_B^{1/2} q_1 + m_A^{1/2} q_2 + m_B^{1/2} q_3 \right) \quad (\text{II.74a})$$

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2) \quad (\text{II.74b})$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{2m}} \left(m_A^{1/2} q_1 + 2m_B^{1/2} q_2 + m_A^{1/2} q_3 \right) \quad (\text{II.74c})$$

Avec $m = m_A + 2m_B$, la masse totale de la molécule. Ces coordonnées et les déformations de pliage sont illustrées dans la figure

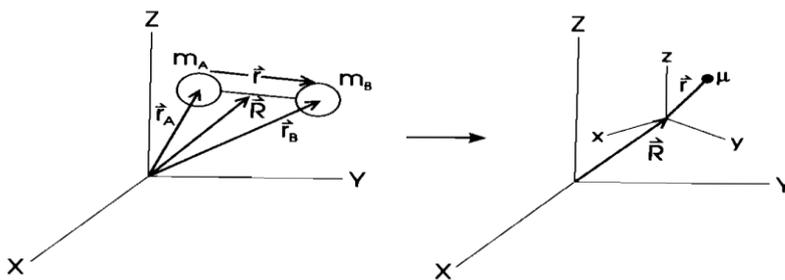


Figure. II.4.les coordonnée et les déformations de pliage

Notons au passage que la coordonnée Q_1 a une constante de force nulle et correspond à une translation globale de la molécule, Q_2 correspond, elle, à l'élongation symétrique et Q_3 à l'élongation antisymétrique. Pour le cas de Q_2 les 2 atomes B_2 (O_2 pour CO_2) se rapprochent ou s'éloignent simultanément de l'atome B (C pour CO_2) alors que pour Q_3 , lorsqu'un des atomes B se rapproche l'autre s'éloigne de A .

II.4.Les règles de sélection vibrationnelles pour les molécules polyatomiques :

Nous avons vu, que pour les molécules diatomiques, la règle de sélection (dans le cadre de l'approximation harmonique) est $\Delta v = \pm 1$. Cette règle de sélection se généralise à chacun des modes de vibration d'une molécule polyatomique. Déjà, qualitativement, on peut prévoir que les transitions dipolaires électriques

n'auront lieu que pour les modes de vibrations qui induisent une variation du moment dipolaire de la molécule. Lors d'un déplacement arbitraire au voisinage de la configuration d'équilibre, le moment dipolaire électrique s'écrit :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right) Q_i + \dots \dots \dots \quad (\text{II.75})$$

Il s'ensuit que le moment de transition pour l'excitation individuelle d'un seul mode est :

$$\begin{aligned} \langle 00v_2' | \vec{\mu} | 00v_i 00 \rangle \\ \approx \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right) \langle v_i' | Q_i | v_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.76})$$

On se retrouve effectivement pour ce mode de vibration avec la même règle de sélection que nous avons observé pour les molécules diatomiques, c'est-à-dire $v_i' = v_i \pm 1$. Pour les cas simples (genre CO_2), il est facile de préjuger si $\vec{\mu}$ varie lors d'un déplacement le long des coordonnées normales qui affecte plusieurs atomes simultanément. Le déplacement des atomes dans la molécule CO_2 selon la coordonnée normale Q_2 correspondant, comme il a été déjà évoqué, à l'élongation symétrique laisse le moment dipolaire inchangé de sorte que $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_2} \right) = 0$, Il en résulte que ce mode n'est pas couplé au champ électromagnétique, c'est-à-dire pas d'émission ou d'absorption de photons lorsque l'état quantique de vibration de la molécule change par le seul fait de ce mode de vibration. Pour ce qui est de l'élongation antisymétrique, on constate que la dissymétrie induite par ce mode de vibration est de nature à modifier le

dipôle $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_3} \right) \neq 0$, impliquant donc un couplage au champ électromagnétique et donc des possibilités d'absorption et d'émission lors des changements d'états quantiques. La théorie des groupes est un outil de premier choix pour déterminer les modes qui sont actifs dans l'infrarouge, une autre manière de dire qu'ils

sont couplés au champ électromagnétique par les mécanismes d'émission et d'absorption. En raison de l'importance capitale que revêt la théorie des groupes dans l'analyse des spectres rovibrationnels des molécules, nous allons lui consacrer le paragraphe suivant.

II.5. La symétrie des molécules :

Nous avons déjà mentionné que l'intensité de la raie d'un spectre est proportionnelle à $|\langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle|^2$; c'est le module au carré d'une intégrale, lorsqu'on fait correspondre à chacun des états ψ_f et ψ_i les fonctions d'ondes associées. La théorie des groupes, peut prévoir par de simples considérations de symétries, et à moindres coûts si cette intensité est nulle et par conséquent, décider de l'activité ou de la non activité d'une transition dans l'infrarouge.

II.5.1. Les opérations de symétrie :

Une opération de symétrie [20,21] est une opération qui laisse inchangé l'apparence d'une molécule. C'est par exemple, la rotation de n'importe quel angle d'une sphère autour d'un certain axe.

Pour une molécule donnée, le point de départ est l'identification de toutes les opérations de symétrie. A chaque opération de symétrie on associe un élément de symétrie. L'ensemble de ces éléments vont former un groupe au sens algébrique du terme. En général, les opérations de symétrie pour une molécule sont :

- L'identité : C'est l'opération qui n'affecte en rien la molécule. On note E, cette opération.
- Une rotation autour d'un axe de symétrie, d'angle $\frac{2\pi}{n}$, qui est notée C_n .

A titre d'exemple, pour le benzène, qui a une structure hexagonale, l'axe perpendiculaire au plan de l'hexagone et passant par son centre est un axe de

multiplicité $\frac{2\pi}{6}$, c'est-à-dire, que cette molécule admet une opération de symétrie C_6 .

- La réflexion, c'est l'opération de symétrie qui consisterait à voir la même molécule dans une opération miroir. Lorsque le principal axe de symétrie est inclus dans le plan miroir, cette opération est notée σ_v ; Si par contre le plan miroir est perpendiculaire à l'axe de symétrie, l'opération est notée σ_h .
- L'inversion i c'est l'opération de symétrie par rapport à un point, qui fait alors office de centre de symétrie de la molécule.
- Une rotation impropre de multiplicité n , c'est ce qu'on appelle aussi une opération de réflexion – rotation, en d'autres termes, une opération composite où l'on fait une rotation d'angle $\frac{2\pi}{n}$ autour d'un axe au terme de laquelle la configuration obtenue de la molécule n'est pas la même, mais une fois suivie de la réflexion on retrouve la configuration initiale de la molécule.

Pour classer une molécule par rapport à la symétrie, on commence par lister toutes les opérations de symétrie et on affecte à chaque opération, un intitulé conformément aux notations que nous avons invoqué. L'ensemble des opérations va alors indiquer le groupe de symétrie de la molécule. La désignation des groupes de symétrie des molécules est normalisée, à cet égard, il existe le système Schönflies pour désigner les groupes de symétrie des molécules individuelles. Le tableau suivant contient la désignation des groupes de symétrie des molécules dans ce système

Tableau .II.1 : La désignation des groupes de symétrie des molécules

| | | | | |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| C_i | C_s | | | |
| C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | C_6 |
| | C_{2v} | C_{3v} | C_{4v} | C_{6v} |
| | C_{2h} | C_{3h} | C_{4h} | C_{6h} |
| | D_2 | D_3 | D_4 | D_6 |
| | D_{2h} | D_{3h} | D_{4h} | D_{6h} |
| | D_{2d} | D_{3d} | S_4 | S_6 |
| | T_d | T_h | O | O_h |

Dans ce tableau, les éléments de symétrie sont :

- a- Les groupes C_1 , C_s et C_i consistent en l'identité seule pour le groupe C_1 , l'identité et la réflexion pour C_s , enfin l'identité et l'inversion pour C_i .
- b- Les groupes C_n contiennent l'identité et une rotation de multiplicité n .
- c- Les groupes C_{nv} contiennent, en plus des opérations des groupes C_n , n réflexions verticales. Un cas particulier, est le groupe $C_{\infty v}$, c'est le groupe de symétrie pour les molécules diatomiques hétéronucléaires.
- d- Les groupes C_{nh} contiennent, en plus des opérations des groupes C_n une réflexion horizontale.
- e- Les groupes D_n contiennent, en plus des opérations, C_n , n rotations de multiplicité 2 perpendiculaires aux axes de multiplicité n .
- f- Les groupes D_{nh} , en plus des éléments des groupes D_n , il y a aussi une réflexion horizontale. Un cas particulier important, est le groupe $D_{\infty h}$, qui constitue le groupe de symétrie pour les molécules diatomiques homopolaires et les molécules triatomiques linéaires AB_2 , c'est le cas du CO_2 .

g- Les groupes S_n , avec n pair, contiennent l'identité et une rotation impropre (rotation réflexion) de multiplicité n .

Nous n'allons pas nous attarder sur les 2 lignes qui restent dans le tableau.

Les groupes de symétrie que nous venons d'invoquer peuvent se représenter de différentes manières. Ce qu'on appelle la table des caractères du groupe constitue un outil pour représenter le groupe.

Comment va intervenir maintenant cette théorie des groupes pour prévoir les transitions permises? La réponse se trouve dans la règle suivante :

Pour qu'une transition fondamentale soit active dans l'infrarouge, un mode normal doit appartenir aux mêmes catégories de symétrie que les composantes du moment dipolaire électrique.

Considérons à ce titre une transition fondamentale où un seul est excité. Le moment de transition entre l'état fondamental et le premier état excité (pour le mode en question) est $\langle 1_i | \vec{\mu} | Q_i \rangle$.

Cet élément de matrice est nul, sauf si le produit direct des composantes de l'intégrand contient la représentation irréductible totalement symétrique du groupe ponctuel.

Pour le cas de la molécule CO_2 , appartenant comme on l'a déjà mentionné au groupe $D_{\infty h}$ et ayant quatre modes normaux de vibration, il est possible d'utiliser ce qui vient d'être dit pour prédire les transitions permises. Le diagramme précédent montre ces transitions.

CHAPITRE III :

Spectres

expérimentaux et

détermination des

niveaux d'énergie

Nous allons décrire dans ce chapitre, de quelle manière se fait l'acquisition des spectres de vibration-rotation et la détermination des niveaux d'énergie à partir de ces spectres. S'agissant, du premier point, c'est-à-dire l'acquisition des spectres, c'est par la spectroscopie par transformée de Fourier [22, 23, 24,25] que des spectres ont été enregistrés au Laboratoire de Photophysique Moléculaire par Guy Guelachvili et Nathalie Piqué. Pour la détermination des niveaux d'énergie des bandes de vibration-rotation présentes dans les spectres, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés linéaires.

III.1.Spectroscopie par transformée de Fourier :

La spectroscopie par transformée de Fourier est une méthode interférométrique. Pour obtenir des spectres, un interféromètre de Michelson est utilisé. Le schéma suivant montre le fonctionnement d'un interféromètre de Michelson

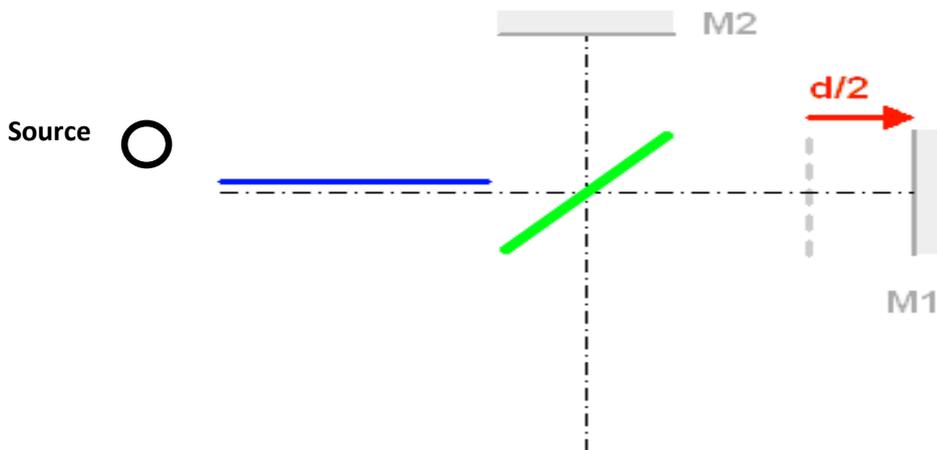


Figure III.1. : Le fonctionnement d'un interféromètre de Michelson

L'interféromètre est constitué d'une séparatrice et de deux miroirs M_1 et M_2 dont l'un est mobile. Le miroir mobile permet d'introduire une différence de marche entre les deux faisceaux, celui qui traverse directement la séparatrice et celui qui y est réfléchi. L'intensité émergente de l'interféromètre à deux ondes, éclairé par une source monochromatique s'écrit :

$$\phi(\delta) = \frac{1}{2} \phi_0 (1 + \cos 2\pi \sigma_0 \delta) \quad \text{(III.1)}$$

Où δ est la différence de marche entre les deux ondes et σ_0 est le nombre d'onde de l'onde incidente monochromatique.

Pour une source polychromatique, l'intensité est alors l'intégrale sur toute l'étendue spectrale.

$$\phi(\delta) = \int_0^{+\infty} S(\sigma)(1 + \cos 2\pi\sigma\delta) d\sigma \quad (\text{III.2})$$

que l'on peut écrire :

$$\phi(\delta) = \frac{1}{2}\phi(0) + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} S(\sigma) e^{i2\pi\sigma\delta} d\sigma \quad (\text{III.3})$$

$\phi(0)$ étant l'intensité à différence de marche nulle, c'est-à-dire lorsque les miroirs sont à égales distances de la séparatrice. On constate alors que

$$I(\delta) = 2\phi(\delta) - \phi(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi\sigma\delta} S(\sigma) d\sigma \quad (\text{III.4})$$

est la transformée de Fourier de la distribution spectrale $S(\sigma)$ de la source.

$$S(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} I(d) e^{i2\pi\sigma d} dd \quad (\text{III.5})$$

ce qui signifie concrètement qu'en enregistrant la fonction $I(\delta)$, qu'on désigne sous le nom d'interférogramme, puis en prenant la transformée de Fourier, nous obtenons le spectre associé à la source. Il est toutefois clair, que pour obtenir le spectre, il faut un balayage de la différence de marche en partant d'une différence de marche nulle jusqu'à une certaine valeur δ_{max} . Ce balayage est réalisé en déplaçant le miroir mobile sur une certaine distance.

L'acquisition du spectre ne se fait pas en temps réel. Ce n'est qu'après l'enregistrement de l'interférogramme qu'intervient le calcul de la transformée de Fourier, permettant ainsi d'obtenir le spectre.

Dans les premiers débuts de la spectroscopie de Fourier, avant l'avènement de la transformée de Fourier rapide et de calculateurs puissants ; le passage obligé par un calcul numérique de la transformée de Fourier constituait un véritable handicap. Des heures de calcul étaient nécessaires pour remonter au spectre; En effet la complexité de l'algorithme de calcul direct de

la transformée de Fourier est en n^2 (n étant le nombre de points de l'interferogramme).

Aujourd'hui, en plus du gain considérable en puissance de calcul et avec l'avènement de l'algorithme de calcul rapide de la transformée de Fourier[26,27], qui a réduit la complexité initiale de l'algorithme à $n \log n$, au lieu de n^2 , des spectres de quelques centaines de milliers de points sont obtenus en quelques dizaines de secondes.

Le travail avec la spectroscopie par transformée de Fourier, induit un certain nombre de limitations [28] que nous allons, à présent, résumer.

a- Symétrie et phase :

Au vue de l'intégrale qui donne le spectre à partir de l'interférogramme, on remarque que les interferogrammes théoriques sont symétriques par rapport à la différence de marche nulle ($\delta = 0$) ; De sorte qu'on peut limiter le balayage à une portion positive comprise entre zéro et, en théorie, l'infini. Dans la pratique la différence de marche maximale est limitée à une valeur finie $\delta_{M_{max}}$ qui tronque alors l'interferogramme (ce qui correspond, dans l'espace de Fourier, à une multiplication de l'interferogramme par une fonction porte rectangulaire dont la transformée de Fourier est la fonction d'appareil $A(\sigma)$ du spectromètre.

$$A(\sigma) = \frac{\sin 2\pi\sigma\delta_M}{2\pi\sigma\delta_M} \quad (\text{III.6})$$

Cette fonction d'appareil a deux effets importants :

- Elle induit, après transformation de Fourier, des effets secondaires sur les spectres (pieds de raies ondulés)
- Elle limite la résolution de l'appareil.

Ces effets doivent être réduits au maximum, surtout dans les cas où la forme des raies est importante. De même lorsqu'il s'agit d'augmenter la résolution

du spectromètre. Parmi les artifices utilisés pour modérer les effets de la limitation de la différence de marche, il y a la technique de

-l'apodisation qui consiste à multiplier l'interferogramme par une fonction (dite d'apodisation). Plusieurs fonctions sont utilisées, citons à cet égard, triangle, rectangle, Bessel, cosinus et Happ-Genzel.

b- L'Etendue du faisceau et la résolution :

L'étendue du faisceau représente un second effet affectant la résolution de l'appareil. Dans la pratique, c'est un compromis qu'il faut trouver entre la résolution et la luminosité. La spectrométrie par transformée de Fourier possède ce qu'on appelle l'avantage de Jacquinot ; Il correspond au fait, qu'à résolvances égales, les spectromètres interférentiels ont une luminosité supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des spectromètres classiques.

La relation entre la résolution effective et l'étendue du faisceau, en spectrométrie de Fourier est donnée par :

$$R_{eff} = (O.N)^2 R \quad \text{(III.7)}$$

Où $O.N$ représente l'ouverture numérique du faisceau incident qui est inférieure à 1 de sorte que la résolution effective est, en tout état de cause, inférieure à la résolution théorique R .

c- **L'échantillonnage :**

Bien que le spectre apparait comme une intégrale, dans la pratique on ne peut traiter numériquement un enregistrement. Il faut que le signal, dans notre cas, l'interferogramme, fasse l'objet d'un échantillonnage. C'est-à-dire, extraire du signal continu, un ensemble discret de valeurs représentatives. Lors de cet échantillonnage, il y a lieu de bien choisir la fréquence de discrétisation pour se prémunir contre la perte d'informations. Avec cette précaution, l'échantillonnage n'induit pas, en théorie, une détérioration de l'information. En effet, l'interferogramme, qui n'est rien d'autre que la transformée de Fourier

du spectre étudié, lequel est bien sûr fini et ne s'étend que sur l'intervalle spectral $\sigma_2 - \sigma_1$, soit parce que la source émet sur une étendue spectrale finie, soit parce que le détecteur et les différents composants optiques agissent sur des domaines bien définies. Un théorème fondamental de la théorie du signal, le théorème de Shannon, régissant l'échantillonnage, garantit que toutes les informations concernant une fonction dont les valeurs s'étendent sur un intervalle fini, d , sont contenues dans un nombre discret de valeurs de cette fonction, distantes de $s = \frac{1}{d}$. Ainsi, dans le cas d'un spectre, ayant une étendue spectrale $[\sigma_1, \sigma_2]$, il y a lieu d'échantillonner en choisissant des points, dont la distance les séparant, est au maximum $s = \frac{1}{(\sigma_2 - \sigma_1)}$. La transformée de Fourier théorique, se présentant, au départ, comme une intégrale est donc remplacée par une sommation discrète des n points, c'est-à-dire les n échantillons de l'interferogramme distants de h ; avec $h < s$. Mathématiquement, ceci revient à multiplier l'interferogramme par une distribution en peigne de Dirac, dont la transformée de Fourier est alors périodique avec un pas $\frac{1}{h}$. Ce qui signifie que le spectre se répète régulièrement. Le pas d'échantillonnage doit alors être choisi de façon à éviter la superposition des différents spectres.

III- 2-Spectres Expérimentaux :

Les spectres utilisés dans ce travail ont été enregistrés au Laboratoire de photophysique Moléculaire, Université Paris- sud, Orsay par Guy Guelachvili et Nathalie Picqué. Les conditions expérimentales lors de l'enregistrement de ces spectres sont répertoriées dans le tableau suivant :

Tableau III.1. Les conditions expérimentales lors de l'enregistrement de ces spectres

| Echantillon commercial (Air liquide Alphagez) (98.42 ± 0.3)%de $^{12}C^{16}O_2 > 100$ | | | | | | |
|---|----------------------|--|-----|--|--------------------------------------|-------------------|
| Rapport signal (bruit | | | | | | |
| $n^{\circ}Spectre$ | $dd_m(\max)$ (cm) | Résolution apodisée ($10^{-3}cm^{-1}$) | non | Pression deCO ₂ (hPa) | Longueur d'absorption (cm)±1cm | Température °K |
| 3558 | 54.95 | 9.7 | | 6.68 | 5618 | 294.15 |
| 3302 | 64.11 | 7.8 | | 21.09 | 4018 | 294.85 |
| 3303 | 64.11 | 7.8 | | 100.88 | 4018 | 294.85 |

Comme on peut le constater, la différence de marche maximale, est telle que la résolution obtenue ($9.7 \cdot 10^{-3}cm^{-1}$ et $7.8 \cdot 10^{-3}cm^{-1}$) permette d'avoir une très bonne qualité de spectre. Les trois spectres ont été enregistrés, pratiquement, à la même température mais à des pressions différentes. Initialement, ces spectres, étaient destinés à des mesures d'intensités absolues des raies et des largeurs collisionnelles. Nous, nous en sommes servis dans ce travail pour déterminer des constantes moléculaires qui permettent le calcul des niveaux d'énergie et la reproduction des positions des raies.

Les figures (III.1), (III.2) et (III.3) représentent des traces à basse résolution des spectres en question.

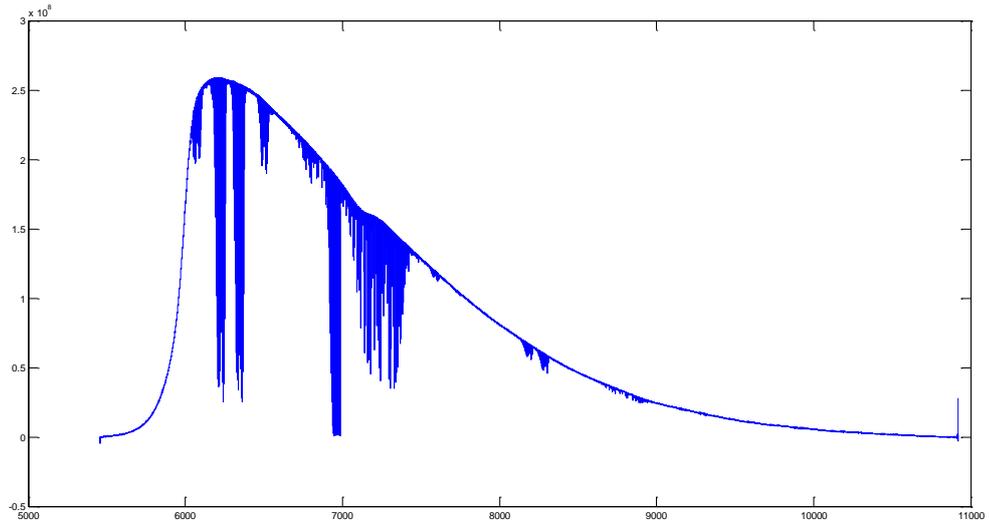


Figure III.1 : Tracé à basse résolution du spectre 3302

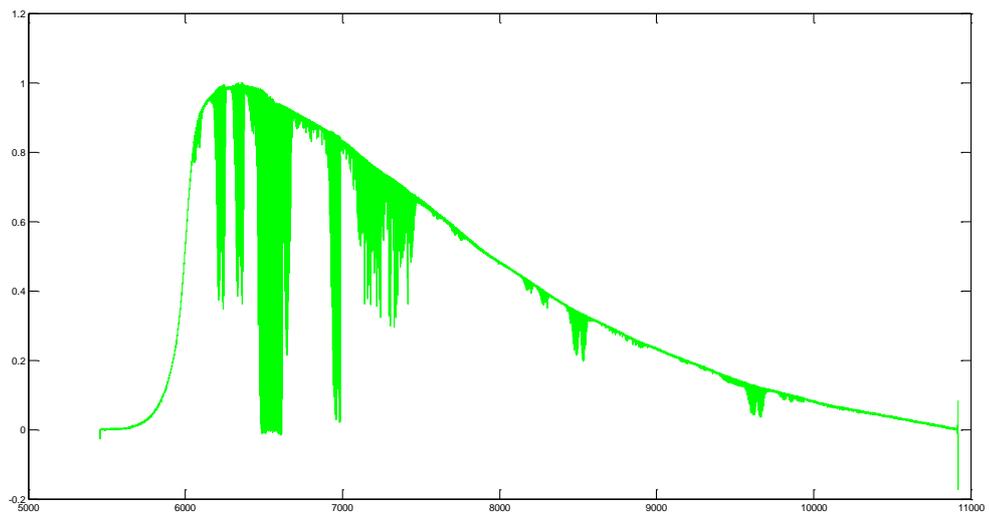


Figure III.2 : Tracé à basse résolution du spectre 3558

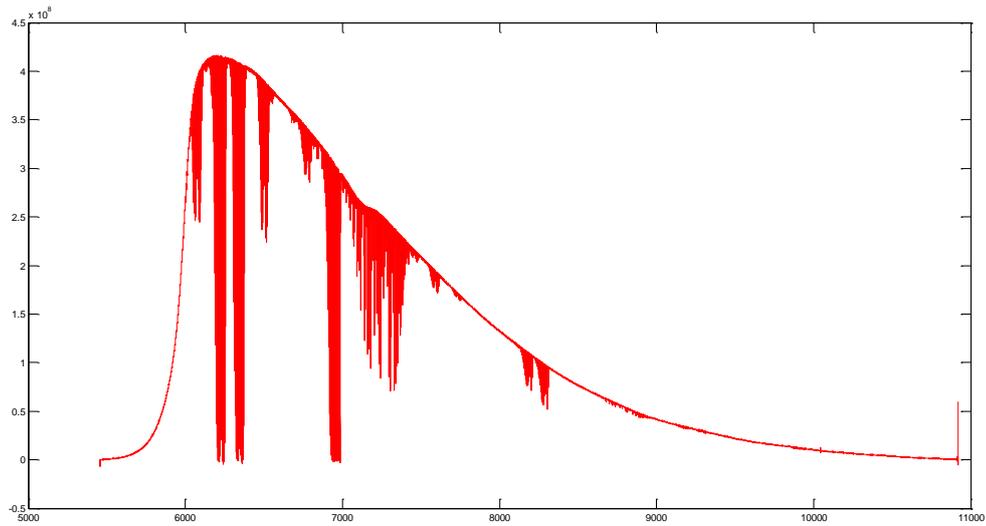


Figure III.3 : Tracé à basse résolution du spectre 3303

Les figures (III.4), (III.5) et (III.6) sont des extraits, des tracés à moyenne résolution de portions des spectres précédents .

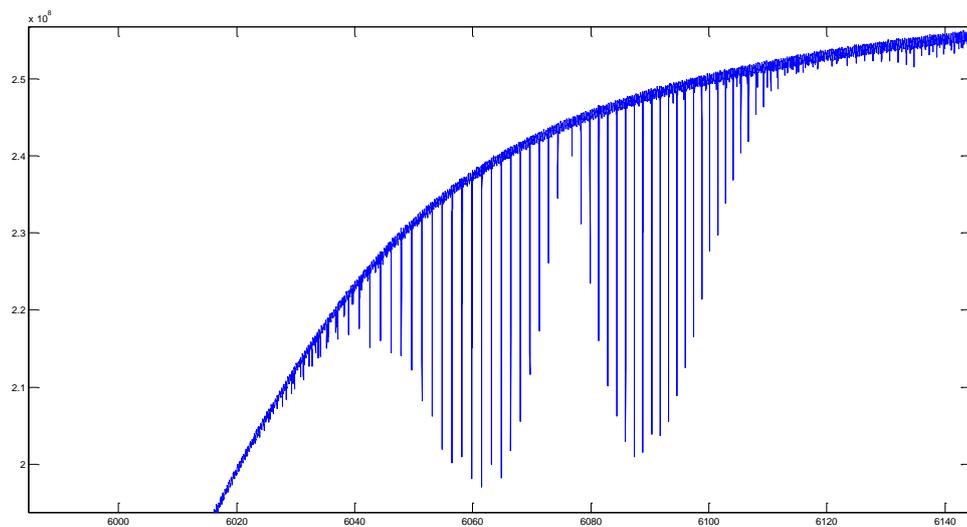


Figure III.4 : Tracé à résolution intermédiaire du spectre 3302

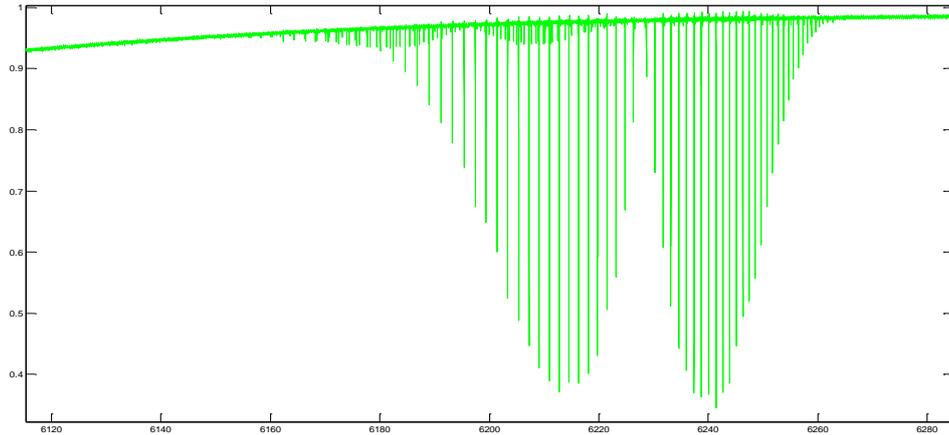


Figure III.5 : Tracé à résolution intermédiaire du spectre 3558

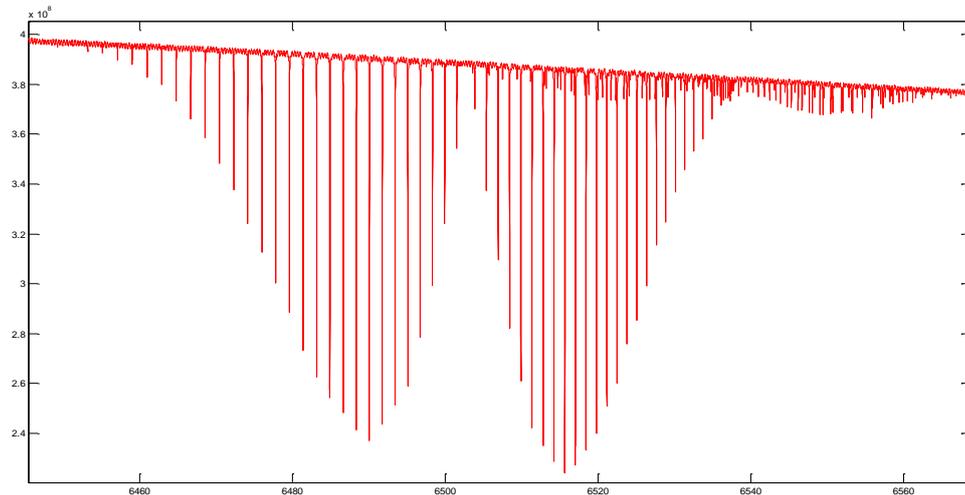


Figure III.6 : Tracé à résolution intermédiaire du spectre 3303

III-3-Identification des bandes de vibration-rotation présentes dans les 3 spectres :

Une première étape du travail a consisté à identifier toutes les bandes de vibration-rotation de CO₂ présentes dans les trois spectres. Cette première tâche s'est révélée simple, puisque les banques spectroscopiques HITRAN[29] et CDSD[30] contiennent les informations spectroscopiques sur CO₂ dans les domaines spectraux des trois spectres évoqués précédemment. Le tableau

suivant [III – 3] contient la liste des bandes de vibration-rotation que nous avons identifié comme étant présentes dans les trois spectres.

Tableaux.III.2 : Présente la liste des bandes de vibration-rotation pour les trois spectres.

| Bande | Centre de bande | Nombre de raies |
|---|-----------------|-----------------|
| 30011-00001 | 6503.079628 | 47 |
| 30012-00001 | 6347.850934 | 57 |
| 31112 ^e -01101 ^e | 7023.674409 | 25 |
| 31112 ^f -01101 ^f | 7023.674341 | 25 |
| 30013-00001 | 6227.916573 | 58 |
| 31113 ^e -01101 ^e | 6863.555911 | 29 |
| 31113 ^f -01101 ^f | 6863.555733 | 29 |
| 30014-00001 | 6075.979642 | 47 |
| 01131 ^e -01101 ^e | 7602.513816 | 40 |
| 031131 ^f -01101 ^f | 7602.513897 | 37 |

Nous avons, pour chacune des bandes, fait un ajustement par la méthode des moindres carrés linéaires [31] (voir annexe) et déterminer des constantes moléculaires qui reproduisent les positions des raies à la précision expérimentale prés. Ces bandes sont spectralement localisées comme suit :

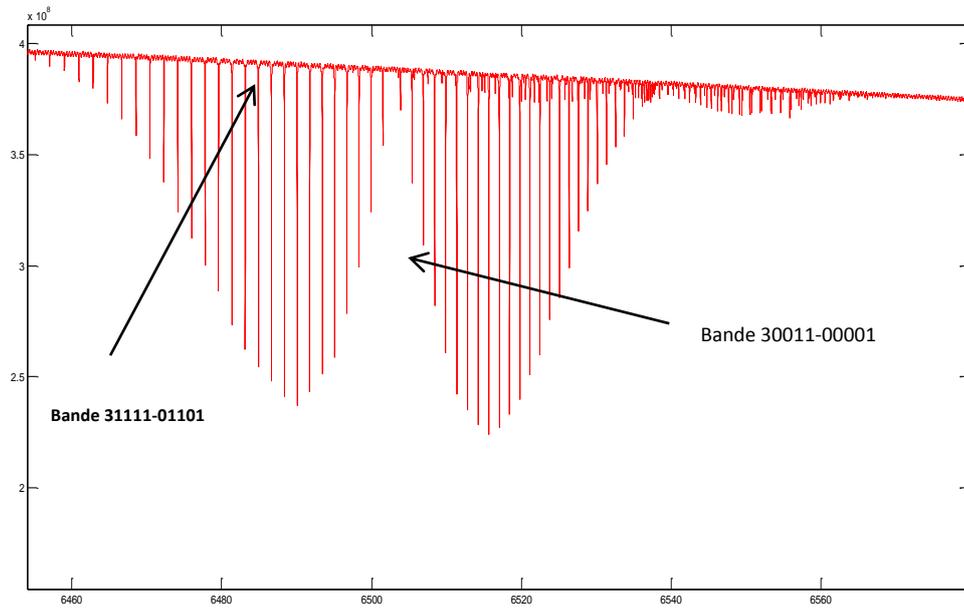
-La région autour de 1.6 μm :

Dans cette région, 4 bandes de vibration-rotation ont été identifiées ; Ils correspondent à la tétrade de Fermi $[3\gamma_1 + \gamma_3, 6\gamma_2^0 + \gamma_3]$. dans le domaine spectral 6000-6600 Cm^{-1} . La première centrée en $\sigma_0 = 6075.9 \text{Cm}^{-1}$ est la 30014 \leftarrow 00001, la seconde centrée en $\sigma_0 = 6227.9 \text{Cm}^{-1}$ et la 30013 \leftarrow 00001, la troisième centrée en 6347.8Cm^{-1} correspond à la 30012 \leftarrow 00001 et enfin la 30011 \leftarrow 00001 centrée en $\sigma_0 = 6503. \text{Cm}^{-1}$. nous avons représenté au la figure (III.8.9.10) ces quatre bandes et les bandes associées (31111 \leftarrow 01101 , 31113 \leftarrow 01101, 31112 \leftarrow 01101 et 31111 \leftarrow 01101).

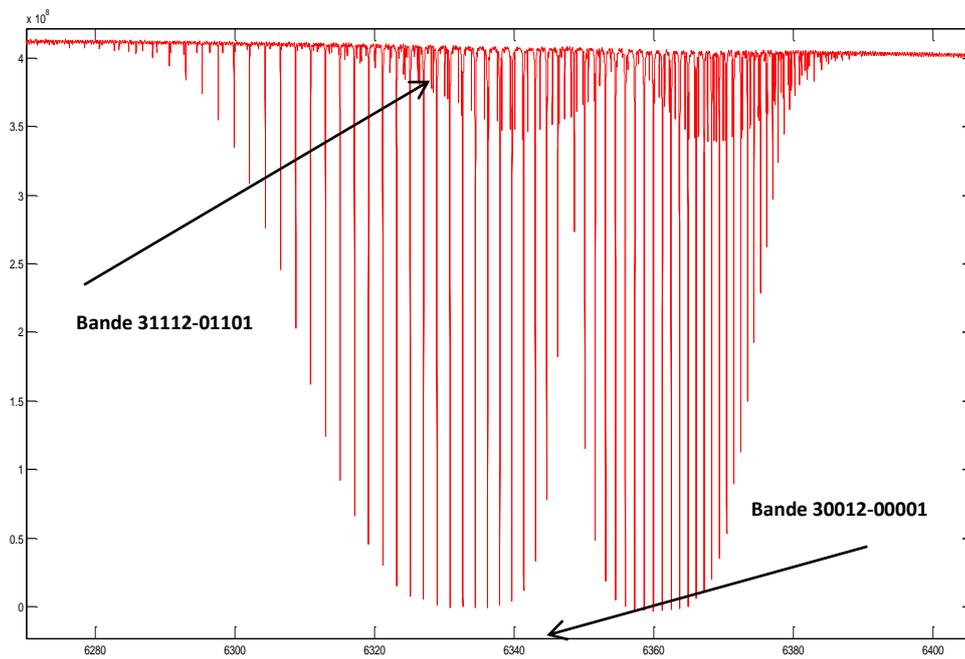
- La région autour de $1.4 \mu\text{m}$:

Le spectre dans la région de 7000Cm^{-1} est dominé par l'harmonique $3\gamma_3$. Il s'agit de la bande très intense 00031 \leftarrow 00001 Centrée en $\sigma_{\dot{\alpha}} = 6972.5 \text{Cm}^{-1}$ et la bande chaude accompagnatrice 01131 \leftarrow 01101 Centrée en $\gamma_{\dot{\alpha}} = 6935.1 \text{Cm}^{-1}$. Sur la figure (III. 11), nous avons représenté ces 2 bandes.

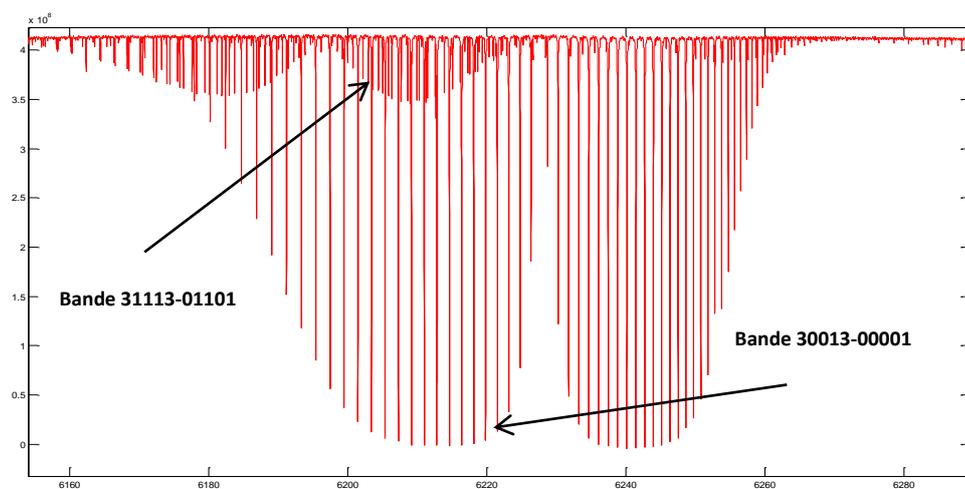
La figure(III.7) : Le bande(30011-00001) de vibration-rotation et les bande (31111-01101)chaudes



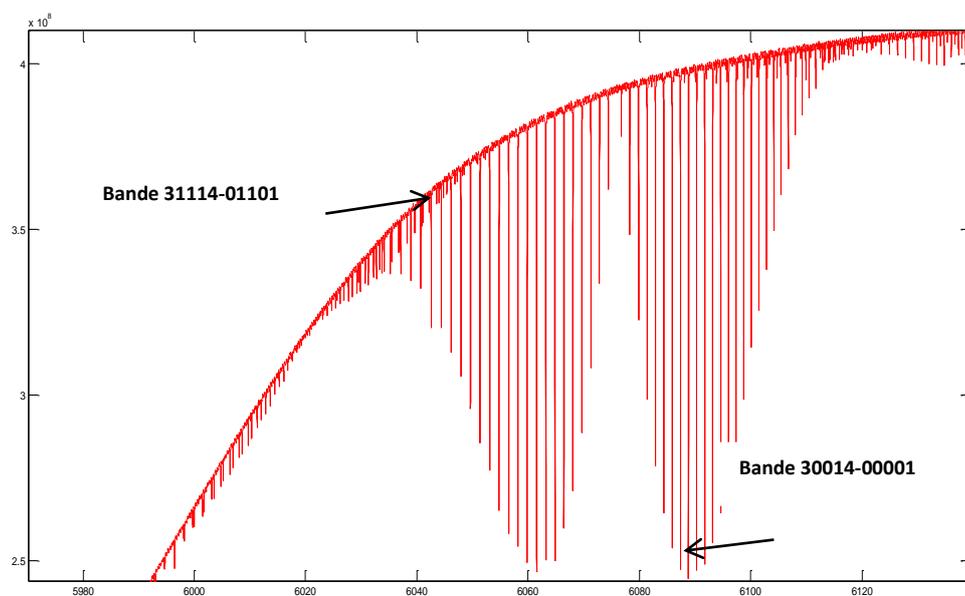
La figure(III.8) : Le bande(30012-00001) de vibration-rotation et les bande (31112-01101)chaudes



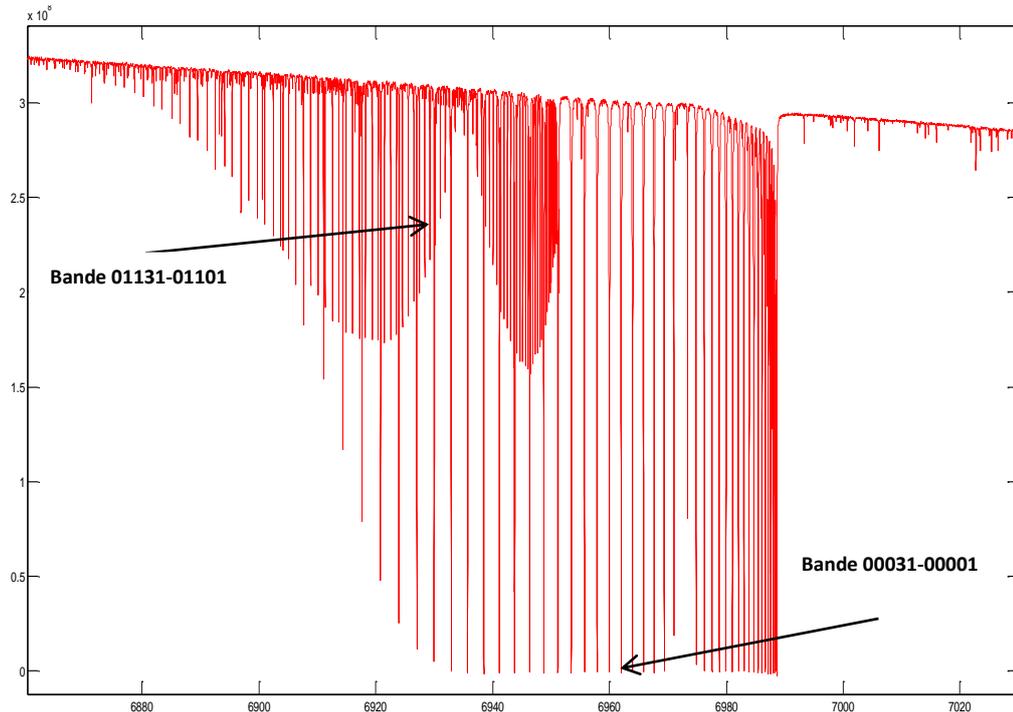
La figure(III.9) : La bande (30013-00001) de vibration-rotation et les bande (31113-01101) chaudes



La figure(III.10) : La bande (30014-00001) de vibration-rotation et les bande (31114-01101) chaudes



La figure(III.11) : La bande (00031-00001) de vibration-rotation et les bande (01131-01101)chaudes



L'ajustement des positions des raies dans les différentes bandes :

Nous avons réalisé l'ajustement bande par bande, des positions des raies des bandes évoquées précédemment. Au cours de cet ajustement, nous avons fixé les constantes moléculaires des niveaux 00001 et 01101 aux valeurs tirées de l'article de Chartes E. Miller et Linda Brown [32] .

Tableau.III.3. Les constantes moléculaires du niveau 00001 et 01101

| Niveau | Gv | Dv | Dv /10 ⁻⁶ | Hv/10 ⁻¹² |
|--------------------|------------|-------------|----------------------|----------------------|
| 0000 | 0.0000 | 0.390218949 | 0.1334088 | 0.01918 |
| 01101 ^e | 667.379826 | 0.390639109 | 0.135393 | 0.02967 |
| 01101f | 667.379826 | 0.391254698 | 0.1361606 | 0.0304 |

Les tableaux suivants donnent les résultats des calculs par moindres carrés.

Tableau III.4 : Les raies de bande 30011 - 00001

| Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée |
|--------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|-------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| P 46 e | 6462.84766 | 6462.847663 | -. 000003 | R 0 e | 6503.85547 | 6503.855581 | -. 000111 |
| P 44 e | 6464.75830 | 6464.758202 | .000098 | R 2e | 6505.39404 | 6505.394026 | . 000014 |
| P 42 e | 6466.65723 | 6466.657038 | .000192 | R 4e | 6506.91455 | 6506.914530 | . 000020 |
| P 40 e | 6468.54346 | 6468.543606 | -. 000146 | R 6e | 6508.41699 | 6508.417116 | -. 000126 |
| P 38 e | 6470.41748 | 6470.417374 | . 000106 | R 8e | 6509.90186 | 6509.901832 | . 000028 |
| P 36 e | 6472.27783 | 6472.277838 | -. 000008 | R 10e | 6511.36865 | 6511.368750 | -. 000100 |
| P 34 e | 6474.12451 | 6474.124523 | -. 000013 | R 12e | 6512.81787 | 6512.817962 | -. 000092 |
| P 32 e | 6475.95703 | 6475.956984 | . 000046 | R 14e | 6514.24951 | 6514.249586 | -. 000076 |
| P 30 e | 6477.77490 | 6477.774803 | . 000097 | R 16e | 6515.66357 | 6515.663760 | -. 000190 |
| P 28 e | 6479.57764 | 6479.577588 | . 000052 | R 18e | 6517.06055 | 6517.060648 | -. 000098 |
| P 26 e | 6481.36523 | 6481.364976 | . 000254 | R 20e | 6518.44043 | 6518.440438 | -. 000008 |
| P 24 e | 6483.13672 | 6483.136628 | . 000092 | R 22e | 6519.80322 | 6519.803341 | -. 000121 |
| P 22 e | 6484.89209 | 6484.892231 | -. 000141 | R 24e | 6521.14941 | 6521.149594 | -. 000184 |
| P 20 e | 6486.63135 | 6486.631498 | -. 000148 | R 26e | 6522.47949 | 6522.479458 | . 000032 |
| P 18 e | 6488.35400 | 6488.354167 | -. 000167 | R 28e | 6523.79346 | 6523.793221 | . 000239 |
| P 16 e | 6490.06006 | 6490.059997 | . 000063 | R 30e | 6525.09131 | 6525.091195 | . 000115 |
| P 14 e | 6491.74902 | 6491.748776 | . 000244 | R 32e | 6526.37354 | 6526.373721 | -. 000181 |
| P 12 e | 6493.42041 | 6493.420311 | . 000099 | R 34e | 6527.64111 | 6527.641165 | -. 000055 |
| P 10 e | 6495.07471 | 6495.074435 | . 000275 | R 36e | 6528.89404 | 6528.893922 | . 000118 |
| P 8 e | 6496.71094 | 6496.711003 | -. 000063 | R 38e | 6530.13232 | 6530.132415 | -. 000095 |
| P 6 e | 6498.33008 | 6498.329895 | . 000185 | R 40e | 6531.35693 | 6531.357097 | -.000167 |
| P 4 e | 6499.93115 | 6499.931010 | . 000140 | R 42e | 5632.56836 | 6532.568450 | -.000090 |
| P 2 e | 6501.51416 | 6501.514272 | -. 000112 | R 46e | 6534.95313 | 6534.953253 | -.000121 |
| | | | | R 48 ^e | 6536.12793 | 6536.127824 | .000106 |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est :=1.302E-04

Tableau III.5 : Les raies de bande 30012 – 00001

| Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée |
|------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| P 58 | 6290.65088 | 6290.650708 | . 000172 | R 0 | 6348.62402 | 6348.623844 | . 000176 |
| P 56 | 6292.99707 | 6292.997239 | -. 000169 | R 2 | 6350.14697 | 6350.147071 | -. 000101 |
| P 54 | 6295.32031 | 6295.320201 | . 000109 | R 6 | 6351.64014 | 6351.640169 | -. 000029 |
| P 52 | 6297.61914 | 6297.619117 | . 000023 | R 8 | 6353.10303 | 6353.103145 | -. 000115 |
| P 50 | 6299.89356 | 6299.893531 | . 000029 | R 10 | 6354.53613 | 6354.536015 | . 000115 |
| P 48 | 6302.14307 | 6302.143010 | . 000060 | R 11 | 6355.93897 | 6355.938812 | . 000158 |
| P 46 | 6304.36719 | 6304.367139 | -. 000051 | R 12 | 6357.31152 | 6357.311582 | -. 000062 |
| P 44 | 6306.56543 | 6306.565527 | -. 000097 | R 14 | 6358.65430 | 6358.654386 | -. 000086 |
| P 42 | 6308.73779 | 6308.737801 | . 000011 | R 16 | 6359.96729 | 6359.967298 | -. 000008 |
| P 40 | 6310.88379 | 6310.883609 | -. 000181 | R 18 | 6361.25049 | 6361.250405 | . 000085 |
| P 38 | 6313.00244 | 6313.002616 | . 000176 | R 20 | 6362.50391 | 6362.503811 | . 000099 |
| P 36 | 6315.09473 | 6315.094506 | . 000224 | R 22 | 6363.72754 | 6363.727634 | -. 000094 |
| P 34 | 6317.15918 | 6317.158982 | . 000198 | R 24 | 6364.92188 | 6364.922006 | -. 000126 |
| P 32 | 6319.19580 | 6319.195763 | . 000037 | R 26 | 6366.08691 | 6366.087075 | -. 000165 |
| P 30 | 6321.20459 | 6321.204586 | -. 000004 | R 28 | 6367.22315 | 6367.223005 | . 000145 |
| P 28 | 6323.18506 | 6323.185205 | -. 000145 | R 30 | 6368.33008 | 6368.329974 | . 000106 |
| P 26 | 6325.13721 | 6325.137388 | . 000178 | R 32 | 6369.40820 | 6369.408180 | . 000021 |
| P 24 | 6327.06104 | 6327.060921 | -. 000119 | R 34 | 6370.45801 | 6370.457833 | . 000117 |
| P 22 | 6328.95557 | 6328.955605 | . 000035 | R 36 | 6371.47900 | 6371.479163 | -. 000163 |
| P 20 | 6330.82129 | 6330.821255 | . 000035 | R 38 | 6372.47217 | 6372.472418 | -. 000248 |
| P 18 | 6332.65772 | 6332.657705 | -. 000015 | R 40 | 6373.43799 | 6373.437860 | . 000130 |
| P 16 | 6334.46484 | 6334.464798 | -. 000042 | R 42 | 6374.37549 | 6374.375775 | -. 000285 |
| P 14 | 6336.24219 | 6336.242396 | -. 000206 | R 44 | 6375.28662 | 6375.286463 | . 000157 |
| P 12 | 6337.99023 | 6337.990372 | -. 000142 | R 46 | 6376.17041 | 6376.170246 | . 000164 |
| P 10 | 6339.70850 | 6339.708617 | . 000117 | R 48 | 6377.02734 | 6377.027466 | -. 000126 |
| P 8 | 6341.39697 | 6341.397032 | -. 000062 | R 50 | 6377.85840 | 6377.858484 | -. 000084 |
| P 6 | 6343.05566 | 6343.055535 | . 000125 | R 52 | 6378.66357 | 6378.663683 | -. 000113 |
| P 4 | 6344.68408 | 6344.684054 | . 000026 | R 56 | 6380.19824 | 6380.198267 | -. 000027 |
| P 2 | 6346.28272 | 6346.282535 | . 000185 | | | | |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est :=1.294E-04

Tableau III.6 : Les raies de bande 31112e – 01101e

| Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée |
|--------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|--------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| P 39 e | 6320.12793 | 6320.125769 | .002161 | R 3e | 6359.34180 | 6359.341871 | -.000071 |
| P 37 e | 6322.26221 | 6322.260627 | .001583 | R 5 e | 6360.81885 | 6360.818790 | .000060 |
| P 31 e | 6328.48730 | 6328.486773 | .000527 | R 7 e | 6362.26465 | 6362.264544 | .000106 |
| P 29 e | 6330.50293 | 6330.502258 | .000672 | R 13 e | 6366.41504 | 6366.414803 | .000237 |
| P 27 e | 6332.48779 | 6332.487600 | .000190 | R 15 e | 6367.73584 | 6367.735914 | -.000074 |
| P 21 e | 6338.26172 | 6338.261723 | -.000003 | R 17 e | 6369.02588 | 6369.025899 | -.000019 |
| P 19 e | 6340.12549 | 6340.125477 | .000013 | R 19 e | 6370.28467 | 6370.284783 | -.000113 |
| P 17 e | 6341.95850 | 6341.958612 | -.000112 | R 25 e | 6373.87549 | 6373.875172 | .000318 |
| P 15 e | 6343.76123 | 6343.761048 | .000182 | R 27 e | 6375.01025 | 6375.010026 | .000224 |
| P 13 e | 6345.53272 | 6345.532716 | .000004 | R 33 e | 6378.23047 | 6378.229543 | .000927 |
| P 11 e | 6347.27344 | 6347.273548 | -.000108 | | | | |
| P 9 e | 6348.98340 | 6348.983486 | -.000086 | | | | |
| P 7 e | 6350.66260 | 6350.662476 | .000124 | | | | |
| P 5 e | 6352.31055 | 6352.310469 | .000081 | | | | |
| P 3 e | 6353.92725 | 6353.927424 | -.000174 | | | | |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est :=6.054E-04

Tableau III. 7 : Les raies de bande 3112f – 01101f

| Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée |
|--------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|-------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| P 40 f | 6320.18652 | 6320.182983 | . 003537 | R 6f | 6361.59619 | 6361.596357 | -.000167 |
| P 38 f | 6322.22022 | 6322.217372 | . 002848 | R 8f | 6363.05469 | 6363.054648 | . 000042 |
| P 36 f | 6324.23047 | 6324.228435 | . 002035 | R 10f | 6364.48779 | 6364.487817 | -.000027 |
| P 34 f | 6326.21728 | 6326.216014 | . 001266 | R 12f | 6365.89600 | 6365.895878 | . 000122 |
| P 32 f | 6328.18115 | 6328.179959 | . 001191 | R 16f | 6368.63672 | 6368.636754 | -.000034 |
| P 30 f | 6330.12061 | 6330.120129 | . 000481 | R 18f | 6369.96973 | 6369.969629 | . 000101 |
| P 28 f | 6332.03662 | 6332.036388 | . 000232 | R 24f | 6373.81885 | 6373.818508 | . 000342 |
| P 26 f | 6333.92871 | 6333.928607 | . 000103 | R 26f | 6375.05225 | 6375.051734 | . 000516 |
| P 24 f | 6335.79688 | 6335.796666 | . 000214 | R 28f | 6376.26074 | 6376.260203 | . 000537 |
| P 22 f | 6337.64063 | 6337.640451 | . 000179 | R 32f | 6378.60449 | 6378.603179 | . 001311 |
| P 20 f | 6339.45996 | 6339.459855 | . 000105 | | | | |
| P 12 f | 6346.49170 | 6346.491767 | -.000067 | | | | |
| P 10 f | 6348.18799 | 6348.187911 | . 000079 | | | | |
| P 8 f | 6349.85938 | 6349.859182 | . 000198 | | | | |
| P 6 f | 6351.50537 | 6351.505524 | -.000154 | | | | |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est :=1.108E-03

Tableau III.8 : Les raies de bande 30013- 00001

| Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé –calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-Calculée |
|------|--|----------------------------|-------------------|------|--|----------------------------|------------------|
| P 60 | 6168.35498 | 6168.355095 | -. 000115 | R 0 | 6228.68994 | 6228.689995 | -. 000055 |
| P 58 | 6170.77832 | 6170.778242 | . 000078 | R 2 | 6230.21582 | 6230.215776 | .000044 |
| P 56 | 6173.16943 | 6173.169398 | . 000032 | R 4 | 6231.71338 | 6231.713434 | -. 000054 |
| P 54 | 6175.52881 | 6175.528766 | . 000044 | R 6 | 6233.18311 | 6233.182911 | . 000199 |
| P 52 | 6177.85645 | 6177.856554 | -. 000104 | R 8 | 6234.62402 | 6234.624134 | -. 000114 |
| P 50 | 6180.15283 | 6180.152971 | -. 000141 | R 10 | 6236.03711 | 6236.037013 | .000097 |
| P 48 | 6182.41846 | 6182.418230 | . 000230 | R 12 | 6237.42139 | 6237.421449 | -. 000059 |
| P 46 | 6184.65234 | 6184.652544 | -. 000204 | R 14 | 6238.77734 | 6238.777324 | .000016 |
| P 44 | 6186.85596 | 6186.856124 | -. 000164 | R 16 | 6240.10449 | 6240.104510 | -. 000020 |
| P 42 | 6189.02930 | 6189.029182 | . 000118 | R 18 | 6241.40283 | 6241.402863 | -. 000033 |
| P 40 | 6191.17188 | 6191.171926 | -. 000046 | R 20 | 6242.67236 | 6242.672229 | . 000131 |
| P 38 | 6193.28467 | 6193.284558 | . 000112 | R 22 | 6243.91260 | 6243.912439 | . 000161 |
| P 36 | 6195.36719 | 6195.367279 | -. 000089 | R 24 | 6245.12305 | 6245.123313 | -. 000263 |
| P 34 | 6197.42041 | 6197.420280 | . 000130 | R 26 | 6246.30469 | 6246.304661 | . 000029 |
| P 32 | 6199.44385 | 6199.443748 | . 000102 | R 28 | 6247.45605 | 6247.456280 | -. 000230 |
| P 30 | 6201.43799 | 6201.437862 | . 000128 | R 30 | 6248.57813 | 6248.577959 | . 000171 |
| P 28 | 6203.40283 | 6203.402790 | . 000040 | R 32 | 6249.66943 | 6249.669478 | -. 000041 |
| P 26 | 6205.33887 | 6205.338665 | . 000175 | R 34 | 6250.73047 | 6250.730606 | -. 000136 |
| P 24 | 6207.24561 | 6207.245726 | -. 000116 | R 36 | 6251.76123 | 6251.761106 | . 000124 |
| P 22 | 6209.12402 | 6209.124022 | -. 000002 | R 38 | 6252.76074 | 6252.760734 | . 000006 |
| P 20 | 6210.97363 | 6210.973714 | -. 000084 | R 40 | 6253.72900 | 6253.729242 | -. 000242 |
| P 18 | 6212.79492 | 6212.794917 | . 000003 | R 42 | 6254.66650 | 6254.666372 | . 000128 |
| P 16 | 6214.58789 | 6214.587736 | . 000154 | R 44 | 6255.57178 | 6255.571868 | -. 000088 |
| P 14 | 6216.35205 | 6216.352262 | -. 000212 | R 46 | 6256.44531 | 6256.445467 | -. 000157 |
| P 12 | 6218.08838 | 6218.088574 | -. 000194 | R 48 | 6257.28711 | 6257.286905 | . 000205 |
| P 10 | 6219.79688 | 6219.796736 | . 000144 | R 50 | 6258.09619 | 6258.095920 | . 000270 |
| P 8 | 6221.47656 | 6221.476799 | -. 000239 | R 52 | 6258.87207 | 6258.872248 | -. 000178 |
| P 6 | 6223.12891 | 6223.128800 | . 000110 | R 54 | 6259.61572 | 6259.615628 | . 000092 |
| P 4 | 6224.75293 | 6224.752759 | . 000171 | | | | |
| P 2 | 6226.34863 | 6226.348686 | -. 000056 | | | | |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est :=1.379E-0

Tableau III.9 : Les raies de bande 31113e- 01101e

| Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé –calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-Calculée |
|--------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------|-------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| P 41e | 6158.07666 | | | R 3 e | 6199.22656 | 6199.226816 | -. 000256 |
| P 39e | 6160.22363 | 6160.223601 | . 000029 | R 5 e | 6200.70752 | 6200.707510 | . 000010 |
| P 35e | 6164.42822 | 6164.428203 | . 000017 | R 7 e | 6202.15820 | 6202.158388 | -. 000188 |
| P 33e | 6166.48584 | 6166.486041 | -. 000201 | R 9 e | 6203.57959 | 6203.579425 | . 000165 |
| P 31e | 6168.51416 | 6168.514306 | -. 000146 | R 11e | 6204.97070 | 6204.970594 | . 000106 |
| P 29 e | 6170.51318 | 6170.513036 | . 000144 | R 13e | 6206.33203 | 6206.331866 | . 000164 |
| P 27 e | 6172.48242 | 6172.482254 | . 000166 | R 15e | 6207.66309 | 6207.663213 | -. 000123 |
| P 23 e | 6176.33203 | 6176.332208 | -. 000178 | R 19e | 6210.23584 | 6210.236000 | -. 000160 |
| P 21 e | 6178.21289 | 6178.212949 | -. 000059 | R 21e | 6211.47754 | 6211.477365 | . 000175 |
| P 19 e | 6180.06397 | 6180.064189 | - .000219 | R 25e | 6213.86963 | 6213.869815 | -. 000185 |
| P 15 e | 6183.67822 | 6183.678118 | . 000102 | R 27e | 6215.02100 | 6215.020791 | . 000209 |
| P 13 e | 6185.44092 | 6185.440769 | . 000151 | R 29e | 6216.14160 | 6216.141517 | . 000083 |
| P 11 e | 6187.17383 | 6187.173849 | -. 000019 | R 31e | 6217.23193 | 6217.231915 | . 000015 |
| P 9 e | 6188.87744 | 6188.877334 | . 000106 | R 33e | 6218.29199 | 6218.291897 | . 000093 |
| P 7 e | 6190.55127 | 6190.551199 | . 000071 | R 35e | 6219.32129 | 6219.321362 | -. 000072 |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est :=1.415E-04

Tableau III.10 : Les raies de bande 31113 f – 01101f

| Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée |
|-------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|-------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| P 40f | 6160.32031 | 6160.320335 | -. 000025 | R 2f | 6198.48828 | 6198.488381 | -. 000101 |
| P 38f | 6162.33691 | 6162.336911 | -. 000001 | R 4 | 6200.00098 | 6200.000781 | . 000199 |
| P 36f | 6164.32959 | 6164.329529 | . 000061 | R 8f | 6202.95508 | 6202.955210 | -. 000130 |
| P 34f | 6166.29834 | 6166.298297 | . 000043 | R 10f | 6204.39746 | 6204.397148 | . 000312 |
| P 32f | 6168.24316 | 6168.243310 | -. 000150 | R 12f | 6205.81543 | 6205.815499 | -. 000069 |
| P 30f | 6170.16455 | 6170.164653 | -. 000103 | R 16f | 6208.58106 | 6208.581197 | -. 000137 |
| P 28f | 6172.06250 | 6172.062403 | . 000097 | R 18f | 6209.92822 | 6209.928407 | -. 000187 |
| P 26f | 6173.93652 | 6173.936623 | -. 000103 | R 20f | 6211.25195 | 6211.251756 | . 000194 |
| P 24f | 6175.78760 | 6175.787370 | . 000230 | R 22f | 6212.55127 | 6212.551159 | . 000111 |
| P 22f | 6177.61475 | 6177.614693 | . 000057 | R 26f | 6215.07764 | 6215.077749 | -. 000109 |
| P 20f | 6179.41846 | 6179.418632 | -. 000172 | R 30f | 6217.50732 | 6217.507341 | -. 000021 |
| P 18f | 6181.19922 | 6181.199219 | . 000001 | R 32f | 6218.68555 | 6218.685462 | . 000088 |
| P 16f | 6182.95654 | 6182.956481 | . 000059 | | | | |
| P 10f | 6188.08838 | 6188.088473 | -. 000093 | | | | |
| P 8f | 6189.75244 | 6189.752563 | -. 000123 | | | | |
| P 6f | 6191.39356 | 6191.393364 | . 000196 | | | | |
| P 4f | 6193.01074 | 6193.010865 | -. 000125 | | | | |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est :=1.338E-04

Tableau III.11 : Les raies de bande 30014 -00001

| Raie | Position -observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position- calculée | Observé -calculée |
|------|---|-------------------------------|------------------|------|---|--------------------------|-------------------|
| P 48 | 6035.22900 | 6035.229075 | - . 000075 | R 0 | 6076.75732 | 6076.757453 | - .000133 |
| P 46 | 6037.08691 | 6037.086972 | - . 000062 | R 2 | 6078.30518 | 6078.305173 | .000007 |
| P 44 | 6038.92773 | 6038.927850 | - . 000120 | R 4 | 6079.84229 | 6079.842303 | - .000013 |
| P 42 | 6040.75244 | 6040.752234 | . 000206 | R 6 | 6081.36865 | 6081.368746 | - .000096 |
| P 38 | 6044.35352 | 6044.353539 | - . 000019 | R 8 | 6082.88428 | 6082.884380 | - .000100 |
| P 36 | 6046.13135 | 6046.131432 | - . 000082 | R 10 | 6084.38916 | 6084.389050 | .000110 |
| P 34 | 6047.89502 | 6047.894771 | . 000249 | R 12 | 6085.88428 | 6085.882573 | - . 000253 |
| P 32 | 6049.64404 | 6049.643995 | . 000045 | R 14 | 6087.36475 | 6087.364734 | . 000016 |
| P 30 | 6051.37940 | 6051.379524 | - . 000124 | R 16 | 6088.83545 | 6088.835293 | . 000157 |
| P 28 | 6053.10156 | 6053.101755 | - . 000195 | R 18 | 6090.29395 | 6090.293979 | - . 000029 |
| P 26 | 6054.81104 | 6054.811063 | - . 000023 | R 20 | 6091.74072 | 6091.740493 | .000227 |
| P 24 | 6056.50781 | 6056.507798 | . 000012 | R 22 | 6093.17432 | 6093.174511 | - . 000191 |
| P 22 | 6058.19238 | 6058.192287 | . 000093 | R 24 | 6094.59570 | 6094.595681 | .000019 |
| P 20 | 6059.86475 | 6059.864829 | - . 000079 | R 26 | 6096.00342 | 6096.003625 | - . 000205 |
| P 18 | 6061.52588 | 6061.525700 | .000180 | R 28 | 6097.39795 | 6097.397942 | . 000008 |
| P 16 | 6063.17529 | 6063.175146 | .000144 | R 30 | 6098.77832 | 6098.778206 | .000114 |
| P 14 | 6064.81348 | 6064.813386 | .000094 | R 32 | 6100.14404 | 6100.143969 | .000071 |
| P 12 | 6066.44043 | 6066.440611 | - . 000181 | R 34 | 6101.49463 | 6101.494759 | - . 000129 |
| P 10 | 6068.05713 | 6068.056983 | - . 000147 | R 36 | 6102.83008 | 6102.830086 | - . 000006 |
| P 8 | 6069.66260 | 6069.662634 | - . 000034 | R 38 | 6104.14941 | 6104.149441 | - . 000031 |
| P 6 | 6071.25781 | 6071.257668 | - . 000142 | R 40 | 6105.45215 | 6105.452293 | - . 000143 |
| P 4 | 6072.84229 | 6072.842157 | - . 000133 | R 42 | 6106.73828 | 6106.738098 | . 000182 |
| P 2 | 6074.41602 | 6074.416144 | - . 000124 | R 44 | 6108.00635 | 6108.006296 | . 000054 |
| | | | | R 46 | 6109.25635 | 6109.256312 | . 000031 |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est :=1.255E-04

Tableau III. 12 : Les raies de bande 01131e – 01101e

| Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée |
|--------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|--------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| P 47 e | 6878.72852 | 6878.728476 | . 000044 | R 1 e | 6936.64160 | 6936.641731 | -. 000131 |
| P 45 e | 6881.94531 | 6881.945514 | -. 000204 | R 3 e | 6938.07617 | 6938.076367 | -. 000197 |
| P 43 e | 6885.09033 | 6885.090180 | . 000150 | R 5 e | 6939.43799 | 6939.437873 | . 000117 |
| P 41 e | 6888.16260 | 6888.162445 | . 000155 | R 7 e | 6940.72607 | 6940.726225 | -. 000155 |
| P 39 e | 6891.16211 | 6891.162276 | -. 000166 | R 9 e | 6941.94141 | 6941.941399 | . 000011 |
| P 37 e | 6894.08984 | 6894.089642 | . 000198 | R 11 e | 6943.08350 | 6943.083375 | . 000125 |
| P 35 e | 6896.94434 | 6896.944510 | -. 000170 | R 13 e | 6944.15234 | 6944.152130 | . 000210 |
| P 33 e | 6899.72705 | 6899.726846 | . 000204 | R 15 e | 6945.14746 | 6945.147643 | -. 000183 |
| P 31 e | 6902.43652 | 6902.436617 | -. 000097 | R 17 e | 6946.06982 | 6946.069894 | -. 000074 |
| P 29 e | 6905.07373 | 6905.073789 | -. 000059 | R 19 e | 6946.91895 | 6946.918865 | . 000085 |
| P 27 e | 6907.63818 | 6907.638327 | -. 000147 | R 21 e | 6947.69434 | 6947.694535 | -. 000195 |
| P 25 e | 6910.13037 | 6910.130198 | . 000172 | R 23 e | 6948.39697 | 6948.396886 | . 000084 |
| P 23 e | 6912.54932 | 6912.549369 | -. 000049 | R 25 e | 6949.02588 | 6949.025899 | -. 000019 |
| P 21 e | 6914.89600 | 6914.895805 | . 000195 | R 27 e | 6949.58154 | 6949.581557 | -. 000017 |
| P 19 e | 6917.16943 | 6917.169473 | -. 000043 | R 29 e | 6950.06397 | 6950.063841 | . 000129 |
| P 17 e | 6919.37012 | 6919.370340 | -. 000220 | R 31 e | 6950.47266 | 6950.472735 | -. 000075 |
| P 15 e | 6921.49854 | 6921.498375 | . 000165 | R 33 e | 6950.80811 | 6950.808219 | -. 000109 |
| P 13 e | 6923.55371 | 6923.553545 | . 000165 | | | | |
| P 11 e | 6925.53565 | 6925.535819 | -. 000169 | | | | |
| P 9 e | 6927.44531 | 6927.445167 | . 000143 | | | | |
| P 7 e | 6929.28174 | 6929.281559 | . 000181 | | | | |
| P 5 e | 6931.04492 | 6931.044966 | -. 000046 | | | | |
| P 3 e | 6932.73535 | 6932.735359 | -. 000009 | | | | |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est :=1.414E-04

Tableau III.13 : Les raies de bande 01131f – 01101f

| Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée | Raie | Position observée (cm ⁻¹) | Bande position calculée | Observé-calculée |
|--------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|-------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| P 46 f | 6880.18457 | 6880.184464 | . 000106 | R 4f | 6938.77100 | 6938.770967 | . 000033 |
| P 44 f | 6883.37647 | 6883.376664 | -. 000194 | R 6f | 6940.09717 | 6940.097032 | . 000138 |
| P 42 f | 6886.49609 | 6886.496121 | -. 000031 | R 8f | 6941.34961 | 6941.349521 | . 000089 |
| P 40 f | 6889.54297 | 6889.542794 | . 000176 | R 10f | 6942.52832 | 6942.528412 | -. 000092 |
| P 38 f | 6892.51660 | 6892.516642 | -. 000042 | R 12f | 6943.63379 | 6943.633683 | . 000107 |
| P 36 f | 6895.41748 | 6895.417625 | -. 000145 | R 14f | 6944.66553 | 6944.665311 | . 000219 |
| P 34 f | 6898.24561 | 6898.245703 | -. 000093 | R 16f | 6945.62305 | 6945.623276 | -. 000226 |
| P 32 f | 6901.00098 | 6901.000839 | . 000141 | R 18f | 6946.50732 | 6946.507558 | -. 000238 |
| P 30 f | 6903.68311 | 6903.682994 | . 000116 | R 20f | 6947.31836 | 6947.318137 | . 000223 |
| P 28 f | 6906.29199 | 6906.292132 | -. 000142 | R 22f | 6948.05518 | 6948.054996 | . 000184 |
| P 26 f | 6908.82813 | 6908.828214 | -. 000084 | R 26f | 6949.30762 | 6949.307478 | . 000142 |
| P 24 f | 6911.29102 | 6911.291207 | -. 000187 | R 28f | 6949.82324 | 6949.823068 | . 000172 |
| P 22 f | 6913.68115 | 6913.681075 | . 000075 | R 30f | 6950.26465 | 6950.264870 | -. 000220 |
| P 20 f | 6915.99756 | 6915.997783 | -. 000223 | R 32f | 6950.63281 | 6950.632869 | -. 000059 |
| P 18 f | 6918.24121 | 6918.241299 | -. 000089 | R 34f | 6950.92725 | 6950.927050 | . 000200 |
| P 16 f | 6920.41162 | 6920.411588 | . 000032 | | | | |
| P 14 f | 6922.50879 | 6922.508620 | . 000170 | | | | |
| P 12 f | 6924.53223 | 6924.532362 | -. 000132 | | | | |
| P 10 f | 6926.48291 | 6926.482784 | . 000126 | | | | |
| P 8 f | 6928.35986 | 6928.359856 | . 000004 | | | | |
| P 6 f | 6930.16357 | 6930.163549 | . 000021 | | | | |
| P 4 f | 6931.89356 | 6931.893834 | -. 000274 | | | | |

Pour ce fit l'écart quadratique moyen est : =1.506E-04

Le tableau suivant .III.14. Résume les constantes moléculaires obtenues par ajustement.

| Niveau d'énergie | Bandes ajustées | Constantes moléculaires | | |
|--------------------|--|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| | | | Valeur | Ecart-type |
| 30011 | 30011-00001 | | | |
| | | G _V | 6503.079628 | 4.32.10 ⁻⁵ |
| | | B _V | 0.3879764728 | 2.09.10 ⁻⁷ |
| | | D _V | 7.485563355.10 ⁻⁸ | 2.30.10 ⁻¹⁰ |
| | | H _V | 1.097300000.10 ⁻¹² | 8.41.10 ⁻¹³ |
| | | L _V | 0.000 | Fixée |
| 30012 | 30012-00001 | G _V | 6347.85093 | 3.92.10 ⁻⁵ |
| | | B _V | 0.3864549744 | 1..37.10 ⁻⁷ |
| | | D _V | 9.815061537.10 ⁻⁸ | 1.10.10 ⁻¹⁰ |
| | | L _V | 5.580222213.10 ⁻¹³ | 2.33.10 ⁻¹⁴ |
| 31112 ^e | 31112 ^e -01101 ^e | G _V | 7023.674409 | 2.94.10 ⁻⁴ |
| | | B _V | 0.38674984 | 2.37.10 ⁻⁶ |
| | | D _V | 1.201817407.10 ⁻⁷ | 4.27.10 ⁻⁹ |
| | | L _V | 9.658725285.10 ⁻¹⁴ | 20.07.10 ⁻¹⁵ |
| 31112 ^f | 31112 ^f -01101 ^f | G _V | 7023.674341 | 6.74.10 ⁻⁴ |
| | | B _V | 0.3881190764 | 4.47.10 ⁻⁶ |
| | | D _V | 1.173987142.10 ⁻⁷ | 7.53.10 ⁻⁹ |
| | | H _V | 8.396939068.10 ⁻¹⁵ | 3.26.10 ⁻¹² |
| | | L _V | 0.00 | Fixée |
| 30013 | 30013-00001 | G _V | 6227.916573 | 4.12.10 ⁻⁵ |
| | | B _V | 0.3867113838 | 1.38.10 ⁻⁷ |
| | | D _V | 1.718787617.10 ⁻⁷ | 1.06.10 ⁻¹⁰ |
| | | H _V | 1.112267795.10 ⁻¹² | 2.17.10 ⁻¹⁴ |
| | | L _V | 0.00 | Fixée |
| 31113 ^e | 31113 ^e -01101 ^e | G _V | 6863.5559 | 7.75.10 ⁻⁵ |
| | | B _V | 0.3869217027 | 5.68.10 ⁻⁷ |
| | | D _V | 1.347415689.10 ⁻⁷ | 9.52.10 ⁻¹⁰ |
| | | H _V | -2.166186812.10 ⁻¹² | 4.35.10 ⁻¹³ |
| | | L _V | 0.00 | Fixée |
| 31113 ^f | 31113 ^f -01101 ^f | G _V | 6863.5557 | 6.38.10 ⁻⁵ |
| | | B _V | 0.3883349468 | 4.42.10 ⁻⁷ |
| | | D _V | 1.492419220.10 ⁻⁷ | 7.38.10 ⁻¹⁰ |
| | | H _V | -8.618453037.10 ⁻¹³ | 33.04.10 ⁻¹⁴ |
| | | L _V | 0.00 | Fixée |
| 30014 | 30014-00001 | G _V | 6075.9796 | 4.23.10 ⁻⁵ |
| | | B _V | 0.3889059254 | 2.18.10 ⁻⁷ |
| | | D _V | 2.127573933.10 ⁻⁷ | 2.57.10 ⁻¹⁰ |
| | | H _V | 1.542858196.10 ⁻¹² | 7.93.10 ⁻¹⁴ |
| | | L _V | 0.00 | Fixée |
| 01131 ^e | 01131 ^e -01101 ^e | G _V | 7602.5138 | 5.22.10 ⁻⁵ |
| | | B _V | 0.3815040516 | 2.88.10 ⁻⁷ |
| | | D _V | 1.332402551.10 ⁻⁷ | 3.67.10 ⁻¹⁰ |
| | | H _V | -1.377357448.10 ⁻¹⁴ | 12.14.10 ⁻¹⁵ |
| | | L _V | 0.00 | Fixée |
| 01131 ^f | 01131 ^f -01101 ^f | G _V | 7602.513897 | 6.49.10 ⁻⁵ |
| | | B _V | 0.3820685658 | 3.57.10 ⁻⁷ |
| | | D _V | 1.342563853.10 ⁻⁷ | 4.54.10 ⁻¹⁰ |
| | | H _V | 2.868647265.10 ⁻¹⁴ | 15.34.10 ⁻¹⁴ |
| | | L _V | 0.00 | Fixée |

CHAPITRE IV :

Organigramme

s'implifié du

programme basé sur le

modèle global

Nous abordons maintenant l'approche globale en matière de calcul des niveaux d'énergie de la molécule CO_2 . Cette approche est évolutive, dans le sens qu'un modèle est construit et qui devrait rendre compte des observations spectroscopiques du moment, en échange des observations spectroscopiques nouvelles ne pouvant s'expliquer par le modèle du moment peuvent servir à l'améliorer de façon à affiner ces qualités prédictives. Dans ce domaine, un modèle a été construit [33] pour rendre compte des niveaux d'énergie de la molécule N_2O , molécule semblable à CO_2 par sa linéarité et son nombre d'atomes mais qui est asymétrique contrairement à CO_2 .

Nous allons dans ce qui suit, exposer le modèle global pour le calcul des niveaux d'énergie de vibration-rotation ; puis nous allons montrer comment nous l'avons utilisé.

Rappelons que ce modèle, est dû à dans sa forme initiale, actuelle, Tashkun et al [34]

VI.1.-Hamiltonien effectif global rovibrationnel de la molécule CO_2 :

L'hamiltonien effectif global pour les niveaux d'énergie lorsque la molécule CO_2 est dans son état électronique fondamental a été élaboré par Chédan.

Il rend compte des contribution jusqu'à l'ordre 4 du schéma d'Amat-Nielsen. Teffo et al [33] ont étendu le calcul de cet hamiltonien à des ordres plus élevés et tenu compte de l'effet de Coriolios et des termes d'intégration anharmoniques dû à la résonance. Ils ont intégré dans ce modèle tous les termes permis par la symétrie jusqu'à l'ordre 6 du schéma de Amat-Nielsen.

Les développements théoriques complexes qui aboutissent à la forme finale de l'hamiltonien dépassent le cadre de ce mémoire et sont très longs.

Nous allons, nous contenter de présenter les résultats les plus importants et la forme finale que nous avons utilisé pour le calcul des niveaux d'énergie.

Rappelons, tout d'abord, que les fréquences de vibration associées aux différents modes satisfont les relations approximatives

$$\omega_1 \approx 2\omega_2 \quad , \quad \omega_3 \approx 3\omega_2$$

(VI.1)

L'hamiltonien effectif est projeté sur une base de vecteurs formés par la produit d'états propres associés à des oscillateurs harmoniques et d'états propres d'un rotateur rigide symétrique

$$|v_1 v_2 l_2 v_3 J\rangle = |v_1 v_2 l_2 v_3\rangle |Jk = l_2\rangle$$

(VI.2)

Un choix de la phase pour la fonction d'onde de rotation $|JK\rangle$ s'impose, ce choix de phase est réalisé de manière à ce que les fonctions propres associées à la vibration doublement dégénérée (la vibration de pliage) satisfont la condition

$$\sigma_{yz} |v_2 \quad l_2\rangle = |v_2 - l_2\rangle$$

(VI.3)

σ_{yz} est la réflexion dans le plan yz, l'axe z du repère fixé à la molécule est choisi de façon à coïncider avec l'axe de la molécule.

Avec ce choix, les différents types d'éléments de matrice de \mathbf{H}^{eff}

$$\langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | \mathbf{H}^{eff} | v_1 + \Delta v_1 \quad v_2 + \Delta v_2 \quad l_2 + \Delta l_2 \quad v_3 + \Delta v_3 J \rangle$$

Sont donnés ci- dessous

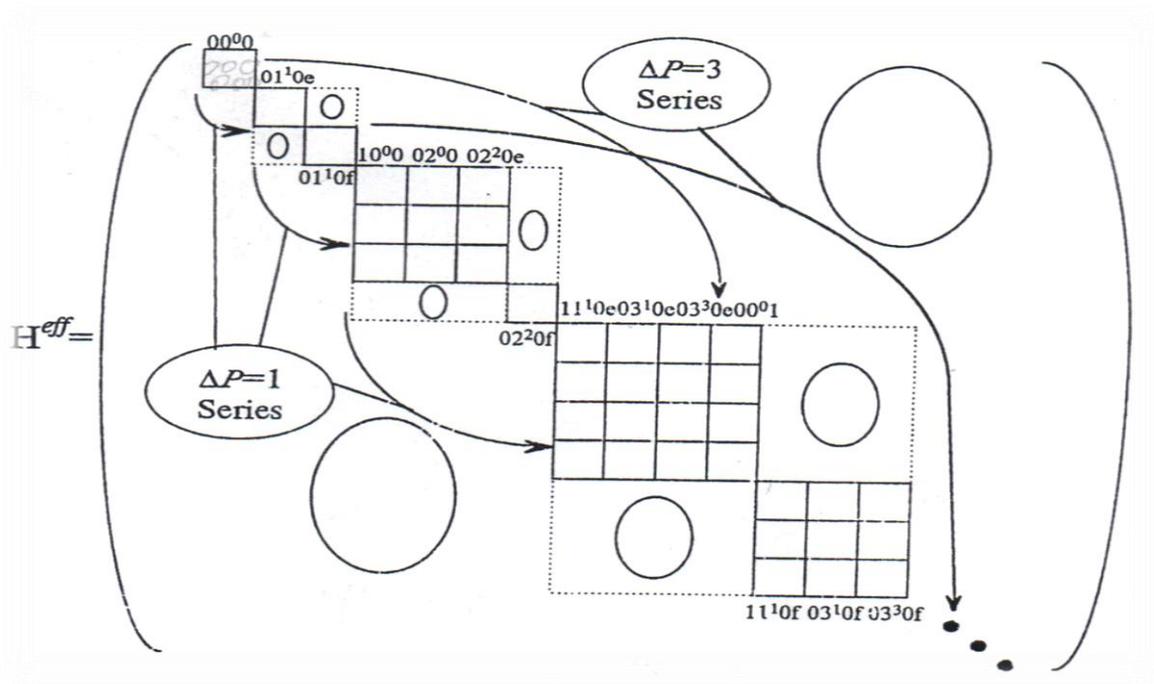


Figure.VI.4. Les différents types d'éléments de matrice de \mathbf{H}^{eff}

Les éléments diagonaux de la matrice :

$$\begin{aligned}
& \langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | H^{eff} | v_1 v_2 l_2 v_3 J \rangle \\
&= \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + \sum_{ij} x_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) + x_{ul} l_2^2 \\
&+ \sum_{ijk} y_{ijk} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) \left(v_k + \frac{g_k}{2} \right) + \sum_i y_{iil} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) l_2^2 \\
&+ \sum_{ijmn} z_{ijmn} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) \left(v_m + \frac{g_m}{2} \right) \left(v_n + \frac{g_n}{2} \right) \\
&+ \sum_{ij} z_{ijul} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) l_2^2 + z_{uuul} l_2^4 + \left\{ B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \right. \\
&+ \sum_{ij} \gamma_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) + \gamma_{ul} l_2^2 \\
&+ \sum_{ijk} \varepsilon_{ijk} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) \left(v_k + \frac{g_k}{2} \right) \\
&+ \left. \sum_i \varepsilon_{iil} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) l_2^2 \right\} [J(J+1) - l_2^2] \\
&- \left\{ D_e + \sum_i \beta_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \right. \\
&+ \left. \sum_{ij} \eta_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) + \eta_{ul} l_2^2 \right\} [J(J+1) - l_2^2]^2 \\
&+ \left\{ H_e + \sum_i \delta_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \right\} \times [J(J+1) - l_2^2]^3 + G_e [J(J+1) - l_2^2]^4 \quad (\text{VI.4})
\end{aligned}$$

Les éléments de matrice dûs au dédoublement ℓ :

$$\begin{aligned}
& \langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | H^{eff} | v_1 v_2 l_2 \pm 2 v_3 J \rangle \\
&= \sqrt{(v_2 \pm l_2 + 2)(v_2 \mp l_2) [J(J+1) - l_2(l_2 \pm 1)] [J(J+1) - (l_2 \pm 1)(l_2 \pm 2)]}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ L_e + \sum_i L_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + L_J J(J+1) + L_K (l_2 \pm 1)^2 \right. \\
& \quad + \sum_{ij} L_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) + \sum_i L_{ik} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) (l_2 \pm 1)^2 \\
& \quad + \sum_i L_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) J(J+1) + L_{JJ} [J(J+1)]^2 + L_{KK} (l_2 \pm 1)^4 \\
& \quad \left. + L_{JK} J(J+1) (l_2 \pm 1)^2 \right\} \tag{VI.5}
\end{aligned}$$

Eléments de matrice dûs à l'interaction anharmonique :

$$\begin{aligned}
& \langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | H^{eff} | v_1 - 1 v_2 + 2 l_2 v_3 J \rangle = \\
& \sqrt{v_1 (v_2 + l_2 + 2) (v_2 - l_2 + 2)} \left\{ F_e + \sum_i F_i \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) + F_J [J(J+1) - l_2^2] + F_{ll} l_2^2 \right. \\
& \quad + \sum_{ij} F_{ij} \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) [J(J+1) - l_2^2] \\
& \quad + F_{JJ} [J(J+1) \\
& \quad \left. - l_2^2]^2 \right\} \tag{VI.6}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle v_1 v_2 l_2 v_3 | H^{eff} | v_1 - 2 v_2 + 4 l_2 v_3 J \rangle = \\
& \sqrt{v_1 (v_1 - 1) (v_1 + l_2 + 2) (v_2 + l_2 + 4) (v_2 - l_2 + 2) (v_2 - l_2 + 4)} \\
& \quad \times \left\{ F_e^{IV} + \sum_i F_i^{IV} \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) + F_J^{IV} [J(J+1) - l_2^2] \right\} \tag{VI.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | H^{eff} | v_1 - 3 v_2 l_2 v_3 + 2 J \rangle = \\
& \sqrt{v_1 (v_1 - 1) (v_1 - 2) (v_3 + 1) (v_3 + 2)} \\
& \quad \times \left\{ F_e^{III} + F_1^{III} (v_1 - 1) + F_2^{III} (v_2 + 1) + F_3^{III} \left(v_3 + \frac{3}{2} \right) + F_J^{III} [J(J+1) - l_2^2] \right\} \\
& \tag{VI.8}
\end{aligned}$$

$$\langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | H^{eff} | v_1 - 2 v_2 - 2 l_2 v_3 + 2 J \rangle =$$

$$\sqrt{v_1(v_1 - 1)(v_2^2 - l_2^2)(v_3 + 1)(v_3 + 2)}$$

$$\times \left\{ F_e^4 + F_1^4 \left(v_1 - \frac{1}{2} \right) + F_2^4 v_2 + F_3^4 \left(v_3 - \frac{3}{2} \right) + F_J^4 [J(J + 1) - l_2^2] \right\} \quad (\text{VI.9})$$

Les éléments de matrice dus à l'interactions de type Fermi+l

$$\langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | H^{eff} | v_1 - 1 v_2 + 2 l_2 \pm 2 v_3 J \rangle =$$

$$\sqrt{v_1(v_2 \pm l_2 + 2)(v_2 \pm l_2 + 4)[J(J + 1) - l_2(l_2 \pm 1)][J(J + 1) - (l_2 \pm 1)(l_2 \pm 2)]}$$

$$\times \left\{ F_e^L \pm F_l^L(l_2 \pm 1) + \sum_i F_i^L \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) + F_J^L J(J + 1) + F_K^L (l_2 \pm 1)^2 \right.$$

$$\pm \sum_i F_{il}^L \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) (l_2 \pm 1) \pm F_{Jl}^L J(J + 1)(l_2 \pm 1)$$

$$\left. \pm F_{ll}^L (l_2 + 1)^3 \right\} \quad (\text{VI.10})$$

Les éléments de matrice dû à l'interaction de Coriolis:

$$\langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | H^{eff} | v_1 - 1 l_2 \pm 1 v_3 1 J \rangle =$$

$$\sqrt{v_1(v_2 \pm l_2)(v_3 + 1)[J(J + 1) - l_2(l_2 \pm 1)]}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ c_e \pm c_l \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right) + \sum_i c_i \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) + c_J J(J+1) + c_k \left[l_2(l_2 \pm 1) + \frac{1}{2} \right] \right. \\
& \quad \pm \sum_i c_{il} \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right) \pm c_{JJ} J(J+1) \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right) \pm c_{ll} \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right)^3 \\
& \quad + \sum_{ij} c_{ij} \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{\Delta v_j + g_j}{2} \right) + c_{JJ} [J(J+1)]^2 \\
& \quad \left. + c_{KK} \left[l_2(l_2 \pm 1) + \frac{1}{2} \right]^2 \right\} \tag{VI.11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | H^{eff} | v_1 v_2 - 3l_2 \pm 1 v_3 + 1J \rangle = \\
& \quad - \sqrt{(v_3 + 1)(v_2^2 - l_2^2)(v_2 \pm l_2 - 2)[J(J+1) - l_2(l_2 \pm 1)]} \\
& \quad \times \left\{ c_e^{(1)} \pm c_l^{(1)} \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right) \right. \\
& \quad \quad + \sum_i c_i^{(1)} \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) + c_J^{(1)} J(J+1) + c_K^{(1)} \left[l_2(l_2 \pm 1) + \frac{1}{2} \right] \\
& \quad \quad \pm \sum_i c_{il}^{(1)} \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right) \pm c_{JK}^{(1)} J(J+1) \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right) \\
& \quad \quad \left. \pm c_{ll}^{(1)} \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \tag{VI.12}
\end{aligned}$$

$$\langle v_1 v_2 l_2 v_3 J | H^{eff} | v_1 + 2v_2 - 1l_2 \pm 1v_3 - 1J \rangle =$$

$$\begin{aligned}
& -\sqrt{v_3(v_1 + 1)(v_1 + 2)(v_2 \mp l_2)[J(J + 1) - l_2(l_2 \pm 1)]} \\
& \times \left\{ c_e^{(2)} \pm c_l^{(2)} \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right) \right. \\
& \quad + \sum_i c_i^{(2)} \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) + c_J^{(2)} J(J + 1) + c_K^{(2)} \left[l_2(l_2 \pm 1) + \frac{1}{2} \right] \\
& \quad \pm \sum_i c_{il}^{(2)} \left(v_i + \frac{\Delta v_i + g_i}{2} \right) \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right) \pm c_{Jl}^{(2)} J(J + 1) \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right) \\
& \quad \left. \pm c_{ll}^{(2)} \left(l_2 \pm \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \tag{VI.13}
\end{aligned}$$

Dans les expression précédentes des différents éléments de matrice, g_i designe la multiplicité, qui vaut 1 pour l'élongation symétrique et antisymétrique et 2 pour la vibration de pliage.

A cause des relations (VI.1) entre les fréquences de vibration, la matrice représentant l'hamiltonien a une structure en bloc (structure en polyades).

Une polyade rassemble les différents niveaux dont le nombre P , qu'on désignera par nombre polyadique est le même :

$$P = 2v_1 + v_2 + 3v_3 \tag{VI.14}$$

Les différentes polyades seront alors numérotés en utilisant ce nombre P , qui est un nombre quantique puisqu'il a comme antécédents les nombres quantiques v_1, v_2 et v_3 . La figure (VI.1) montre la structure en polyades de l'hamiltonien effectif et les series de bandes qui sont définies par une valeur donnée des différences

$$\Delta P = P' - P'' \tag{VI.15}$$

Où P' et P'' sont les nombres quantiques polyades respectivement pour la polyade supérieure et la polyade inférieure.

VI.2. Désignation des niveaux d'énergie :

A cause d'une forte interaction de résonance de Fermi dûe à la relation ($\omega_1 \approx 2\omega_2$)

Il n'est plus possible de désigner les niveaux d'énergie en utilisant les nombres quantiques de vibrations associés aux vibrations normales. Deux types de désignation sont alors en vigueur.

Celui de la base de données HITRAN est basé sur une structure de Fermi polyadique des niveaux d'énergie vibrationnels. Le second type de désignation est celui utilisé par l'équipequi ont développé des codes de calcul pour les niveaux d'énergie et qui administrent aussi la base de données CDSO.

Pour ce qui est de la notation HITRAN, tous les états vibrationnels $|v_1 v_2 l_2 v_3 r\rangle$ sont regroupés dans des polyades de Fermi qui sont déterminés par v_1, v_3 et l_2 qui sont les nombres quantiques associés aux états d'oscillateurs harmoniques. v_1 est alors relié au nombre quantique polyadique P par :

$$2v_1 = P - l_2 - 3v_3$$

(VI.16)

et $v_2 = l_2$

Le dernier nombre r dont les valeurs sont comprises entre 1 et $v_1 + 1$ ($1 \leq r \leq v_1 + 1$) permet de numéroter les états dans l'ordre décroissant des énergies.

Examinons à titre d'exemple la polyade $P = 4$.

Les différentes configurations possibles pour obtenir une valeur de P égale à quatre, en partant de (VI. 16) sont les suivantes :

- $v_1 = 2$, $v_2 = 0$ et $v_3 = 0$
- $v_1 = 1$, $v_2 = 2$ et $v_3 = 0$
- $v_1 = 0$, $v_2 = 4$ et $v_3 = 0$
- $v_1 = 0$, $v_2 = 1$ et $v_3 = 1$
-

Nous avons donc quatre polyades de Fermi, en incluant le moment vibrationnel, ces quatre polyades sont notées (2000), (1220), (0440) et (0111).

Les vecteurs d'états associés à chacune des quatre polyades sont les suivants :

Pour la polyade (2000) les vecteurs d'états sont :

$|20^00\rangle$, $|10^00\rangle$ et $|04^00\rangle$ les états propres vibrationnels associés sont notés dans ce cas 20001 , 20002 et 20003

Pour la seconde polyade (1220) les vecteurs d'états sont : $|12^20\rangle$, $|04^20\rangle$; Les états propres vibrationnels sont 12201et 12202

Pour la troisième polyade (0440), nous avons un seul vecteur d'état $|04^40\rangle$. A qui correspond l'état propre vibrationnel 04401. Et enfin, la quatrième polyade (0111) à qui correspond aussi un seul vecteur $|01^11\rangle$ qu'on associe à l'état propre 01111. La designation quantique d'un état de vibration-rotation fait appel à deux bons nombres quantiques supplémentaires, le moment cinétique J et la parité C qui différence deux états e et f .

La parité C est reliée au signe $\epsilon = \pm 1$ des combinaisons de Wang des fonctions de base

$$|v_1 v_2 l_2 v_3 J \epsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|v_1 v_2 l_2 v_3\rangle |JK = -l_2\rangle + \epsilon |v_1 v_2 (-l_2) v_3\rangle |JK = -l_2\rangle)$$

$$|v_1 v_2 0 v_3 J \epsilon = 1\rangle = |v_1 v_2 0 v_3\rangle |J0\rangle$$

(IV.17)

Dans ce cas l'état de symétrie e est associé à $\epsilon = 1$, l'état de symétrie f est associé à $\epsilon = -1$.

Pour calculer les niveaux d'énergie, nous avons utilisé dans un code de calcul les paramètres moléculaires de la référence [34] et qui figurent dans le tableau suivant :

Tableau(IV.1) : Les paramètres de Hamiltonien effectif

| N | Paramètre | Valeur (cm ⁻¹) | Ordre | N | Paramètre | Valeur (cm ⁻¹) | Ordre |
|--|------------------|----------------------------|------------------|----|------------------|----------------------------|-------------------|
| Paramètre vibration diagonal | | | | | | | |
| 1 | ω_1 | 1353.6535(8) | | 20 | Y_{333} | 0.080(1) | 10 ⁻² |
| 2 | ω_2 | 672.8304(4) | | 21 | Y_{2ll} | 2.856(10) | 10 ⁻² |
| 3 | ω_3 | 2396.3033(7) | | 22 | Y_{3ll} | -4.478(68) | 10 ⁻² |
| 4 | x_{11} | -2.9199(5) | | 23 | Z_{1122} | -24.0(5) | 10 ⁻⁴ |
| 5 | x_{12} | -5.4975(7) | | 24 | Z_{1222} | 9.5(3) | 10 ⁻⁴ |
| 6 | x_{13} | -19.1369(5) | | 25 | Z_{1113} | -34.7(5) | 10 ⁻⁴ |
| 7 | x_{22} | 1.6803(1) | | 26 | Z_{1223} | 12.4(13) | 10 ⁻⁴ |
| 8 | x_{23} | -12.5398(2) | | 27 | Z_{2223} | -6.5(2) | 10 ⁻⁴ |
| 9 | x_{33} | -12.5244(1) | | 28 | Z_{1233} | 82.7(8) | 10 ⁻⁴ |
| 10 | x_{ll}^+ | -1.089 | | 29 | Z_{2233} | 1.8(2) | 10 ⁻⁴ |
| 11 | Y_{111} | 0.103(10) | 10 ⁻² | 30 | Z_{1333} | 18.1(1) | 10 ⁻⁴ |
| 12 | Y_{112} | 6.324(53) | 10 ⁻² | 31 | Z_{2333} | 3.9(1) | 10 ⁻⁴ |
| 13 | Y_{113} | -7.359(28) | 10 ⁻² | 32 | Z_{3333} | 3.1(1) | 10 ⁻⁴ |
| 14 | Y_{123} | -21.167(270) | 10 ⁻² | 33 | Z_{11ll} | 10.4(4) | 10 ⁻⁴ |
| 15 | Y_{122} | 9.033(42) | 10 ⁻² | 34 | Z_{12ll} | -9.5(2) | 10 ⁻⁴ |
| 16 | Y_{133} | 3.837(12) | 10 ⁻² | 35 | Z_{13ll} | 7.0(6) | 10 ⁻⁴ |
| 17 | Y_{222} | -2.933(10) | 10 ⁻² | 36 | Z_{22ll} | -0.05(1) | 10 ⁻⁴ |
| 18 | Y_{223} | 5.057(67) | 10 ⁻² | 37 | Z_{23ll} | 7.2(2) | 10 ⁻⁴ |
| 19 | Y_{233} | 0.753(3) | 10 ⁻² | 38 | Z_{33ll} | 2.3(2) | 10 ⁻⁴ |
| Paramètre vibration non diagonal | | | | | | | |
| 39 | β_e | 0.3916404(2) | | 54 | ϵ_{333} | 0.031(1) | 10 ⁻⁶ |
| 40 | α_1 | 0.1194757(82) | 10 ⁻² | 55 | ϵ_{1ll} | -0.388(21) | 10 ⁻⁶ |
| 41 | α_2 | -0.0741083(62) | 10 ⁻² | 56 | ϵ_{2ll} | -0.023(2) | 10 ⁻⁶ |
| 42 | α_3 | 0.3098908(83) | 10 ⁻² | 57 | ϵ_{3ll} | 0.515(21) | 10 ⁻⁶ |
| 43 | γ_{12} | -0.2341(28) | 10 ⁻⁴ | 58 | D_e | 0.131271(28) | 10 ⁻⁶ |
| 44 | γ_{13} | -0.2643(52) | 10 ⁻⁴ | 59 | β_2 | 0.23220(59) | 10 ⁻⁸ |
| 45 | γ_{23} | 0.0498(25) | 10 ⁻⁴ | 60 | β_3 | -0.02845(57) | 10 ⁻⁸ |
| 46 | γ_{33} | 0.0102(2) | 10 ⁻⁴ | 61 | η_{11} | 0.485(46) | 10 ⁻¹⁰ |
| 47 | γ_{ll} | -0.0419(2) | 10 ⁻⁴ | 62 | η_{12} | -1.969(150) | 10 ⁻¹⁰ |
| 48 | ϵ_{123} | 0.964(68) | 10 ⁻⁶ | 63 | η_{13} | 0.393(88) | 10 ⁻¹⁰ |
| 49 | ϵ_{113} | 0.743(45) | 10 ⁻⁶ | 64 | η_{22} | 0.327(32) | 10 ⁻¹⁰ |
| 50 | ϵ_{122} | 0.332(17) | 10 ⁻⁶ | 65 | η_{23} | 0.279(31) | 10 ⁻¹⁰ |
| 51 | ϵ_{133} | -1.458(57) | 10 ⁻⁶ | 66 | η_{33} | 0.136(10) | 10 ⁻¹⁰ |
| 52 | ϵ_{223} | -0.446(17) | 10 ⁻⁶ | 67 | η_{ll} | -0.305(34) | 10 ⁻¹⁰ |
| 53 | ϵ_{233} | -0.738(30) | 10 ⁻⁶ | 68 | H_e | 0.178(25) | 10 ⁻¹³ |
| Paramètre vibration hors diagonal | | | | | | | |
| 69 | L_e | -0.152882(20) | 10 ⁻³ | 74 | L_{22} | 0.76(3) | 10 ⁻⁷ |
| 70 | L_1 | 0.356(16) | 10 ⁻⁵ | 75 | L_{23} | -1.16(9) | 10 ⁻⁷ |
| 71 | L_2 | -0.048(3) | 10 ⁻⁵ | 76 | L_{33} | -4.84(14) | 10 ⁻⁷ |
| 72 | L_3 | -0.309(12) | 10 ⁻⁵ | 77 | L_j | 0.1838(9) | 10 ⁻⁹ |
| 73 | L_{12} | -3.48(19) | 10 ⁻⁷ | | | | |

| |
|--|
| |
|--|

| Les paramètres des éléments de matrice dus à l'interactions de type Fermi+l | | | | | | | |
|---|----------|--------------|-----------|-----|-------------|--------------|------------|
| 78 | F_e | -26.60688(7) | | 88 | F_{JJ} | 0.2498(27) | 10^{-9} |
| 79 | F_1 | 0.25426(8) | | 89 | F_e^L | -0.10093(18) | 10^{-4} |
| 80 | F_2 | 0.34252(3) | | 90 | F_1^L | 0.1294(26) | 10^{-5} |
| 81 | F_3 | 0.11952(12) | | 91 | F_3^L | -0.2332(18) | 10^{-5} |
| 82 | F_{12} | -0.3360(27) | 10^{-2} | 92 | F_J^1 | -0.31-6(20) | 10^{-10} |
| 83 | F_{13} | 0.9119(64) | 10^{-2} | 93 | F_e^{IV} | -0.579(55°) | 10^{-3} |
| 84 | F_{22} | -0.4687(21) | 10^{-2} | 94 | F_2^{IV} | -0.399(6) | 10^{-3} |
| 85 | F_{23} | 1.5457(160) | 10^{-2} | 95 | F_3^{IV} | 0.1331(24) | 10^{-3} |
| 86 | F_{33} | -1.0387(69) | 10^{-2} | 96 | F_J^{IV} | 0.331(58) | 10^{-7} |
| 87 | F_J | 0.126201(12) | 10^{-3} | | | | |
| Les paramètres des éléments de matrice dû à l'interaction de Coriolis | | | | | | | |
| 97 | C_e | -0.4961(45) | 10^{-1} | 101 | C_3 | 0.633(30) | 10^{-7} |
| 98 | C_1 | -0.509(22) | 10^{-3} | 102 | $C_e^{(1)}$ | -0.1056(56) | 10^{-2} |
| 99 | C_1 | 0.1309(24) | 10^{-2} | 103 | $C_e^{(2)}$ | 1.1774(41) | 10^{-2} |
| 100 | C_3 | -0.1789(37) | 10^{-2} | | | | |

VI.3.Description du programme de calcul :

Le programme de calcul des niveaux d'énergie que nous avons développé fait appel aux étapes suivantes :

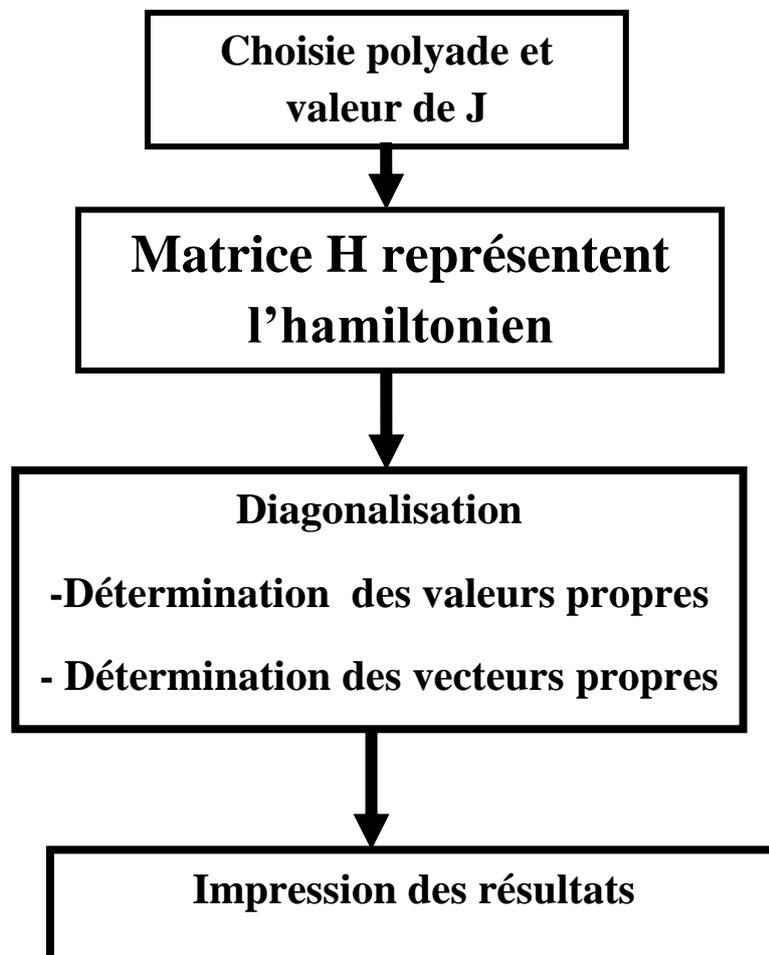
Pour une polyade P choisie on :

-détermine tous les nombres quantiques v_1 ; v_2 et v_3 qui participent à la polyade.

-construit la matrice représentant l'hamiltonien en utilisant les éléments restants par des zéros.

-diagonalise la matrice par appel à une routine de détermination des valeurs propres et vecteurs propres .

Le schéma synoptique de ce programme se présente alors comme suit :



Organigramme simplifié du programme basé sur le modèle global.

Conclusion

Au cours de ce travail de mémoire de magistère, l'occasion m'a été donnée de me familiariser avec les concepts, les méthodes et les outils de la spectroscopie de vibration-rotation.

Au cours d'une première étape, nous avons pris connaissance des enjeux et de la nécessité d'acquérir des connaissances toujours plus vastes, toujours plus précises, sur la spectroscopie des molécules qui ont un intérêt avéré pour l'atmosphère terrestre, c'est notamment les gaz à effet de serre et leurs contributions au bilan radiatif global, qui de ce fait participent au réchauffement climatique. Parmi ces molécules, le dioxyde de carbone occupe une place de première importance en raison de sa concentration toujours croissante à cause de l'activité anthropique.

Pour cette espèce moléculaire, nous avons rappelé l'essentiel des résultats qui découlent de traitements quantiques aboutissant aux niveaux d'énergie de vibration-rotation. La connaissance des niveaux d'énergie est sous doute une information capitale.

Nous avons ensuite entamé un travail d'analyse sur des spectres expérimentaux à très haute résolution.

Ce travail d'analyse a consisté en une reconnaissance et une identification des bandes de vibration-rotation présentes dans les spectres expérimentaux, des banques et bases de données spectroscopiques (Hitran et CDSD) nous ont, bien sûr, facilité cette tâche. Nous avons ensuite ajusté chacune des bandes par un modèle polynomial simple et déduit par moindres carrés un ensemble de constantes moléculaires qui reproduisent à la précision expérimentale les positions des raies. Ces constantes obtenues par ajustement permettent de calculer les énergies pour les niveaux impliqués dans les transitions observées.

Enfin, nous sommes revenus sur un modèle théorique global de calcul des niveaux d'énergie dû à Téfo.

Nous avons utilisé ce modèle pour calculer les niveaux d'énergie pour quelques bandes et comparé avec les énergies calculées avec les constantes obtenues par ajustement. L'accord semble parfait entre des résultats provenant de deux démarches différentes.

En résumé, ce travail m'a permis d'appréhender l'intérêt de l'étude des molécules d'intérêts atmosphériques, de prendre connaissance de l'étendue et de la complexité des phénomènes et des outils nécessaires à leurs descriptions, d'accéder à un niveau de maîtrise en matière d'analyse des spectres infrarouges et enfin d'opérer des calculs numériques pour aboutir aux énergies de vibration-rotation.

References

- [1] Gunson, M.R., et al, *Geophys.Res.lett.*,23, 2333-2336, 1996.
- [2] Irion, F.W., et al, *Appl.Opt.*, 41, 6968-6979, 2002.
- [3] Massart Sebastien, PA., et al, *Canadian Journal of Physics*, 85(11), 1209-1223, 2007.
- [4] Robert T. Mitchell, *Acta Astronautica*, Volume 59, Issues 1–5, July–September 2006, Pages 335-343
- [5] F.M. Flasar, *Planetary and Space Science*, Volume 46, Issues 9–10, October 1998, Pages 1109-1124
- [6] K. Schilling, *Control Engineering Practice*, Volume 3, Issue 11, November 1995, Pages 1599-1601.
- [7] Bruno Sportisse, *Pollution atmosphérique des processus à la modélisation*, Springer-Verlag, 2008.
- [8] Bernhard Schlamadinger, Gregg Marland, *Environmental Science & Policy*, Volume 1, Issue 4, November,1998,Pages 313-327
- [9] A.S. Dagoumas, G.K. Papagiannis, P.S. Dokopoulos, *Energy Policy*, Volume 34, Issue 1, January 2006, Pages 26-39
- [10] Gregg Marland, Bernhard Schlamadinger, *Environmental Science & Policy*, Volume 2, Issue 2, May 1999,Pages111-124
- [11] Niklas Höhne, Sina Wartmann, Anke Herold, Annette Freibauer, *Environmental Science & Policy*, Volume 10, Issue 4, June 2007, Pages 353-369.
- [12] Elodie Jeandel, Anne Battani, Philippe Sarda, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 4, Issue 6, December 2010, Pages 890-909
- [13] Anders Hansson, Mårten Bryngelsson, *Energy Policy*, Volume 37, Issue 6, June 2009, Pages 2273-2282.
- [14] Hélène Lefebvre-Brion, Robert W. Field, *The spectra and dynamics of diatomic molecules*, Elsevier academic Press, 2004.
- [15] Wolfgang Demtroder, *atoms, molecules and photons*, Springer, 2005.
- [16] Alan Corney, *Atomic and laser spectroscopy*, Clarendon Press-Oxford, 1976.
- [17] Wolfgang Demtroder, *Molecular physics*, John-Wiley, 2005.
- [18] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford 1996.
- [19] Peter F. Bernath, *Spectra of atoms and molecules*, Oxford University Press, 1995.
- [20] J. Michel Hollas, *Modern spectroscopy*, J. Wiley, 2004.
- [21] David J. Willock, *Molecular symmetry*, J. Wiley, 2009.
- [22] Janine Connes, Hervé Delouis, Pierre Connes, Guy Guelachvili, Jean-Pierre Maillard et Guy Michel, *Nouvelle revue d'optique appliquée*, volume1, numéro 1, 1970.

- [23] Anne P. Thorne, Malcolm R. Howells, Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Volume II, 2000, Pages 73-106.
- [24] Alfred A. Christy, Yukihiro ozaka, Vasilis G. Gregoriou, Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Wilson & Wilson's, 2001
- [25] P. Duhamel, M. Vetterli, Signal Processing, Volume 19, Issue 4, April 1990, Pages 259-299
- [26] K. R. Rao, D. N. Kim, J.-J. Hwang, Fast Fourier Transform-Algorithms and applications, Springer, 2010
- [27] E. Oran Brigham, Fast Fourier Transform and its applications, Prentice Hall Signal processing Series, Alan V. Oppenheim Series Editor, 1997.
- [28] M-Y. ALLOUT, J-Y. MANDIN, V. DANA, N. PICQUÉ, G. GUELACHVILI, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Volume 60, Issue 6, December 1998, Pages 979-987
- [29] site officiel de la base de données spectroscopiques Hitran : www.cfa.harvard.edu/hitran
- [30] site officiel de la banque de données spectroscopiques CDSDB : cdsd.iao.ru
- [31] Charles E. Miller, Linda R. Brown, Journal of Molecular Spectroscopy, Volume 228, Issue 2, December 2004, Pages 329-354
- [32] Richard L. Burden, J. Douglas Faires, Numerical analysis, Brooks Cole, (2010)
- [33] J.L. Teffo, V.I. Perevalov, O.M. Lyulin, Journal of Molecular Spectroscopy, Volume 168, Issue 2, December 1994, Pages 390-403.
- [34] S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, J-L. Teffo, VI.G. Tyuterev Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Volume 62, Issue 5, July 1999, Pages 571-598

Annexe. 1

La méthode des moindres carrés linéaires

C'est une méthode d'ajustement, qui consiste à chercher les coefficients du meilleur polynôme susceptible de reproduire des données expérimentales. Le meilleur polynôme au sens des moindres carrés est celui qui minimise.

$$\sum_{i=1}^M (-P_n(x_i))^2 \quad (\text{III. 8})$$

Dans cette somme, Les y_i sont les points expérimentaux, $P_n(x_i)$ la valeur du polynôme de degré n , recherché aux points x_i et M le nombre de points expérimentaux.

Le point de départ est d'écrire le polynôme sous la forme

$$P_n(x) = \sum_{j=0}^n a_j x^j \quad (\text{III.9})$$

et la somme précédente de la manière suivante :

$$E(a_0, a_1, \dots, a_n) = \sum_{i=1}^M (y_i - \sum_j a_j x_i^j)^2 \quad (\text{III.10})$$

Pour que cette somme soit minimale, il faut que toutes ses dérivées partielles par rapport aux coefficients recherchés soient nulles $\frac{\partial E}{\partial a_j} = 0$

On commence par écrire $E(a_0, a_1, \dots, a_n)$ sous la forme

$$E(a_0, a_1, \dots, a_n) = \sum_{i=1}^M y_i^2 - 2 \sum_{j=0}^n a_j \left(\sum_{i=1}^M y_i x_i^j \right) + \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^n a_j a_k \left(\sum_{i=1}^M x_i^{j+k} \right) \quad (\text{III. 11})$$

Les dérivées partielles par rapport aux a_j s'obtiennent alors facilement

$$\frac{\partial E}{\partial a_j} = -2 \sum_{i=1}^M y_i x_i^j + 2 \sum_{k=0}^n a_k \sum_{i=1}^M x_i^{j+k} \quad (\text{III. 12})$$

$$j=0,1,2,\dots,\dots,n$$

Ce qui, finalement, se ramène à un système linéaire de (n+1) équations à (n+1) inconnues.

$$\sum_{k=0}^n a_k \sum_{i=1}^M x_i^{j+k} = \sum_{i=1}^M y_i x_i^j \quad (\text{III. 13})$$

Pour j=0, 1, 2,.... n

Ou, plus explicitement, encore :

$$\begin{aligned} a_0 \sum_{k=0}^n x_i^0 + a_1 \sum_{i=1}^M x_i^1 + \dots \dots a_n \sum_{i=1}^M x_i^n &= \sum_{i=1}^M y_i x_i^0 \\ a_0 \sum_{i=1}^M x_i^1 + a_1 \sum_{i=1}^M x_i^2 + \dots \dots \dots + a_n \sum_{i=1}^M x_i^{n+1} &= \sum_{i=1}^m y_i x_i^1 \\ &\vdots \\ a_0 \sum_{i=1}^M x_i^n + a_1 \sum_{i=1}^M x_i^{n+1} + \dots \dots \dots + a_n \sum_{i=1}^M x_i^{2n} &= \sum_{i=1}^M y_i x_i^n \end{aligned} \quad (\text{III. 14})$$

Concrètement, il s'agira, de former les sommes figurant dans ce système et de faire appel à une des méthodes de résolution des systèmes linéaires(méthode de Gauss, décomposition LU des méthodes indirectes du genre Jacobi ou Gauss-Seidel).

Dans notre cas nous avons utilisé la méthode de Gauss pour réaliser les ajustements.

Annexe .2

subroutine dyp

c

c

c

c

implicit double precision (a-h,o-z)

external yfcn

character*23 filename

parameter (npoin=500,npar=20,npara1=21,nvar=5)

common/lsgfit/filename,alpha(npar),am(npar,npar),bm(npar,npara1),

1dy(npoin),idf,ifg,ik,im,ipr,ix(npar),l,m,n,p(npar),part(npar),

2pg(npar),sp(npar),ssq,test(npar),w(npoin),wvar,x(nvar,npoin),

3y(npoin),yc(npoin),yt,z(nvar)

common/rms/nw,qw

data zero/0.0d+00/

if(z(2).lt.zero) then

zjinf=dabs(z(1))

zjsup=zjinf-1

zmu=zjsup*(zjsup+1)

zmd=zjinf*(zjinf+1)

end if

if(z(2).eq.zero) then

zjsup=dabs(z(1))

zmu=zjsup*(zjsup+1)

zjinf=zjsup

```
zmd=zjinf*(zjinf+1)
end if
if(z(2).gt.zero) then

zjinf=z(1)-1
zjsup=zjinf+1
zmu=zjsup*(zjsup+1)
zmd=zjinf*(zjinf+1)
end if

yt=p(1)+p(2)*zmu-p(3)*zmu**2+p(4)*zmu**3+p(5)*zmu**4
yt=yt- (p(6)+p(7)*zmd-p(8)*zmd**2+p(9)*zmd**3+p(10)*zmd**4)

part(1)=1.0d0
part(2)=zmu
part(3)=-zmu**2
part(4)=zmu**3
part(5)=zmu**4
part(6)=-1.0d0
part(7)=-zmd
part(8)=zmd**2
part(9)=-zmd**3
part(10)=-zmd**4

return

end
```

