



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

L'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et l'Informatique

Domaine Sciences de la Matière

Département de Physique

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté
Par

MADOURI Amine

Sujet

Détermination du spectre calculé à basse température de la molécule CF_4 dans
la bande $\nu_3/2\nu_4$ à haut résolution.

Soutenu le 24/06/2014

Devant le jury composé de :

AIBOUT Abdellah	M.C.A Université de Mostaganem	Examineur
BENOTSMANE Ahmed	M.C.A Université de Mostaganem	Examineur
TERKI-HASSAINE Mounir	M.C.A Université de Mostaganem	Encadreur

Année universitaire : 2013-2014

SOMMAIRE

Chapitre I
Généralités sur les spectroscopies

Chapitre II

Molécules toupies sphériques

Chapitre III
Modèle tétraédrique

Chapitre IV

Les intensités et les élargissements

Chapitre V
Simulation et résultats

Conclusion et perspective

Annexe

Références bibliographiques

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur les spectroscopies	3
1) Les différentes spectroscopies.....	3
1-a) Les spectroscopies photoélectroniques (ou d'ionisation).....	3
1-b) Les spectroscopies électroniques : ultraviolet et visible.....	3
1-c) Les spectroscopies vibrationnelles.....	4
1-d) Les spectroscopies magnétiques ou de spin.....	4
1-e) Spectrométrie de masse.....	5
2) Les spectres et les transitions	6
3) La spectroscopie infrarouge a transformé de fourier (IRTF).....	6
3-1) Principe de la spectroscopie IRTF.....	6
3-2) Description de l'expérience.....	7
4) Modes de liberté.....	9
Chapitre II : Molécules toupies sphériques	
1) Molécules toupies sphériques.....	12
1-1) Définition.....	12
1-2) Caractéristique de quelques groupes ponctuels.....	12
1-2-1) Groupe I_h	12
1-2-2) Groupe O_h	13
1-2-3) Groupe T_d	13
2) Molécules tétraédriques.....	13
2-1) Description de la molécule.....	13
2-2) Intérêt de l'étude de la molécule CF_4	16
2-2-a) Les gazes à effet de serre.....	16
2-2-b) Quelques propriétés du CF_4	16
2-2-c) Les niveaux d'énergies vibrationnels de CF_4	17
Chapitre III : Modèle tétraédrique	18
1) Hamiltonien transformé.....	18
2) Hamiltonien effectif.....	18

3) Ecriture tensoriel de l'hamiltonien.....	18
4) Ecriture tensoriel de moment dipolaire.....	19
Chapitre IV : Les intensités et les élargissements.....	21
1) Intensité d'une transition.....	21
2) Ligne et position spectrale des raies d'absorption.....	24
3) Elargissement des lignes spectrales.....	26
3-1) Largeur naturelle d'une raie.....	26
3-2) Elargissement Doppler : profil gaussien.....	28
3-3) Elargissement collisionnel : profil Lorentzien.....	29
3-4) Profil de Voigt.....	30
3-5) Fonction d'appareil.....	32
Chapitre V : Simulation et résultats.....	33
Partie I : Règles de sélection.....	33
1) Variation de moment dipolaire.....	33
2) La population des niveaux vibrationnels.....	35
3) La quantité de rayonnement fournie.....	37
Partie II : Programmes réalisés et résultats.....	37
1) Introduction.....	37
2) Description des programmes.....	38
2-1) Programme Simul.....	38
2-2) Programme Trace-cal-exp.....	38
2-3) Résultats obtenus.....	39
2-4) Discussion.....	41
Conclusion.....	42
Références Bibliographiques.....	43
Annexes	
Annexe 1.....	45
Annexe 1.....	47

Introduction :

La spectroscopie peut être définie comme l'étude des interactions entre la lumière et la matière, par lesquelles des molécules effectuent une transition d'un état quantique à un autre. Elle permet d'expliquer des phénomènes qui nous entourent. Grâce à la spectroscopie, on a pu développer les lasers servant à lire les codes-barres dans les grandes surfaces, permettant le fonctionnement des imprimantes laser, ou encore servant à lire des CD audio ou à déterminer la distance entre la terre et la lune. Dans les laboratoires de recherche, la spectroscopie offre d'innombrables possibilités d'observations et de compréhension des phénomènes chimiques. Les méthodes spectroscopiques permettent de comprendre comment l'énergie se propage au sein d'une molécule à l'autre. De plus, elles seront un outil fondamental pour l'identification de nouveaux composés [1].

La spectroscopie moléculaire est un outil principal d'analyse du rayonnement émis, absorbé ou diffusé par un composé constitué de molécules. Cette technique permet d'obtenir toutes les propriétés physico-chimiques de l'ensemble des molécules d'un milieu donné tel que l'atmosphère à partir de l'enregistrement des fréquences de la radiation émise ou absorbé, de la variation de fréquence de la lumière diffusée et de l'intensité d'émission lumineuse [2].

Le principe de la spectroscopie moléculaire étant d'induire, à l'aide de la lumière, des transitions entre les différents états quantiques d'une molécule, on comprend que la chimie quantique se trouve à la base de cette spectroscopie. Il est en effet nécessaire de connaître aussi bien les énergies que les fonctions d'onde des niveaux énergétiques moléculaires, déterminés par l'équation de Schrödinger, afin de pouvoir prédire l'aspect d'un spectre.

Les applications de la spectroscopie moléculaire sont presque illimitées dans diverses domaines : la chimie, la pharmacie, la biologie, l'astrophysique, la physique atmosphérique, les recherches dans les laboratoires, l'étude de la pollution dans l'atmosphère terrestre et l'analyse de la composition chimique des atmosphères planétaires

Le Tétrafluorométhane, également connu sous le tétrafluorure de carbone, l'hydrocarbure fluoré est le plus simple (CF_4). Il a une résistance de liaison très élevée en raison de la nature de la liaison carbone-fluor. Il peut également être considéré comme un haloalcane ou halogénométhane. En raison des multiples liaisons carbone-fluor, et la plus haute électronégativité du fluor, le carbone dans le tétrafluorométhane a une charge partielle

positive significative qui renforce et raccourcit les quatre liaisons carbone-fluor en fournissant caractère ionique supplémentaire. Le Tétrafluorométhane est un gaz à effet de serre qui existe naturellement dans la couche atmosphérique et produit par l'industrie à partir des plusieurs méthodes, on prend par exemple la raffinerie d'aluminium [3].

Dans notre travail, nous avons étudié le spectre d'absorption de la molécule CF_4 dans la région 1283 cm^{-1} à très basse température. Nous utilisons les paramètres hamiltoniens qui ont été déterminés par Mr Nabi Farah dans son travail de mémoire de mastère. Le but est de simuler le spectre expérimental enregistré par la technique des jets moléculaires à l'aide de l'interféromètre à transformée de Fourier dans le laboratoire de physique de l'Université de Rennes .

Dans ce mémoire, on a mis au point un logiciel permettant de reproduire les raies du spectre d'absorption infrarouge de la molécule CF_4 en tenant compte de la fonction d'appareil, les différents types d'élargissement et les conditions expérimentales fournies pour le laboratoire expérimental de l'Université de Rennes.

1) LES DIFFERENTES SPECTROSCOPIES :

Il existe un grand nombre de spectroscopies différentes, caractérisées par le domaine de longueur d'onde utilisée et donc par les effets du rayonnement utilisé sur le matériau étudié (ionisation, changement de niveau énergétique, gain d'énergie cinétique, vibrations, rotations)

Nous les présentons succinctement par ordre d'énergie décroissante. A ce titre, il est intéressant de noter que les spectroscopies les plus utilisées dans l'analyse structurale sont celles qui mobilisent des énergies moyennes (Moyen infrarouge) ou faibles (RMN).

On se place dans le cadre de l'hypothèse de Born-Oppenheimer qui suppose fixes les noyaux des atomes lorsque la substance reçoit le rayonnement [4].

a) Les spectroscopies photoélectroniques (ou d'ionisation) :

Le rayonnement arrache des électrons à la substance étudiée, on a alors :

$$\Delta E = \frac{1}{2} m_e V_e^2 + I_S \quad (\text{I.1})$$

Où I_S : est le potentiel d'ionisation, v_e la vitesse de l'électron et m_e sa masse.

* Pour les électrons de valence, le rayonnement se situe dans l'ultraviolet : on parle de spectroscopie UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Cette méthode fournit des informations sur les liaisons, la nature des orbitales moléculaires et les potentiels d'ionisation.

* Pour extraire des électrons proches du noyau (électrons de cœur), on utilise des rayonnements X plus puissants : on parle de spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou de spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

* L'émission d'un électron de cœur provoque une relaxation des électrons plus éloignées dont on peut étudier l'énergie cinétique : la spectroscopie correspondante est appelée spectroscopie AES (Auger Electron Spectroscopy) [4].

b) Les spectroscopies électroniques : ultraviolet et visible :

Elles correspondent à des spectroscopies d'absorption conduisant à un état excité de l'électron sans émission de celui-ci.

Pour un atome, le spectre d'absorption comporte une seule raie. Pour une molécule, le rayonnement modifie l'énergie de vibration et de rotation :

$$\Delta E = h\nu = \Delta E_{\text{électronique}} + \Delta E_{\text{vibration}} + \Delta E_{\text{rotation}} \quad (\text{I.2})$$

On obtient alors un spectre de bande plus ou moins large correspondant aux sous-niveaux vibrationnels et rotationnels [9].

c) Les spectroscopies vibrationnelles :

Elles correspondent à une déformation de la molécule : modification de la longueur de la liaison A-B (vibration de valence ou stretching) et, le cas échéant, modification des angles dans le cas d'une molécule polyatomique non linéaire (vibrations de déformation angulaire ou bending).

On distingue deux grands types de spectroscopies vibrationnelles : la spectroscopie infrarouge (développée par la suite) et la spectroscopie Raman qui la complète avantageusement. Cette technique récente étudie la diffusion de la lumière sur des particules polarisables avec changement de fréquence ; elle correspond à un choc inélastique entre un photon lumineux et une molécule.

Soulignons que les techniques de spectroscopie infrarouge sont en constante évolution : par exemple, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) remplace de plus en plus les anciens procédés. Le principe est le suivant : on réalise un interférogramme de la lumière traversant un échantillon de matière à l'aide d'un interféromètre de Michelson ; cet interférogramme est ensuite analysé (par transformée de Fourier) pour obtenir le spectre d'absorption de la substance étudiée.

Ces techniques de spectroscopie vibrationnelle permettent l'analyse très fine des groupements fonctionnels présents dans une molécule [4].

d) Les spectroscopies magnétiques ou de spin :

Ces techniques font intervenir les plus faibles niveaux d'énergie que l'on connaisse actuellement à savoir les niveaux magnétiques de spin électronique ou nucléaire.

Concepts mathématiques au départ, elles ont connu pendant les décennies un formidable développement, tant dans le domaine de l'analyse structurale fine (Résonance

Magnétique Nucléaire RMN et Résonance Paramagnétique des Electrons RPE ou mieux : résonance de spin électronique RSE) que dans le domaine médical (IRM).

Associées à des champs magnétiques intenses, on les qualifie généralement de spectroscopies magnétiques. Elles permettent de compléter l'analyse structurale fournie par les spectroscopies vibrationnelles (de type infrarouge). Contrairement à ces dernières qui étudient les liaisons entre atomes, les spectroscopies magnétiques s'intéressent aux noyaux (RMN) ou aux électrons (RSE) [4].

e) Spectrométrie de masse :

On peut également évoquer une technique d'analyse, cousine éloignée des méthodes spectroscopiques : la spectrométrie de masse inventée par Joseph-John Thomson. Elle consiste à fragmenter et à ioniser les molécules étudiées à l'état gazeux (en les bombardant d'électrons sous vide poussé), avant de les accélérer (grâce à un champ électrique) puis de séparer les fragments obtenus grâce à un champ magnétique (voir la figure) [4].

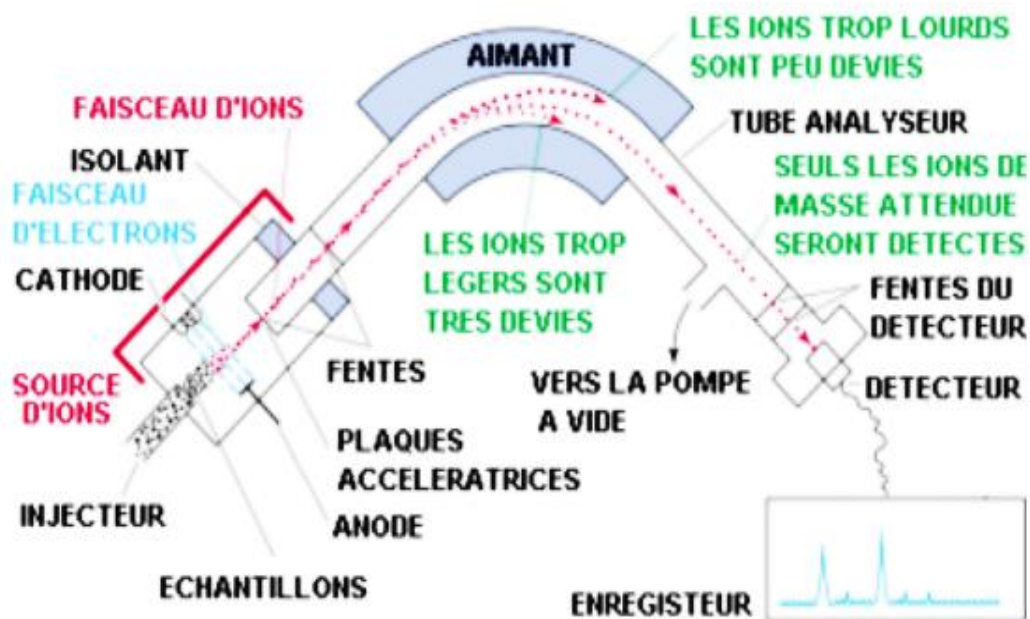


Figure (I.1): Schéma d'un spectromètre de masse

La trajectoire des ions dans le champ magnétique a pour rayon

$$R = \frac{mV_0}{qB} \quad (I.3)$$

On trie ainsi les ions en fonction du rapport $\frac{q}{m}$.

q : La charge des ions ;

m : La masse d'un ion.

2) Les spectres et les transitions :

Le schéma suivant résume les différents domaines utilisés en spectroscopie et les transitions concernées.

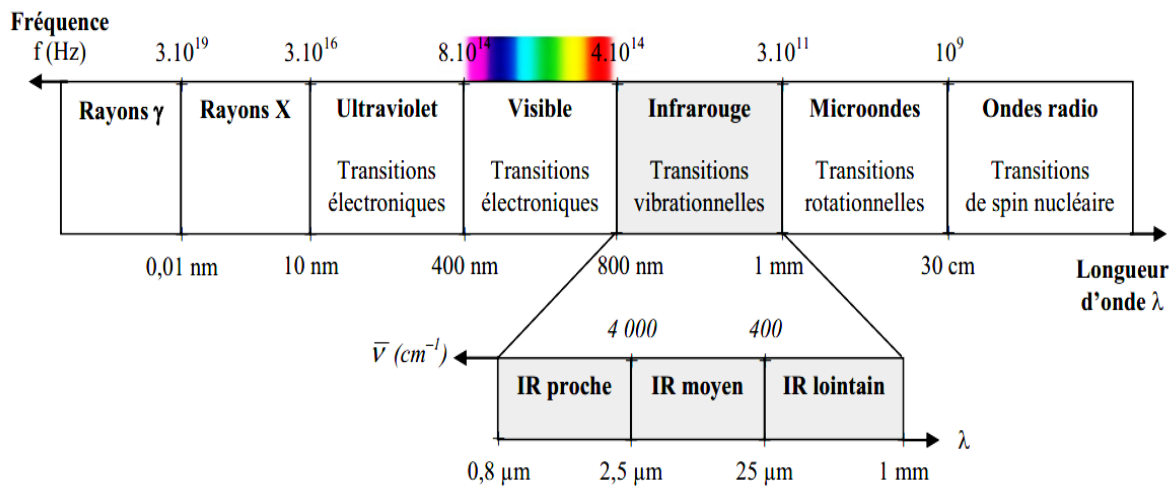


Figure (I.2) : Spectre électromagnétique et transitions correspondantes.

3) La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF):

3-1) Principe de la spectroscopie IRTF :

Le spectre froid à une très basse température de la bande $\nu_3/2\nu_4$ de la molécule CF_4 a été enregistré par le spectromètre à transformée de Fourier au Laboratoire de physique de l'université de Rennes avec une très haute résolution de l'ordre $10^{-3}cm^{-1}$, à une faible pression.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions présentes dans le matériau [15].

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge large bande, cette substance transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau

incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire. Le graphe qui représente l'intensité transmise en fonction de la fréquence (exprimée en cm^{-1}) constitue le spectre d'absorption infrarouge caractéristique de la substance étudiée. L'analyse du faisceau transmis nécessite une mesure de l'intensité pour chaque fréquence ν .

Les spectromètres à transformée de Fourier sont les plus utilisés dans la recherche et l'industrie [10].

L'interféromètre de Michelson est le dispositif principal de ce type de spectromètre. Dans ce système le rayon lumineux peut prendre deux trajets optiques différents ce qui crée alors une interférence.

Le principe de la spectrométrie par transformée de Fourier est de générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Le spectre est obtenu par la transformée de Fourier de cet interférogramme [16].

3-2) Description de l'expérience :

Le rayon lumineux frappe un miroir semi-transparent appelé « séparatrice ». La séparatrice a la capacité de réfléchir 50% de l'intensité lumineuse et de transmettre 50% de l'intensité lumineuse [10].

- la partie réfléchie (50%, en vert sur la figure) atteint le miroir fixe. La lumière réfléchie par le miroir fixe rencontre à nouveau la séparatrice. 50% de cette lumière est alors transmise vers le détecteur et 50% est réfléchie vers la source. Le détecteur reçoit donc 25% de l'intensité lumineuse de départ (en bleu sur la figure).

- la partie transmise (50%, en vert sur la figure) atteint le miroir mobile. Ce dernier peut se déplacer d'une distance X dans les directions indiquées par la flèche en pointillés (dans la figure). La lumière réfléchie par le miroir mobile rencontre à nouveau la séparatrice. 50% de cette lumière est alors transmise vers le détecteur et 50% vers la source. Le détecteur reçoit donc à nouveau 25% de l'intensité lumineuse de départ (en rouge sur la figure).

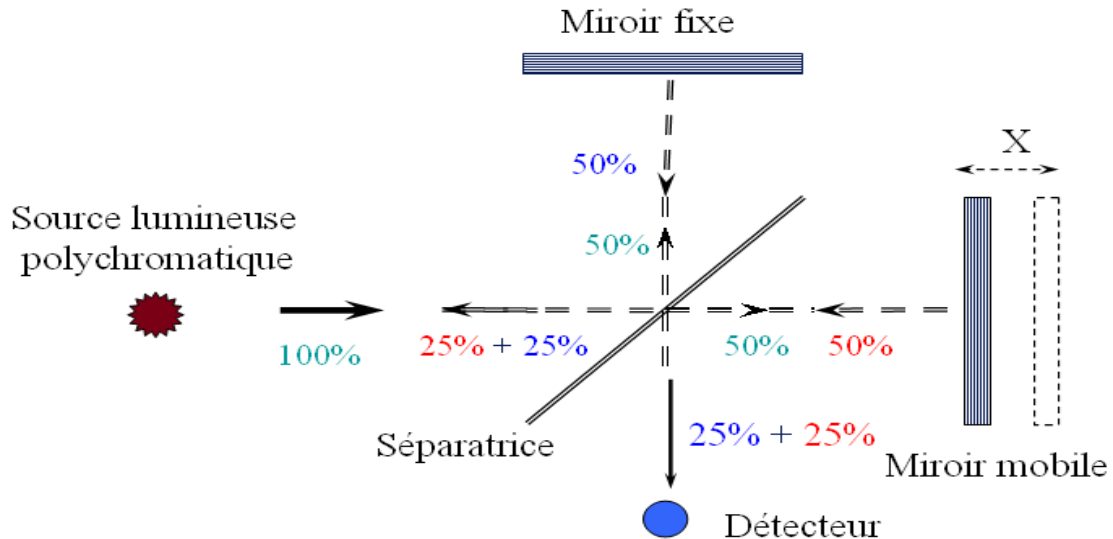


Figure (I.3): principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le déplacement du miroir mobile permet de changer la longueur d'un des trajets optiques. Lorsque les trajets ont la même distance, l'interférence est constructive. L'interférence est également constructive quand la différence des trajets appelée δ est un multiple de λ (longueur d'onde d'un rayon monochromatique). A l'opposé les rayons interfèrent de manière destructive lorsque $\delta = k \cdot (\lambda/2)$, k entier naturel [10].

L'échantillon est placé dans le trajet des rayons lumineux à proximité du détecteur. Si le miroir mobile se déplace à vitesse constante, un rayon lumineux monochromatique est à l'origine d'un signal électrique sinusoïdal. Pour une lumière polychromatique, le signal enregistré est appelé interférogramme [10].

L'interférogramme est la somme de fonctions sinusoïdales. Lorsque $\delta = 0$, toutes les longueurs d'ondes interfèrent positivement et l'interférogramme prend alors sa valeur maximale. A contrario lorsque δ augmente l'interférogramme tend vers zéro. L'application de la transformée de Fourier permet d'obtenir les intensités en fonction des fréquences [10].

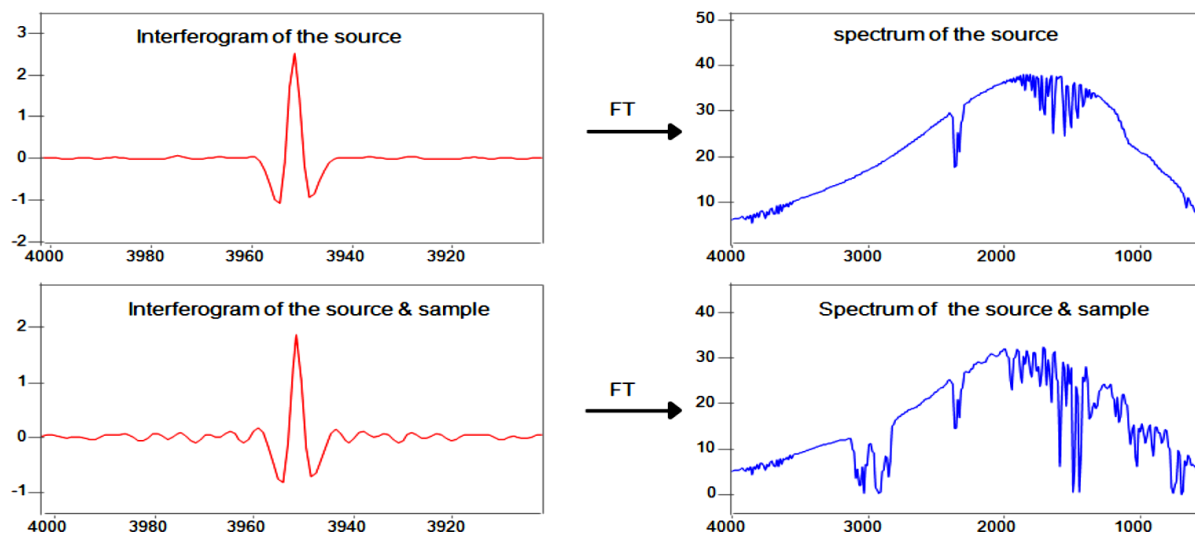


Figure (I.4) : Exemple d'acquisition d'un spectre infrarouge par transformée de Fourier

4) MODES DE LIBERTE :

Trois coordonnées sont nécessaires pour positionner un atome dans l'espace (modèle du point matériel). On appelle degré de liberté chaque information nécessaire au positionnement d'une entité dans l'espace.

Nous verrons qu'une molécule diatomique peut être regardée comme un système de 2 masses reliées par une liaison ayant des propriétés voisines de celles d'un ressort. De même, une molécule polyatomiques, peut être schématisée par un système de plusieurs masses reliées par des ressorts.

Les liaisons (de type ressort) n'entraînant pas de modification du nombre de degrés de liberté, une molécule constituée de N atomes possède ainsi $3N$ degrés de liberté. Une molécule diatomique par exemple, possède 6 degrés de libertés [4].

Pour une molécule linéaire (de type CO_2), la rotation selon son axe n'est pas prise en compte : elle ne présente ainsi que deux degrés de liberté en rotation (2 modes dans des directions perpendiculaires à cet axe). Pour les molécules polyatomiques (de type CF_4) ont 15 degrés de liberté.

La molécule de N atomes reçoit de l'énergie et il en résulte un mouvement de vibration compliqué, décomposé en mouvements plus simples appelés : modes normaux de vibration.

On peut se référer au tableau suivant pour connaître les modes de vibration d'une molécule [2] :

N atomes	Degrés de liberté	Translation	Rotation	Vibration
Molécule linéaire	$3N$	3	2	$3N-5$
Molécule non-linéaire	$3N$	3	3	$3N-6$

Tableau (I.1) : Les modes de vibration d'une molécule.

Le degré de liberté est le nombre de coordonnées indépendantes nécessaire pour décrire le mouvement d'un objet

On peut schématiser les modes de vibration selon les schémas suivants [5] :

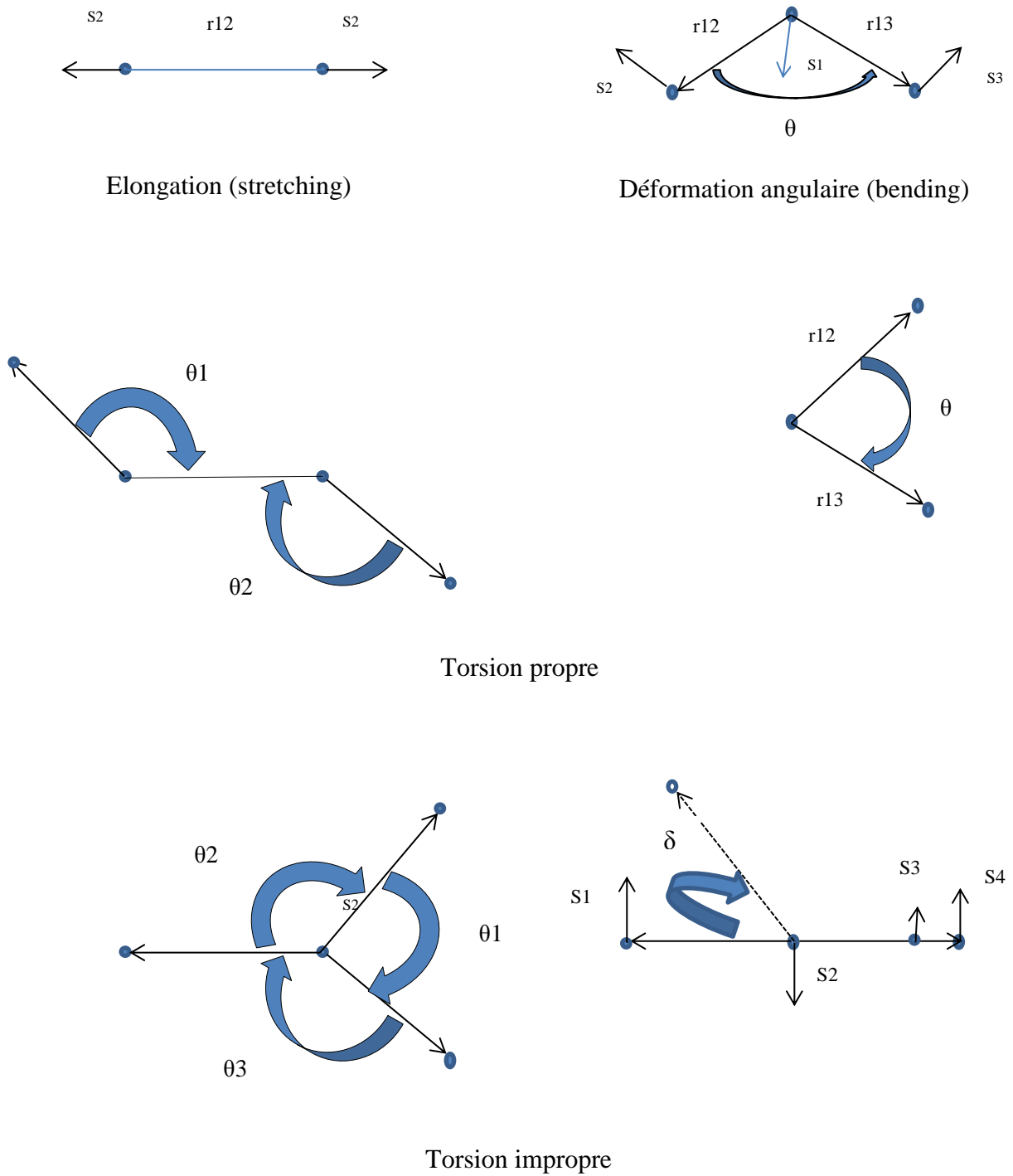


Figure (I.5) : Définitions des modes de vibration d'élongation, déformation angulaire et de torsion.

1) Molécules toupies sphériques :**1-1) Définition :**

Dans une toupie sphérique, $I_a = I_b = I_c$. Un exemple est donné par la molécule CF_4 . Il est plausible de considérer que, puisque les toupies sphériques n'ont pas de moment dipolaire permanent, elle ne présente pas de spectre de rotation pure. En fait, dans certaines molécules, la distorsion centrifuge peut générer un faible moment dipolaire. Ainsi dans le cas de CH_4 , ce moment vaut 10^{-5} - $10^{-6}D$. Le spectre rotationnel résultant est, en conséquence, très faible [2].

Si l'on inclut les termes liés à la distorsion centrifuge, il vient pour les termes spectraux d'une toupie sphérique [2]:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + D'_{vf}(J,K) \quad (\text{II.1})$$

Pour tout état vibrationnel non dégénéré, l'expression est similaire à celle obtenue pour les molécules diatomiques mais comporte un terme supplémentaire $D'_{vf}(J,K)$ avec une constante D'_v du même ordre de grandeur que D_v . Les valeurs de $f(J,K)$ ont été publiées.

La comparaison avec une toupie symétrique fait apparaître une dégénérescence. Un premier facteur $2J+1$ résulte des valeurs possibles de M_J pour une valeur de J . Un second facteur $2J+1$ résulte du fait que tous les niveaux de même J mais avec différentes valeurs de K sont dégénérés, chaque valeur de K positive pouvant prendre $J+1$ valeurs différentes [2]. La dégénérescence totale est donc $(2J+1)^2$.

1-2) Caractéristique de quelques groupes ponctuels :

Un groupe ponctuel est appelé de la sorte lorsque, toutes les opérations de symétrie du groupe étant effectuées, au moins un point n'est pas affecté. De nombreux groupes ponctuels sont rencontrés dans les molécules. Nous allons considérer brièvement ici ceux qui sont les plus fréquents.

1-2-1) Groupe I_h :

Ce groupe contient un axe C_2 , 10 axes C_3 , 6 axes C_5 , 15 plans σ , 10 axes S_6 , 6 axes S_{10} et un centre d'inversion i . Un exemple célèbre de telle molécule est C_{60} , le buckminsterfullérene qui comporte un atome de carbone à chacun des 60 sommets identiques, la structure comportant 20 hexagones réguliers et 12 pentagone régulière [2].

1-2-2) Groupe O_h :

Il contient 3 axes C_4 , 4 axes C_3 , 6 axes C_2 , 3 plans σ_h , 6 plans σ_d et un centre d'inversion i . SF_6 appartient à ce groupe [2].

1-2-3) Groupe T_d :

Il comporte 4 axes C_3 , 3 axes C_2 et 6 plans σ_d . Les molécules tétraédriques telles que le méthane CH_4 appartiennent à ce groupe [2].

Quelques exemples de groupe toupie sphérique sont présentés dans le tableau suivant [2] :

Groupe de symétrie	Type de molécule	Exemple
T_d	X_4	P_4
	XY_4	$CH_4, SiH_4, GeH_4, CF_4, SiF_4, CCl_4, NH_4^+$
	X_4Y_4	C_4H_4
O_h	XY_6	$SF_6, SeF_6, UF_6, WF_6, MoF_6$
	$X(YZ)_6$	$Mo(CO)_6$
	X_8Y_8	C_8H_8
I_h	$X_{12}Y_{12}$	$B_{12}H_{12}$
	$X_{20}Y_{20}$	$C_{20}H_{20}$
	X_{60}	C_{60}

Tableau (II.1) : Exemples de groupe toupie sphérique.

2) Molécules tétraédriques :**2-1) Description de la molécule :**

La configuration d'équilibre de la molécule XY_4 est un tétraèdre régulier, au sommet duquel se trouvent les atomes Y, et au centre duquel se trouve l'atome X (figure 1). Le groupe de symétrie de cette molécule est le groupe T_d [17].

Une molécule XY_4 contient 5 noyaux, donc 15 degrés de liberté dont 3 relatifs à la translation, 3 relatifs à la rotation et 9 relatifs à la vibration. Les 9 coordonnées normales sans dimensions $q_{S\sigma}$ qui les décrivent respectivement par : $q_1, (q_{21}, q_{22}), (q_{3x}, q_{3y}, q_{3z})$ et (q_{4x}, q_{4y}, q_{4z}) associées aux molécules XY_4 correspondent à 4 modes normaux de vibration

L'utilisation de la théorie des groupes donne quatre vibrations normales pour les molécules tétraédriques XY_4 :

ν_1 vibration complètement symétrique non dégénérée de symétrie A_1 , active en Raman.

ν_2 vibration doublement dégénérée de symétrie E, active en Raman.

ν_3 et ν_4 vibration triplement dégénérée de symétrie F_2 , active en I.R et en Raman.

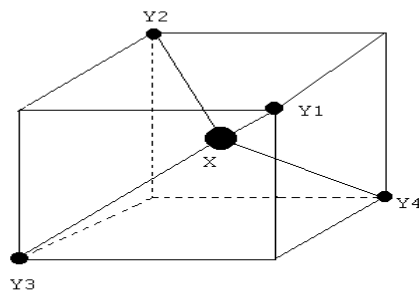


Figure (II.1) : Configuration d'équilibre de la molécule XY_4 .
Coordonnées des atomes Y : $Y_1(a, a, a)$; $Y_2(-a, -a, a)$; $Y_3(a, -a, -a)$; $Y_4(-a, a, -a)$

Donc il existe 9 fréquences de vibration possibles au maximum.

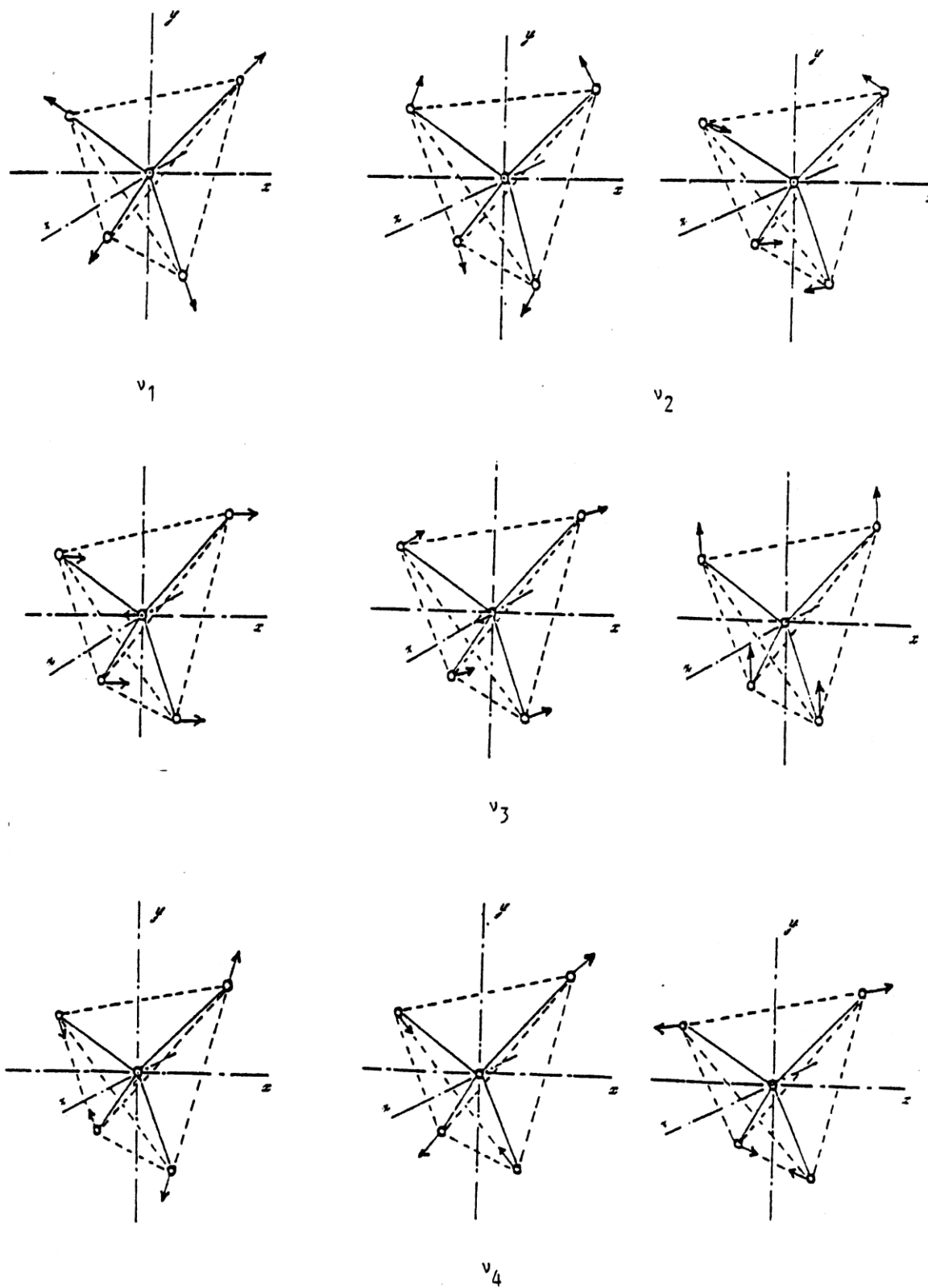


Figure (II.2) : les 9 modes normale de vibration de CF_4 .

2-2) Intérêt de l'étude de la molécule CF₄ :

Notre but est la détermination du spectre calculé de la bande $\nu_3/2\nu_4$ de la molécule tétrafluorométhane (CF₄). C'est un molécule qui joue un rôle important dans la destruction de la couche d'ozone, donc c'est un gaz à effet de serre qu'il faut identifier dans l'atmosphère.

a) Les gaz à effet de serre :

La plus grande partie des gaz de ce type sont d'origine naturelle. La consommation massive des combustibles fossiles comme le charbon, le pétrole et les déchets industriels produisent des nouveaux gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Les gaz les plus connus à effet de serre sont :

- ✓ CO₂ : Produit par la réaction des certains matériaux.
- ✓ O₃ : Existe dans l'atmosphère naturellement.
- ✓ CH₄ : Produit par une décomposition de certaines matières en absence d'oxygène.
- ✓ CF₄ : Produit par les raffineries d'Aluminium.

b) Quelques propriétés du CF₄ :

Masse molaire	88.01 g/mol
Phase solide	Point de fusion : -184°C
	Chaleur latente de fusion (1.013 bar) : 8.09 KJ/Kg
Phase liquide	Masse volumique : 1603 Kg/m ³
	Point d'ébullition : -128°C
	Chaleur latente de vaporisation : 135.7 KJ/Kg
Phase gazeuse	Masse volumique : 3.72 Kg/m ³
	Facteur de compressibilité (1.013bar,15°C) : 0.9981
	Viscosité thermique : 0.000161 poises
	Conductivité thermique : 15.03 mw/m.K
	Solubilité dans l'eau(1.013bar,25°C) : 0.0038 vol

Tableau (II.2) : Quelques propriétés de la molécule CF₄.

c) Les niveaux d'énergies vibrationnels de CF₄ :

La figure (II.3) représente les niveaux des énergies vibrationnels du CF₄ :

polyades	Diade (bending)	Tétradécade (bending and sstretching)	Pontade (bending and stretching)	Diade (Strtetching)	Pontade (bending et stretching)
Nombre de niveaux vibrationnels	2	19	5	2	5
Niveaux vibrationnels	v ₂ v ₄	v ₃ + 2 v ₄ 2v ₃ v ₃ +3 v ₂ v ₁ + v ₃ v ₂ +3v ₄ v ₂ + v ₃ + v ₄ v ₁ + v ₂ + v ₄ 2v ₄ +2 v ₂ v ₃ +2 v ₂ 3 v ₄ v ₄ + v ₃ v ₄ +3v ₂ v ₄ + v ₁ v ₂ +2 v ₄ v ₂ + v ₃ v ₄ +2 v ₂ 2v ₄ v ₃ v ₁	v ₄ +2 v ₃ v ₁ +3v ₄ v ₄ +2v ₁ v ₂ +2v ₃ v ₁ + v ₂ + v ₃	3v ₃ v ₃ +2v ₁	v ₄ +3v ₁ 4v ₃ v ₁ +3v ₃ 2v ₁ +2 v ₃ v ₃ +3 v ₁

Tableau (II.3) : les niveaux vibrationnels de CF₄.

Remarque : En présence d'anharmonicité, des transitions entre niveaux d'énergie avec $\Delta v > 1$ deviennent possibles. On les appelle des harmoniques (overtones).

Par exemple, des transitions $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$ etc, sont observées mais sont de faible intensité. Les règles de sélection sont un peu modifiées par rapport au modèle simple. On trouve que si la transition $\Delta v = \pm 1$ se produit toujours avec une grande probabilité, les transitions $\Delta v = \pm 2$, ± 3 etc. peuvent également se produire, mais avec une probabilité beaucoup plus faible.

1) Hamiltonien transformé :

Pour simplifier le calcul de l'énergie rovibrationnel, on emploie une méthode d'approximation appelée méthode de la transformation de contact qui est dépend à l'Hamiltonien initial H et de la fonction d'onde.

Pour une molécule non linéaire le développement de l'hamiltonien à l'ordre n s'écrit [8] :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + \dots \dots \dots H_n \quad (\text{III.1})$$

Où : $H_0; H_1; H_2; \dots; H_n$ représentent les contributions de l'hamiltonien H à l'ordre 0,1,2,...,n successivement.

Une transformation unitaire écrite sous la forme e^{iS} dans laquelle S est un opérateur hermitique.

Alors l'équation de Schrödinger : $H\psi = E\psi$ (III.2)

Peut s'écrire :

$$\tilde{H}\phi = E\phi \quad (\text{III.3})$$

Où :

$$\tilde{H} = e^{iS} H e^{-iS} \quad \text{et} \quad \phi = e^{iS} \psi \quad (\text{III.4})$$

Cet Hamiltonien transformé \tilde{H} admet les mêmes valeurs propres que l'hamiltonien initial [21].

2) Hamiltonien effectif :

L'hamiltonien effectif pour un état vibrationnel ou un ensemble d'états vibrationnels s'écrit [21]:

$$H^{(r)} = P^{(r)} \tilde{H} P^{(r)} \quad (\text{III.5})$$

Où :

$P^{(r)}$ est un projecteur sur l'espace des états.

Exemple de la molécule CF₄ :

Du fait de ce regroupement énergétique et des propriétés de symétrie des sous-niveaux vibrationnels, on peut observer une interaction forte entre les niveaux qui appartiennent de la même polyade. C'est pourquoi nous définissons un hamiltonien transformé par rapport à ces polyades, qui dans notre cas s'exprime sous la forme :

$$\tilde{H}^{(v_3/2v_4)} = \tilde{H}_{\{GS\}}^{(v_3/2v_4)} + \tilde{H}_{\{v_4\}}^{(v_3/2v_4)} + \tilde{H}_{\{v_3/2v_4\}}^{(v_3/2v_4)} \quad (\text{III.6})$$

3) Ecriture tensoriel de l'hamiltonien :

On utilise un modèle théorique basé sur le formalisme tensoriel [17] et sur la méthode d'extrapolation vibrationnelle développée à Dijon [8]. Considérons une molécule XY_4 où les niveaux vibrationnels sont regroupés en séries de polyades.

Où :

$$H = \sum_{\text{tous les indices}} t_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\Omega(k,n\Gamma)F_1F_2} * T_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\Omega(k,n\Gamma)F_1F_2} \quad (\text{III.7})$$

Dans l'équation les $t_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\Omega(k,n\Gamma)F_1F_2}$ sont les paramètres de l'hamiltonien à déterminer et les $T_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\Omega(k,n\Gamma)F_1F_2}$ sont les opérateurs rovibrationnels définis par :

$$T_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\Omega(k,n\Gamma)F_1F_2} = B(R^{\Omega(k,n\Gamma)} * \varepsilon V_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\Gamma F_1 F_2}) \quad (\text{III.8})$$

Où les opérateurs rovibrationnels sont obtenus par couplage entre les opérateurs rotationnels $R^{\Omega(k,n\Gamma)}$ de degré Ω et de symétrie Γ et les opérateurs vibrationnels $V_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\Gamma F_1 F_2}$

Tandis que B est un facteur numérique égal à [8] :

$$B = \begin{cases} \sqrt{I_1} \left(\frac{-\sqrt{3}}{4} \right)^{\frac{\Omega}{2}} & \text{pour } (k, n\Gamma) = (0, nA_1) \\ 1 & \text{pour } (k, n\Gamma) \neq (0, nA_1) \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

4) Ecriture tensoriel de moment dipolaire :

Une transition n'est active que si l'élément matriciel suivant est non nul [2] :

$$\langle \psi_{r'v'} | \mu_x | \psi_{rv} \rangle = \sum_{\alpha} \langle \psi_{r'} | \lambda_{x\alpha} | \psi_r \rangle \langle \psi_{v'} | \mu_{\alpha} | \psi_v \rangle \quad (\text{III.10})$$

Avec :

$|\psi_{rv}\rangle$: la fonction d'onde rovibrationnelle à l'état initiale.

$|\psi_{r'v'}\rangle$: la fonction d'onde rovibrationnelle à l'état excité.

μ_x : le moment dipolaire moyen dans un état électronique Ψ_e , dans la position fixe sur l'axe OX.

$$\mu_x = \sum_{\alpha} \lambda_{x\alpha} \mu_{\alpha} \quad (\text{III.11})$$

μ_{α} : représentent une composante de $\vec{\mu}$ dans le repère lié à la molécule.

$\lambda_{x\alpha}$: les cosinus directeurs de OX dans ce repère.

On peut développer μ_{α} en série de coordonnées normales $q_{s\sigma}$ car ils dépendent essentiellement des positions des noyaux [2] :

$$\mu_\alpha = \mu_{e\alpha} + \sum_K \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_K} q_K + \frac{1}{2} \sum_{K,l} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_K \partial q_l} q_K q_l \quad (\text{III.12})$$

Dans le groupe T_d les trois composantes du moment dipolaire non transformé forment un tenseur de symétrie F_2 , que l'on peut écrire sous une forme analogue à celle de l'Hamiltonien [8]:

$$\mu_\alpha^{(F_2)} = \sum_{\text{tous les indices}} \mu_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2} \otimes V_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2} \quad (\text{III.13})$$

Les paramètres $\mu_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2}$ s'expriment en fonction des dérivées partielles du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales.

Après une série de transformation de contact les composantes $\mu_\alpha^{(F_2)}$ du moment dipolaire transformé s'écrivent [8]:

$$\mu_\alpha^{(F_2)} = \sum_{\text{tous les indices}} \mu_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2} \otimes \left[R^{\Omega(k,n\Gamma)} * -\varepsilon V_{\{n_S\}\{m_S\}}^{\Gamma \Gamma_1 \Gamma_2} \right]_\alpha^{F_2} \quad (\text{III.14})$$

L'ordre du développement du moment dipolaire est défini par [2] :

$$\text{Ordre} = \text{degré rotationnel} + \text{ordre vibrationnel} - 1$$

1) Intensité d'une transition :

L'intensité de la transition (raie d'absorption) est liée à la probabilité de la molécule à effectuer cette transition lorsqu'elle interagit avec une onde électromagnétique (c'est-à-dire le rayonnement lumineux) de fréquence adéquate. Le nombre de molécules présents dans l'état initial influence l'intensité de l'absorption. En traitant ce problème d'un point de vue thermodynamique statistique, la population (le nombre de molécules) se trouvant dans un niveau énergétique quantifié, noté i , peut être écrite [7] :

$$N_i = k g_i \exp\left(\frac{-E_i}{K_B T}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

k : La constante de proportionnalité.

g_i : La dégénérescence du niveau i .

E_i : Son énergie.

K_B : La constante de Boltzmann.

T : La température.

En sommant cette équation sur l'ensemble des niveaux énergétiques nous pouvons déterminer la constante de proportionnalité :

$$N = \sum_i N_i \quad (\text{IV.2})$$

Et :

$$K = \frac{N}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right)} \quad (\text{IV.3})$$

Puis :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-E_i / K_B T)}{\sum_i g_i \exp(-E_i / K_B T)} \quad (\text{IV.4})$$

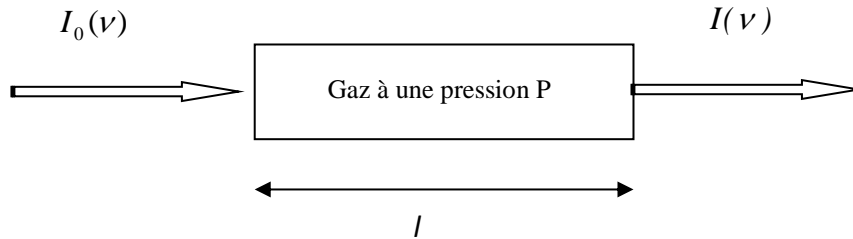
Avec la fonction de partition $Q(T)$:

$$Q(T) = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{K_B T}\right) \quad (\text{IV.5})$$

Pour une molécule donnée et pour une température fixe, la fonction de partition est une constante.

La luminance d'un rayonnement $I(\sigma)$ lors d'un trajet optique au sein d'un milieu est fixée par la loi de Beer-Lambert.

On peut schématiser une expérience d'absorption par [2] :



En effet, la transmission T de ce même milieu est donnée par le rapport entre la luminance à l'entrée de ce milieu et celle de sortie et s'écrit :

$$T(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)} = \exp[-\alpha(\sigma, T, P) \cdot N(T, P) \cdot l] \quad (\text{IV. 6})$$

Le coefficient d'absorption α dépend du nombre d'onde σ , de la température T et de la pression P de la molécule considérée.

Si l'échantillon est constitué de plusieurs espèces on note p_i la pression partielle pour la molécule i et la pression totale P est alors la somme de toutes les pressions partielles et la concentration C_i de la molécule i est le rapport de sa pression partielle sur la pression totale.

$$P = \sum p_i \quad (\text{IV. 7})$$

$$C_i = \frac{p_i}{P} \quad (\text{IV. 8})$$

$N(P, T)$: Le nombre de molécules absorbantes, dépend de la pression et de la température et est calculé à partir de la loi de Mariotte [4] :

$$N(P, T) = L_0 \frac{P T_0}{P_0 T} \quad (\text{IV. 9})$$

Avec :

L_0 : Le nombre de Loschmidt (nombre de molécules par cm^3 dans les conditions standards de température et de pression) = $2.6867773 \cdot 10^{19} \text{ mol.cm}^{-3}$.

P_0 : Est la pression atmosphérique = 1013.25 mbar et $T = 273.15 \text{ K}$.

Cette relation est valable pour un milieu non-diffusant à température homogène.

On va voir que les fréquences d'absorption σ_0 donnent la position des raies lors d'une transition d'un niveau initial E_i à un niveau final E_f .

$$E_f - E_i = hc\sigma_{fi} \quad (\text{IV.10})$$

L'absorption provoquée par cette transition possède une certaine largeur spectrale (non monochromaticité) et est soumise à différents types d'élargissement que nous allons détailler par la suite.

Le coefficient d'absorption peut s'écrire :

$$\alpha(\sigma, T, P) = S(T) \cdot f(\sigma - \sigma_{fi}, T, P) \quad (\text{IV.11})$$

Où :

$S(T)$: Est l'intensité intégrée de la raie qui caractérise la force de la transition.

$f(\sigma - \sigma_{fi}, T, P)$: Le profil spectral de la raie qui caractérise la répartition de celle-ci autour de la fréquence centrale σ_{fi} .

Ce profil est normalisé :

$$\int f(\sigma - \sigma_{fi}, T, P) \cdot d\sigma = 1 \quad (\text{IV.12})$$

L'intensité intégrée de la transition entre les niveaux i et f est donnée par la formule [17] :

$$S_{fi}(T) = \frac{8\pi^3}{hcQ_{RV}(T)} \nu_{fi} \left[1 - \exp\left(\frac{-hc\nu_{fi}}{K_B T}\right) \right] \cdot \frac{L T_0 g(C_i) \exp\left(\frac{-hcE_i}{K_B T}\right)}{T} \cdot \sum_{M_i M_f} |\langle \tilde{i} | \tilde{\mu}_x | \tilde{f} \rangle|^2 \quad (\text{IV.13})$$

Avec :

$g(C_i)$: Poids statistique ne dépend que de la symétrie C et commun aux deux niveaux concernés.

E_i : Niveau d'énergie initial de transition : détermine la dépendance en température de l'intensité.

h : La constante de Plank = $6.626175 \cdot 10^{-27}$ erg.s.

$R_{fi} = \sum_{M_i M_f} |\langle \tilde{i} | \tilde{\mu}_x | \tilde{f} \rangle|^2$: Moment de transition de vibration-rotation de la molécule :

Est indépendant de la pression et de la température.

Q_{RV} : Fonction de partition.

Ceci implique que si nous connaissons l'intensité de la transition à une température de référence T, nous pouvons en déduire la dépendance de l'intensité en fonction de la température [7].

$$S_{fi}(T_1) = S_{fi}(T_2) \frac{T_2}{T_1} \frac{Q_{RV}(T_2)}{Q_{RV}(T_1)} e^{\frac{-E_i}{K_B} \left[\frac{T_1+T_2}{T_1 T_2} \right]} \quad (\text{IV. 14})$$

Dans l'approximation harmonique du rotateur rigide, la fonction de partition peut se scinder en deux contributions, d'une part la partie rotationnelle et d'autre part la partie vibrationnelle, on a :

$$Q(T) = Q_R(T) \cdot Q_V(T) \quad (\text{IV.15})$$

La fonction de partition vibrationnelle peut s'écrire sous la forme générale [17] :

$$Q_V(T) = \prod \left[1 - \exp\left(\frac{-hc\sigma_M}{K_B T}\right) \right]^{-d_v} \quad (\text{IV. 16})$$

Où M est le nombre de modes.

d_v : Dégénérescence du mode vibrationnel.

La fonction de partition approchée est très précise, a été calculé par Robiette et Dang-Niiu [17] :

$$Q_R(T) = \sum_i g(C_i) (2J_i + 1) e^{\frac{-E_i}{K_B T}} \quad (\text{IV. 17})$$

E_i : niveau d'énergie initial de transition.

2) Ligne et position spectrale des raies d'absorption :

D'un point de vue corpusculaire, l'énergie d'un photon est E :

$$E = h\nu = hc\sigma \quad (\text{IV. 18})$$

Avec :

ν : La fréquence de transition ;

σ : Le nombre d'onde ;

Les molécules interagissant avec les photons peuvent être considérées comme un milieu très dilué et possédant donc des niveaux d'énergie discrets. Donc si un rayonnement lumineux irradie une molécule se trouvant dans un certain état quantique, il est alors possible que la molécule absorbe ces photons. En particulier si l'énergie du photon est exactement la même que l'énergie entre l'état initial et un état d'énergie supérieur alors la molécule peut absorber

un photon et effectuer une transition de l'état d'énergie E_2 à E_1 . C'est la condition de fréquence de Bohr [7] :

$$E_{\text{photon}} = E_2 - E_1 \quad (IV.19)$$

D'après la loi de Bohr les niveaux d'énergie et les spectres devrait présenter l'allure suivante [8]:

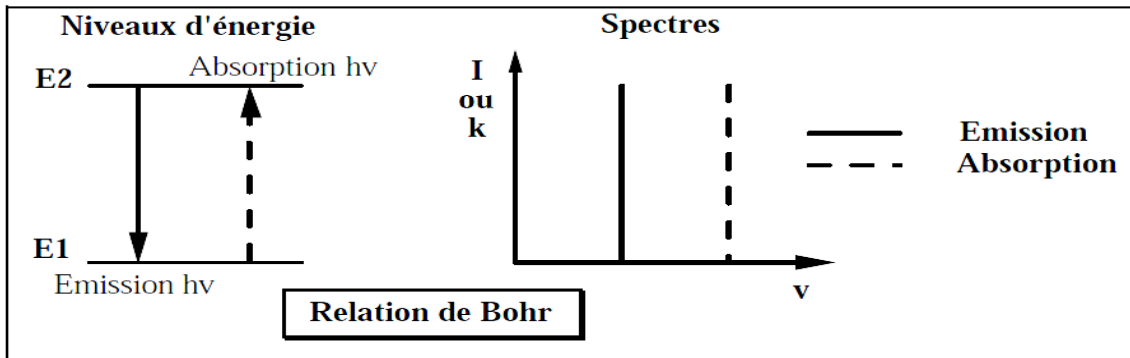


Figure (IV.1) : représentation d'énergie et de spectre.

Donc la ligne spectrale est un graphe représentant l'absorption de lumière par un système constitué par des molécules en fonction de la fréquence de la lumière incidente.

La transition est une opération de passage d'un état vers un autre état excité. Ce déplacement (absorption – émission) forme une ligne spectrale.

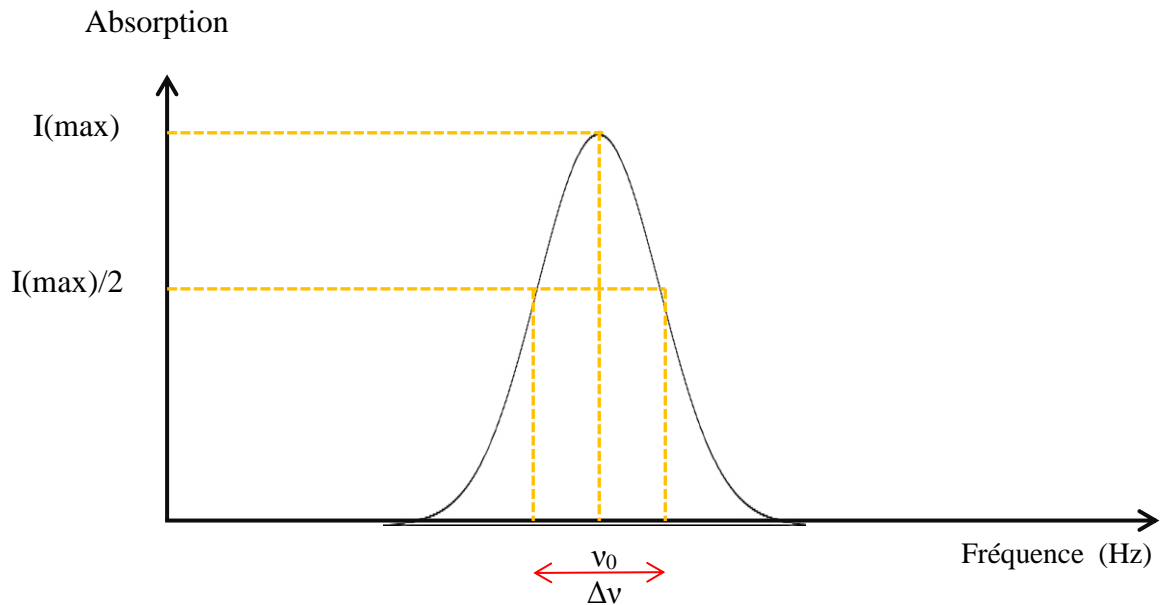


Figure (IV.2) : représentation d'une ligne spectrale.

Donc on peut définir un spectre comme un ensemble des lignes spectrales de l'absorbance (transmittance) en fonction de la fréquence (nombre d'onde).

3) Elargissement des lignes spectrales :

Nous allons voir dans cette section les processus microscopiques et macroscopiques responsables de l'élargissement des raies spectrales, et comment l'étude de ces profils permet d'obtenir des informations sur les conditions physiques dans les milieux concernés. il existe trois causes principales de l'existence de cette largeur :

- Le principe d'incertitude, à l'origine de la largeur "naturelle"
- L'effet Doppler, responsable de la largeur Doppler
- Les collisions entre émetteurs ou absorbeurs, conduisent à la largeur "Lorentz"

La largeur de la raie est mesurée à mi-hauteur de la raie (valeur de l'intensité égale à la moitié de l'intensité I_{\max} au centre de la raie).

3-1) Largeur naturelle d'une raie

Chaque raie possède d'un premier abord une largeur naturelle. Celle-ci est liée à la durée de vie limitée τ de l'atome dans son état excité. L'élargissement intrinsèque de la raie est lié au principe d'incertitude d'Heisenberg [7] :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad (\text{IV. 20})$$

Si $\Delta t = \tau$ et $\Delta E = h \cdot \Delta \nu$, alors :

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (\text{IV. 21})$$

- τ : Est la "durée de vie" de l'atome à l'état excité (de l'ordre de 10^{-8} s pour des atomes libres et pour les raies de résonance qui sont les raies provenant du niveau excité le plus probable parmi les niveaux excités les plus proches de l'état fondamental)
- ΔE : Représente la "largeur" ou l'incertitude liée à l'énergie de l'état excité (donnée par la relation de Bohr ou celle de Ritz). Cette largeur est irréductible: elle ne serait nulle que si la durée de vie de l'atome ou la molécule dans l'état excité était infinie, ce qui signifierait alors que l'atome ou la molécule n'émettrait plus.

Le temps de vie est inversement proportionnel au coefficient d'Einstein de l'émission spontanée. La largeur naturelle d'une raie varie d'ailleurs en fonction de sa fréquence. Dans l'infrarouge elle est de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1} . En effet d'autres processus physiques dépendant de l'environnement (notamment de la pression) impliquent différents processus d'élargissement de cette raie.

On peut réécrire la largeur naturelle d'une raie d'absorption suivant [17] sous la forme:

$$\Delta\nu \geq \frac{32\pi^3\nu^3}{(4\pi\epsilon_0)3hc^3} |R^{nm}|^2 \quad (\text{IV. 22})$$

Avec :

$R^{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau$ est le moment de transition.

ϵ_0 est la permittivité de vide.

μ : Le moment dipolaire permanent.

A cause du facteur ν^3 , l'étalement en fréquence $\Delta\nu$ est beaucoup plus important pour un état électronique excité, typiquement 30 MHz, que pour un état rotationnel excité, typiquement de 10^{-4} à 10^{-5} Hz.

Ce type d'élargissement des lignes spectrales forme un profil lorentzien.

3-2) Elargissement Doppler : profil gaussien

A faible pression, l'effet Doppler résultant de l'agitation thermique des molécules est le processus dominant. En effet, la fréquence de transition d'une molécule ou d'un atome ayant absorbé une radiation dépend de la vitesse de celui-ci par rapport à l'observateur. La non uniformité de ces vitesses, exprimée par une distribution statistique de Maxwell-Boltzmann entraîne une dispersion en fréquence par rapport à la fréquence centrale.

Le profil de raie qui s'en suit est alors caractérisé par un profil gaussien. Généralement cet élargissement plus grand que la largeur naturelle des transitions.

L'élargissement Doppler s'écrit sous la forme [17] :

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{c} \sqrt{\left(\frac{2 K T \ln 2}{m}\right)} \quad (\text{IV. 23})$$

Où :

m : La masse de la molécule.

La fonction de profil de cet élargissement s'écrit sous la forme [7] :

$$f_D(\sigma - \sigma_{fi}) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot \exp \left[-\ln(2) \cdot \left[\frac{\sigma - \sigma_{fi}}{\gamma_D} \right]^2 \right] \quad (\text{IV. 24})$$

L'expression de la section efficace d'absorption σ_D s'écrit :

$$\sigma_D = \frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp \left(-\ln 2 \frac{\Delta\nu}{\gamma_D} \right) \quad (\text{IV. 25})$$

Où :

$$\gamma_D(T) = \sigma_{ij} \sqrt{2 \cdot \ln 2 \frac{K_B \cdot T}{m \cdot c^2}} = 3.58109 \cdot 10^{-7} \cdot \sigma_{ij} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{IV. 26})$$

Avec :

S : La force de la raie

$\gamma_D(T)$: La demi-largeur de raie.

M : La masse molaire.

Le profil Doppler n'est valide que dans le cas où le libre parcours moyen des molécules est grand devant la longueur d'onde correspondant à la transition : c'est le cas pour des valeurs de faibles pression.

3-3) Elargissement collisionnel : profil lorentzien

A haute pression, le processus dominant est lié aux processus collisionnels entre les molécules et résulte en un profil lorentzien. Ceci est dû au fait que, lors de ces collisions, un échange d'énergie a lieu entre les molécules, modifiant et élargissant ainsi leurs niveaux d'énergie.

La fréquence de cet élargissement s'écrit [17] :

$$\Delta\nu = [2\pi\tau]^{-1} \quad (\text{IV. 27})$$

Tel que :

τ : La durée de vie moyenne entre deux collisions.

Dont le but de minimiser ce type d'élargissement, il suffit de manipuler à une pression basse pour augmenter le temps moyen entre deux collisions.

La fonction de profil s'écrit [4] :

$$f_c(\sigma - \sigma_{fi}) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma_c}{(\sigma - \sigma_{fi} - \delta_c)^2 + \gamma_c^2} \quad (\text{IV. 28})$$

La section efficace d'absorption peut s'écrire de la forme suivante :

$$\sigma_c = \frac{S}{\pi\gamma_c} \cdot \frac{1}{1 + (\Delta\nu/\gamma_c)^2} \quad (\text{IV. 29})$$

Avec :

$\Delta\nu$: L'écart spectral au centre de raie ;

γ_c : La demi largeur de raie à mi-hauteur

Cependant, on considère généralement deux types de collisions pour lesquelles le coefficient d'élargissement diffère. D'une part, nous considérerons les collisions entre molécules du même type caractérisées par un coefficient d'auto-élargissement noté $\gamma_{\text{self}}(T)$. D'autre part nous considérons les collisions d'une molécule avec les molécules d'air (i.e. des autres constituants de l'air) environnantes que nous caractériserons par un coefficient d'élargissement $\gamma_{\text{air}}(T)$. Ces paramètres étant dépendants de la température, ils s'expriment généralement par rapport à une température de référence qui est la température standard $T_0 = 296 \text{ K}$ et sont exprimés comme $\gamma_{\text{air}0}$ et $\gamma_{\text{self}0}$.

Le coefficient d'élargissement collisionnel s'écrit donc :

$$\gamma_c(T, P) = \gamma_{\text{self}0} \cdot \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta_{\text{self}}} + \gamma_{\text{air}} \cdot \frac{P_{\text{air}}}{P_0} \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta_{\text{air}}} \quad (\text{IV. 30})$$

En le réécrivant en fonction de la pression totale et de la concentration C du composé étudié, nous obtenons [4] :

$$\gamma_c(T) = \frac{P}{P_0} \cdot \left[\gamma_{\text{self}0} \cdot C \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta_{\text{self}}} + \gamma_{\text{air}} \cdot (1 - C) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta_{\text{air}}} \right] \quad (\text{IV. 31})$$

Et dans sa forme générale :

$$\gamma_c = \gamma_{c0} \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta} \quad (\text{IV. 32})$$

3-4) Profil de Voigt :

De manière générale, les deux processus d'élargissement (collisionnel et thermique) ont lieu simultanément. Ainsi, ces deux effets peuvent être pris en compte en utilisant un profil de Voigt qui est une convolution d'un profil Gaussien et d'un profil Lorentzien [7]:

$$f_V(\sigma) = f_D(\sigma) \otimes f_c(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_D(\sigma') \cdot f_c(\sigma - \sigma') d\sigma' \quad (\text{IV. 33})$$

Nous pouvons exprimer cette intégrale sous la forme suivante :

$$f_V(\sigma) = \frac{y}{\gamma_D \pi} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x - t)^2} dt \quad (\text{IV. 34})$$

Avec :

$$x = \frac{\sigma - \sigma_{fi} - \delta_c}{\gamma} \sqrt{\ln 2} \quad ; \quad y = \frac{\gamma_c}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2} \quad (\text{IV. 35})$$

Le centre de raie du profil Doppler K_0 est défini comme :

$$K_0 = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (\text{IV. 36})$$

Et finalement, nous pouvons écrire :

$$f_V(\sigma) = \frac{K_0 y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x - t)^2} dt \quad (\text{IV. 37})$$

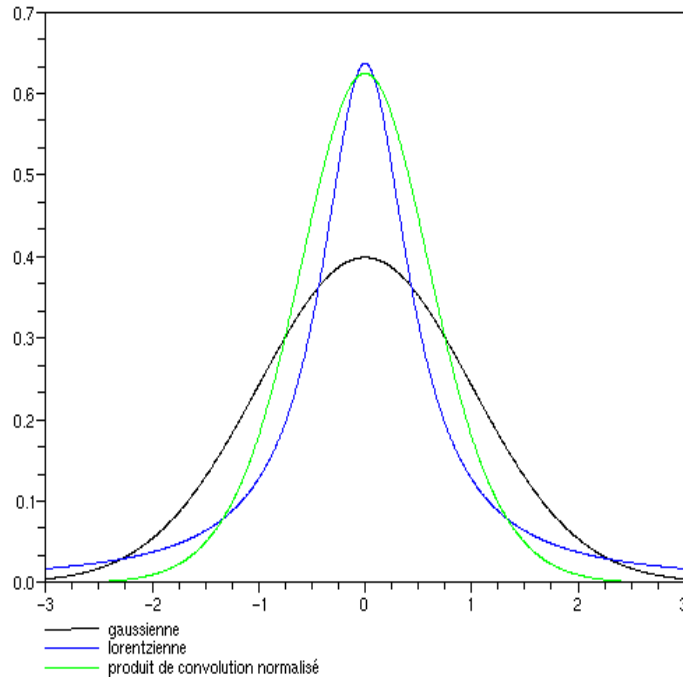


Figure (IV.3) : Profil de Voigt.

3-5) Fonction d'appareil :

La fonction d'appareil dépend généralement de l'appareil d'enregistrement et donnée par l'expérimentateur. Dans notre cas, elle est représentée par sinc^2 .

Où :

$$\text{sinc} = \frac{\sin x}{x} \tag{IV.38}$$

Cette fonction prend la forme suivante :

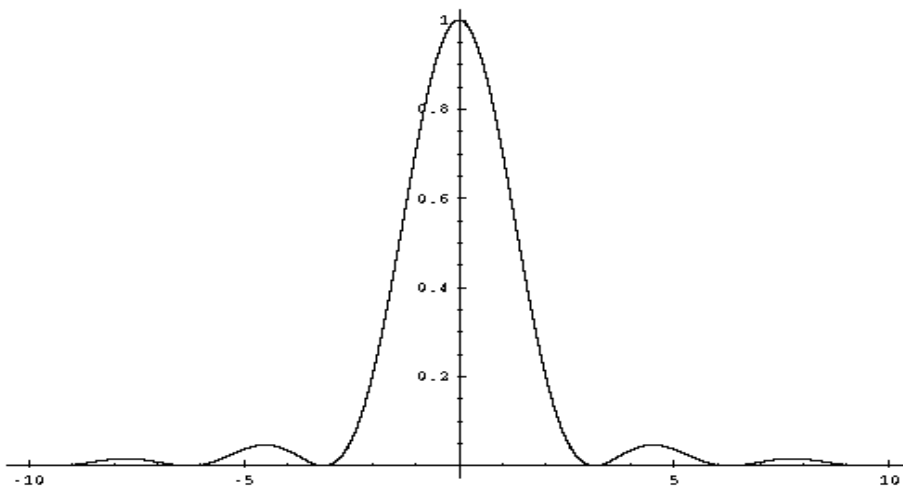


Figure (IV.4) : Profil de la fonction d'appareil sinc^2

Partie I : Règles de sélection et calcul d'intensité :**1) Règles de sélection (cas d'une transition vibrationnelle) :**

Pour une vibration soit active en infrarouge il faut respecter les règles suivantes :

1-1) Variation de moment dipolaire :

Les mouvements de vibration ne sont pas tous actifs en infrarouge. La vibration active en spectroscopie IR correspond à la variation du moment dipolaire.

Une transition vibrationnelle est observée si l'intégrale du moment dipolaire de la transition est différente de zéro c'est-à-dire si :

$$R_{v'v''} = \int \psi_{vib}^* \mu \psi_{vib}'' dr \neq 0 \quad (V.1)$$

μ : Moment dipolaire permanent.

Pour les molécules homonucléaires (H_2, C_2, N_2, \dots), le moment dipolaire est nul et, par conséquent, ces molécules n'émettent pas de spectre de vibration pure dans l'infrarouge. Si durant une transition, le moment dipolaire permanent varie, cette transition est active en infrarouge [2].

Supposons maintenant que le mouvement de vibration se fasse selon l'axe interatomique (axe des x) et supposons que le moment dipolaire varie linéairement avec la distance internucléaire. On a alors, en considérant le développement en série de Taylor [2] :

$$\mu = \mu_0 + (\partial\mu/\partial x)_{x=0} x + \frac{1}{2!}(\partial^2\mu/\partial x^2)_{x=0} x^2 + \dots = \mu_0 + \mu_1 x + \dots \quad (V.2)$$

avec μ_0 est le moment dipolaire en $r = r_0$ et $x = r - r_e$. Il est possible d'évaluer l'élément de matrice R du moment dipolaire en écrivant, en première approximation :

$$R_{x(v'v'')} = \mu_0 \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dx + \mu_1 \int \psi_{v'}^* x \psi_{v''} dx \quad (V.3)$$

Avec $\psi_{v'}$ est écrit pour $\psi_{vib}(v')$. Le premier terme du second membre est nul suite aux relations d'orthogonalité des fonctions d'onde vibrationnelles. Si l'on tient compte de l'expression explicite de ces fonctions d'onde et si on pose $y = \sqrt{a} x$, on trouve :

$$R_{x(v'v'')} = \frac{\mu_1}{a} \int \psi_{v'}^* y \psi_{v''} dy \quad (V.4)$$

Avec :

$$\psi_{v'}(y) = N_{v'} e^{-\frac{y^2}{a}} H_{v'}(y) \tag{V.5}$$

$$\psi_{v''}(y) = N_{v''} e^{-\frac{y^2}{a}} H_{v''}(y) \tag{V.6}$$

Alors :

$$R_{x(v'v'')} = \frac{\mu_1 N_{v'} N_{v''}}{a} \int y H_{v'}(y) H_{v''}(y) e^{-y^2} dy \tag{V.7}$$

Si l'on considère la relation de récurrence que satisfont les polynômes d'Hermite, à savoir [1] :

$$yH_n(y) = 1/2H_{n+1}(y) + nH_{n-1}(y) \tag{V.8}$$

Il vient :

$$R_{x(v'v'')} = \frac{\mu_1 N_{v'} N_{v''}}{a} \left[\frac{1}{2} \int H_{v'}(y) H_{v''+1}(y) e^{-y^2} dy + v'' \int H_{v'}(y) H_{v''-1}(y) e^{-y^2} dy \right] \tag{V.9}$$

La première intégrale est nulle sauf si $v' = v'' + 1$ et la seconde est nulle sauf si $v' = v'' - 1$. On en déduit la règle de sélection :

$$\Delta v = + 1 \quad (\text{absorption}).$$

$$\Delta v = - 1 \quad (\text{émission}).$$

A partir d'une démonstration significative on peut tirer la règle de sélection pour une transition entre deux niveaux rotationnels comme suit [2] :

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

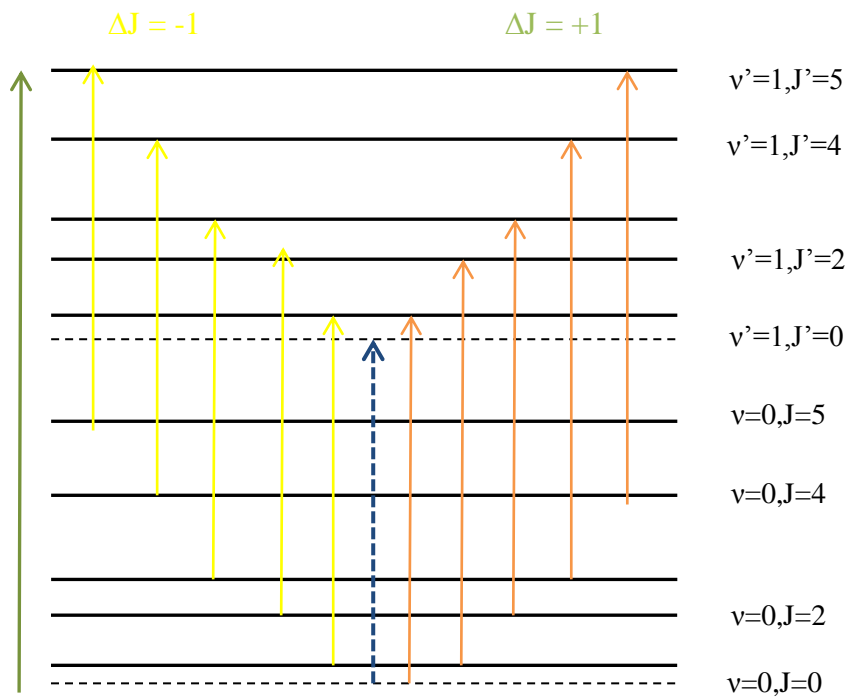


Figure (V.1) : Transition vibration-rotation

$\Delta J = -1$: Branche P;

$\Delta J = 0$: Branche Q ;

$\Delta J = +1$: Branche R.

On peut conclure que :

$\Delta v = 0$ spectre de rotation pure .

$\Delta v = +1$ et $\Delta J = 0, \pm 1$ spectre d'absorption.

$\Delta v = -1$ et $\Delta J = 0, \pm 1$ spectre d'émission.

Une transition vibrationnelle soit observable si :

Processus	Transition Rotationnelles	Rotationnelles	Vibrationnelles (Group T_d)
Absorption	$\Gamma \leftrightarrow \Gamma$	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Gamma_v * \Gamma_{v'} \supset F_2$

Tableau (V.1) : Règles de sélection.

Pour les molécules tétraédriques, on peut observer les transition rovibrationnelles [2] :

$A_1 \leftrightarrow A_2$, $E \leftrightarrow E$, $F_1 \leftrightarrow F_2$.

1-2) La population des niveaux vibrationnels :

L'intensité d'une raie dépend du moment de transition et de la population du niveau de départ.

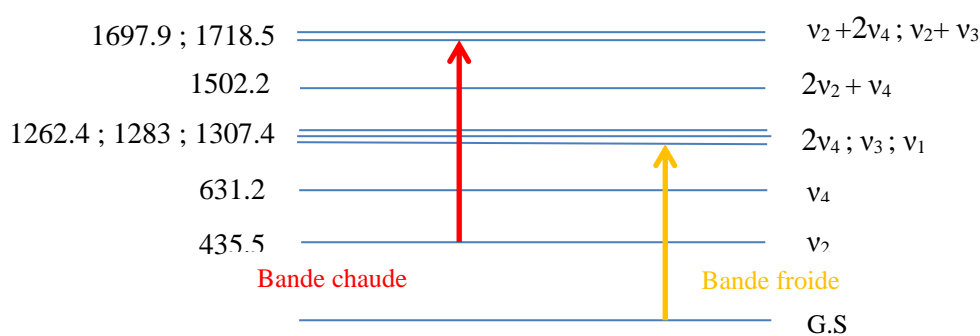


Figure (V.2) : Représentation d'une bande froide et une bande chaude.

La population du niveau vibrationnel de la bande ν_2 :

La formule qui donne le nombre de population à une certaine température donnée pour un niveau vibrationnel est :

$$\frac{N_f}{N_i} = \frac{N_v}{N_0} = \exp\left[\frac{-hc\bar{\nu}}{K_B T}\right] \quad (\text{V.8})$$

Avec :

N_v : Nombre de population du niveau vibrationnel ;

N_0 : Nombre de population du niveau fondamental ;

- **Démonstration de l'existence de la bande chaude :**

1) Nombre de population du niveau vibrationnel de la bande ν_2 à $T = 293^\circ\text{K}$:

En appliquant la formule précédente, on trouve :

$$\frac{N_{\nu_2}}{N_0} = 0.117707$$

C'est-à-dire :

$$N_{\nu_2} \approx 0.12 N_0$$

Ce résultat montre que la bande chaude existe, entre le niveau vibrationnel ν_2 et la dyade $\nu_2 + \nu_3$. On remarque que l'énergie nécessaire pour exciter le niveau fondamental ν_3 (bande froide) est égale à la différence d'énergie entre le niveau ν_2 et le niveau $\nu_2 + \nu_3$ (bande chaude).

$$\bar{E}_{\nu_3} = \bar{E}_{\nu_2 + \nu_3} - \bar{E}_{\nu_2} = 1283 \text{ cm}^{-1}$$

2) D'après la formule (V.8) on cherche l'existence de la bande chaude à $T=23^\circ\text{K}$:

$$\frac{N_{\nu_2}}{N_0} = 1,45 \cdot 10^{-12}$$

Nous déduisons qu'à basse température le niveau vibrationnel ν_2 est dépeuplé, donc on ne peut pas avoir une bande chaude. Pour cette raison, on a utilisé la technique des jets moléculaires, afin d'obtenir une température de l'ordre de 20°K .

1-3) La quantité de rayonnement fournie :

Pour voir une transition entre deux niveaux énergétiques E_1 et E_2 , il faut que la quantité d'énergie absorbée soit égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux.

d'après la relation de Bohr [7] on peut écrire :

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{V.9})$$

Avec :

h : La constante de Plank ;

ν : La fréquence de rayonnement incident.

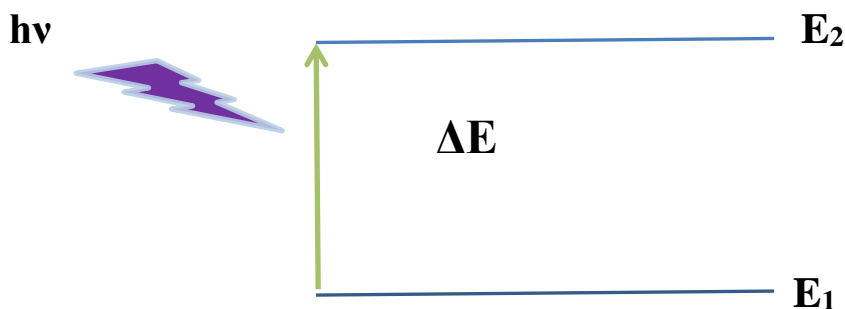


Figure (V.3) : Transition entre deux niveaux.

Exemple : Pour avoir une transition vibrationnelle entre le niveau fondamental et le niveau vibrationnel ν_3 de la molécule CF_4 , il faut que le rayonnement incident soit égale à la différence d'énergie des deux niveaux (Fondamentale et le niveau vibrationnel ν_3).

Dans notre cas on irradie la molécule par une source de rayonnement infrarouge dans la région 1283 cm^{-1} . D'après la figure (V.2) on obtient :

$$\bar{E}_{\nu_3} - \bar{E}_{GS} = 1283 \text{ cm}^{-1}$$

Donc la quantité du rayonnement incidente est suffisante pour exciter la molécule et d'avoir une transition vibrationnelle ν_3 .

Partie II : Programmes réalisés et résultats :

1) Introduction :

Dans ce travail nous avons utilisé quelques programmes de simulation et d'analyse du spectre. Ces programmes sont une partie d'un ensemble de programmes appelé STDS (Spherical Top Data System) pour les molécules tétraédriques qui nous a permis de calculer les énergies et les intensités.

Nous avons réalisé un programme matlab pour dessiner simultanément les deux spectres calculé et expérimental et un programme simul qui calcule les intensités et les fréquences en tenant compte des différents élargissements (voir la figure (V.4)) :

- Elargissement naturel des raies ;
- Elargissement collisionnel ;
- Elargissement Doppler ;
- Fonction d'appareil.

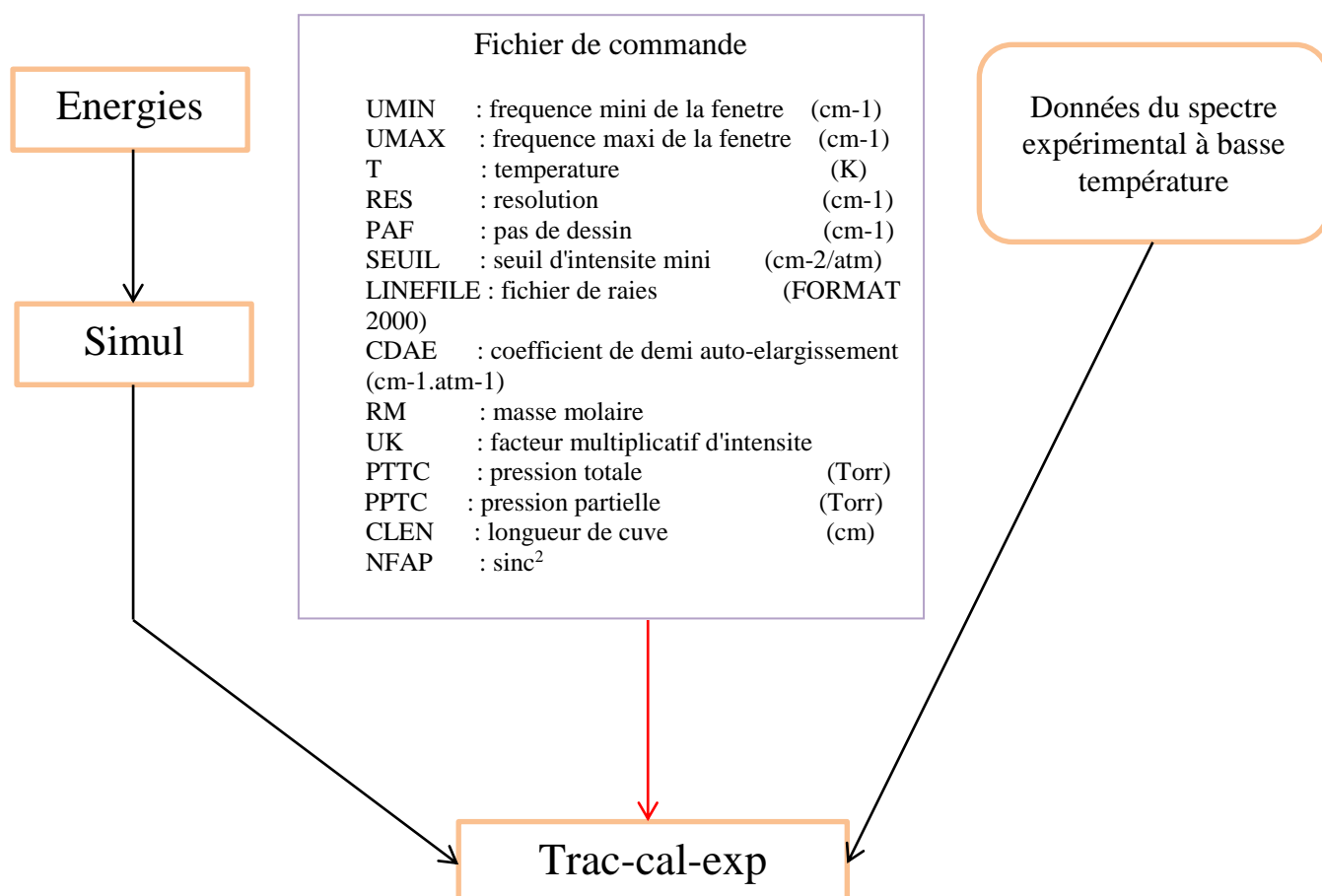


Figure (V.4): Organigramme des programmes de dessin [2]

2) Description des programmes :**2-1) Simul (voir annexe 1) :**

- Il calcule, les fréquences ν_{if} et les intensités ; à partir de la formule (IV.13) et les données des éléments matriciels du moment dipolaire (à l'ordre 0) en tenant compte des différents élargissements. On prend comme élargissement final de la raie, le profil de Voigt qui est le produit de convolution entre les deux fonctions des profils Lorentzien et Gaussien.

2-2) Trace-cal-exp (voire annexe 2) :

Ce programme dessine les deux spectres calculé et expérimental, et les superpose afin de pouvoir vérifier nos calculs.

3 – Résultats obtenus :

Le tableau suivant représente quelques valeurs de l'intensité en fonction de l'énergie :

Energie (cm ⁻¹)	Intensité
1282.986000	0.851924
1282.987000	0.842005
1282.988000	0.829445
1282.989000	0.815095
1282.990000	0.800034
1282.991000	0.785513
1282.992000	0.772914
1282.993000	0.763510
1282.994000	0.758400
1282.995000	0.758347
1282.996000	0.763704
1282.997000	0.774209
1282.998000	0.788861
1282.999000	0.806103
1283.000000	0.824018
1283.001000	0.840613
1283.024000	0.718348
1283.414000	0.863881
1283.415000	0.872108
1283.416000	0.877137
1283.417000	0.879933
1283.418000	0.881312
1283.419000	0.882000
1283.420000	0.882495
1283.421000	0.883046
1283.422000	0.883814
1283.423000	0.884834
1283.424000	0.886037
1283.425000	0.887367
1283.426000	0.888682
1283.550000	0.820154
1283.551000	0.793339
1283.552000	0.768622
1283.553000	0.749346
1283.554000	0.738242
1283.555000	0.736896
1283.763000	0.797890
1283.764000	0.757299
1283.765000	0.717464
1283.766000	0.683619
1283.767000	0.660534
1283.768000	0.651602
1283.769000	0.658169
1283.770000	0.679261
1283.771000	0.711778
1283.772000	0.751106
1283.773000	0.792005
1283.774000	0.829578

1283.775000	0.860109
1283.776000	0.881585
1283.777000	0.893837
1283.778000	0.898274
1283.779000	0.897336
1283.780000	0.893797
1283.781000	0.890058
1283.782000	0.887854
1283.783000	0.887862
1284.008000	0.895036
1284.009000	0.894556
1284.010000	0.894785
1284.011000	0.895611
1284.012000	0.896651
1284.013000	0.897410
1284.014000	0.897480
1284.015000	0.896718
1284.016000	0.895324
1284.017000	0.893782
1284.997000	0.899315
1284.998000	0.898934
1284.999000	0.898503
1285.000000	0.898192
1285.001000	0.898116
1285.002000	0.898297
1285.003000	0.898659
1285.004000	0.899060
1285.005000	0.899345
1285.006000	0.899399
1285.007000	0.899190
1285.008000	0.898783
1285.009000	0.898313
1285.010000	0.897942
1285.011000	0.897796
1285.012000	0.897915
1285.013000	0.898240
1285.014000	0.898620
1285.015000	0.898864
1285.016000	0.898805

Sur la figure (V.4) on présente les deux spectres calculé et expérimental.

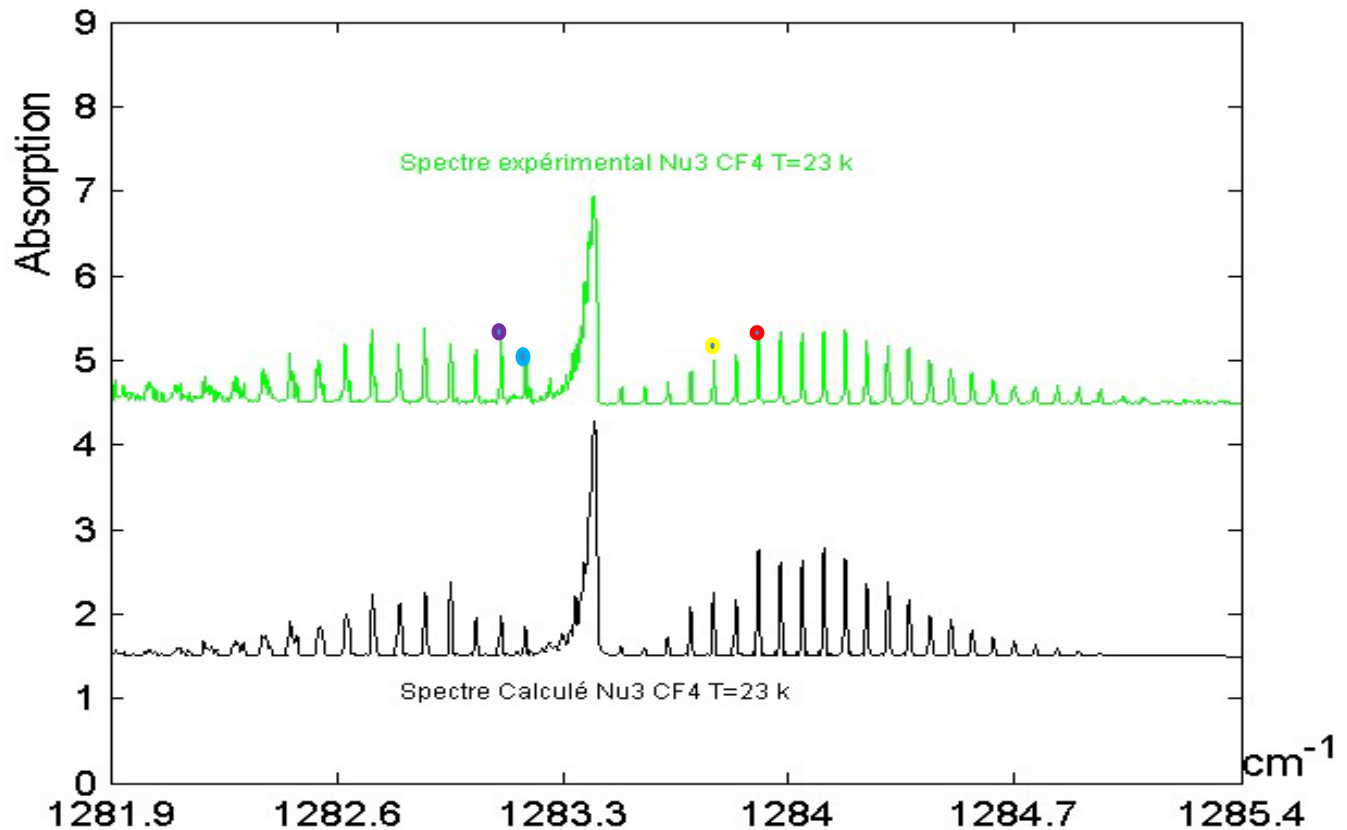


Figure (V.5) : Le spectre calculé et le spectre expérimental.

4) Discussion :

- On remarque que ces spectres sont constitués par trois parties essentielles :

La première partie à gauche représente la branche P ($1281.9 - 1283.3344 \text{ cm}^{-1}$).

La deuxième partie au centre représente La branche Q ($1283.4831 - 1283.4065 \text{ cm}^{-1}$) .

La troisième partie à droite représente la branche R ($1283.5554 - 1285.4 \text{ cm}^{-1}$).

- On observe que les deux spectres sont superposables en énergies, on peut conclure que les paramètres hamiltoniens calculés par Mr Nabi durant son mastère sont bons. Par contre, les intensités diffèrent un petit peu entre le spectre calculé et expérimental, c'est normal car on a utilisé un seul paramètre du moment dipolaire à l'ordre zéro calculé par les travaux précédents.

Sur le spectre expérimental, on remarque quelques différences d'intensités des raies, cela est dû, au fait que la population des niveaux bas de la transition est soit plus ou moins peuplée.

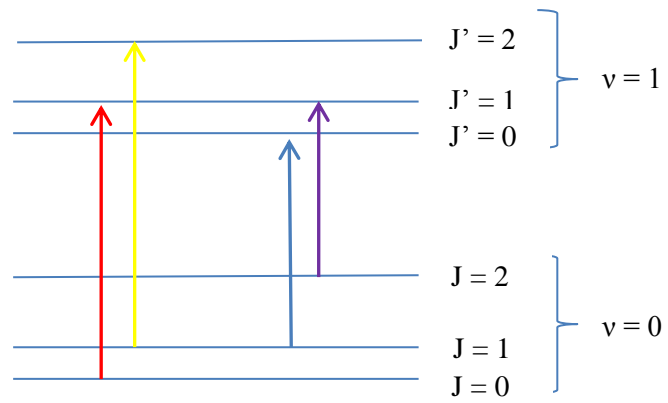


Figure (V.6) : Schéma représente quelques transitions.

Conclusion et Perspectives

Ce travail, m'a permis de m'initier à la recherche scientifique, et surtout comprendre l'analyse spectrale.

Nous avons réalisé et comprendre des programmes fortran et matlab, pour reproduire des spectres en tenant compte des phénomènes et conditions données par les expérimentateurs.

Pour bien obtenir un spectre identique en fréquences et en intensités entre le spectre calculé et expérimental, il faut faire un ajustement en fréquences et en intensités c'est-à-dire développer l'hamiltonien et le moment dipolaire à un ordre supérieur et déterminer leurs paramètres.

Ce travail pourra être l'objet d'une thèse de doctorat.

Annexe 1 :

Programme Fortron pour calculé les intensités et les élargissements:

```

IG = 0
IF( NMI .NE. 0 ) THEN
  DO I=1,NEC
    SP(I) = 1.D0
  ENDDO
ENDIF
LO = 1
NUSP = -NMI-1

ICNUI = NUSP-NMI
XU = VCMIN+NUSP*PASU
XUMIS = XU-(NPVS-1)*PASU
XUMAS = XU+(NPVS-1)*PASU
DO I=1,NF
  XUMI(I) = XU-(NPV(I)-1)*PASU
  XUMA(I) = XU+(NPV(I)-1)*PASU
ENDDO

NUSP = NUSP+1
ICNUI = ICNUI+1
IF( ICNUI .EQ. NUI ) ICNUI =
YY = YYCAL()
IF( NMI .NE. 0 ) THEN
  SP(NEC+1) = YY
  DO I=1,NEC
    SP(I) = SP(I+1)
  ENDDO
ENDIF
IF( NUSP .LT. NMI ) GOTO 24
IF( ICNUI .NE. 0 ) GOTO 24

Y = 0.D0

CONTINUE
DO L=L0,NTRA
  IKL = K(L)
  FREQC = FREQ(IKL)
  IF( FREQC .LT. XUMIS ) THEN
    LO = LO+1
    GOTO 25
  ENDIF
  IF( FREQC .GT. XUMAS ) GOTO 28
  NFC = INC(IKL)
  IF( FREQC .LT. XUMI(NFC) .OR.
    FREQC .GT. XUMA(NFC) ) CYCLE E27
  X = ABS(FREQC-XU)
  LVO = 1+INT(X/PASU)

IF( TRANS .OR.
  ABSOR ) THEN
  YYCAL = EXP(-Y)
ELSE
  YYCAL = Y
ENDIF

RETURN
END FUNCTION YYCAL

```

PRISE EN COMPTE DE LA FONCTION D'APPAREIL

```

NMI = 0
IF ( NFAP .EQ. 'dirac' ) THEN
  RES = 0.D0
  PASU = PAF
  NUI = 1
  GOTO 22
ELSEIF( NFAP .EQ. 'sinc' .OR. &
        NFAP .EQ. 'sinc2' ) THEN
  FNOE = 25.D0
  NMI = INT(FNOE*RES/PASU)
  DO WHILE( NMI .GT. MXNMI )
    CALL RESIZE_MXNMI
  ENDDO
  IF( NMI .EQ. 0 ) GOTO 22
  NEC = 2*NMI+1
  J1 = NMI+1
  J2 = NMI+2
  FA(J1) = 1.D0
  PAS = FNOE*PI/NMI
  IF( NFAP .EQ. 'sinc2' ) PAS = PAS*.5D0
  CPAS = 0.D0
  DO I=J2,NEC
    CPAS = CPAS+PAS
    FA(I) = DSIN(CPAS)/CPAS
  ENDDO
  IF( NFAP .EQ. 'sinc2' ) THEN
    DO I=J2,NEC
      FA(I) = FA(I)*FA(I)
    ENDDO
  ENDIF
ELSEIF( NFAP .EQ. 'gauss' ) THEN
  XLIM = SQRT(-LOG(1.D-4))*RES/(2.D0*Q1)
  NMI = XLIM/PASU

  CMID = (UMIN+UMAX)/2.D0
  NPVS = 0
  DO I=1,NF
    PRINT 3001, TRIM(NOM(I))
    SL = CDAE(I)*PTA(I)
    SD = 3.581097D-7*SQRT(T/RM(I))*CMID
    IF( RAMAN ) SD = SQRT(SD*SD+RES*RES)
    SGP = Q1/SD
    YV = SL*SGP
    NPV(I) = 101
    CALL CPF12(0.D0,YV,WRM,WI)

    XV = (NPV(I)-1)*PASU*SGP
    CALL CPF12(XV,YV,WR,WI)
    IF( WR .LT. WRM*1.D-4 ) THEN
      PRINT 3005, (NPV(I)-1)*PASU
      GOTO 13
    ENDIF
    NPV(I) = NPV(I)+10
    DO WHILE( NPV(I) .GT. MXNPV )
      CALL RESIZE_MXNPV
    ENDDO
    GOTO 12

    IF( NPV(I) .GT. NPVS ) NPVS = NPV(I)
  ENDDO

```

Annexe 2 :**Programme Matlab pour dessiner les deux spectre (expérimental et calculé)****simultanément :**

```

function des_cal_exp_at

global xcal ycal frcal attribcal frpexp cinpexp frcxplm0 attricxplm0
numero frenum

close

umin=xcal(1)

ind_xcal=find(xcal);

ind_xcalmax=max(ind_xcal);

umax=xcal(ind_xcalmax)

x1=input('x1 : ');

xmin=x1;

dx=input('dx : ');

div=input('div : ');

xmax=x1+dx ;

ind_xcal=find(xcal >= xmin & xcal <= xmax);

dxcal=xcal(ind_xcal);

dycal=ycal(ind_xcal);

ind_frpexp=find(frpexp);

ind_frpexp=find(frpexp >= xmin & frpexp <= xmax);

dfrpexp=frpexp(ind_frpexp);

dcinpexp=cinpexp(ind_frpexp);

h=figure('Position',[100 50 500 500], ...
        'NumberTitle','off', ...
        'PaperOrientation','landscape', ...
        'PaperPosition',[.085 .45 11 8]);

clf

a1=axes('Position',[.1,.08,.8,.9]) ;

set(a1,'DefaultLineClipping','off')

set(a1,'FontName','courier','FontSize',9)

```

```

ylimin=-0.2;
mx=[xmin xmax] ;
mxt=(xmax-xmin)/div ;
mmx=[xmin:mxt:xmax] ;

plot(dxcal,dycal+1.5,'k',dfrpexp,dcinpexp+4.5,'g')
ylimax=9. ;
set(a1,'Xlim',mx,'XTick',mmx,'YLimMode','manual','YLim',[0. ylimax])
text(x1+dx,+0.30,'cm^{-1}','FontSize',10);
    text(x1-.25,6.,'Absorption','Rotation',+90,'FontSize',10);

hold on

ind_frcal=find(frcal >= xmin & frcal <= xmax);
dfrcal=frcal(ind_frcal);
ind_calmin=min(ind_frcal);
ind_calmax=max(ind_frcal);
nbfrcald=ind_calmax - ind_calmin +1;

if isempty(dfrcal) == 0
    xpos=[dfrcal;dfrcal;dfrcal] ;
    xpos=xpos(:) ;
    ypos=zeros(1,length(dfrcal)) ;
    ypos=[ypos+ylimin+2.10;ypos+ylimin+2.4;ypos+NaN] ;
    ypos=ypos(:) ;

dfrcal = [] ;
xpos= [] ;
ypos= [] ;
end

```

```

ind_frcxplm0=find(frcxplm0 >= xmin & frcxplm0 <= xmax);
dfrcxplm0=frcxplm0(ind_frcxplm0);
ind_cxplm0min=min(ind_frcxplm0);
ind_cxplm0max=max(ind_frcxplm0);

if isempty(dfrcxplm0) == 0
    xpos=[dfrcxplm0;dfrcxplm0;dfrcxplm0] ;
    xpos=xpos(:);
    ypos=zeros(1,length(dfrcxplm0)) ;
    ypos=[ypos+5.8;ypos+5.5;ypos+NaN] ;
    ypos=ypos(:) ;

dfrcxplm0 = [] ;
xpos= [] ;
ypos= [] ;
end

ind_frenum=find(frenum >= xmin & frenum <= xmax);
dfrenum=frenum(ind_frenum);
ind_nummin=min(ind_frenum);

if isempty(dfrenum) == 0

    dfrenum = [] ;
end

ch1=gtext('Spectre expérimental Nu3 CF4 T=23 k','FontSize',6,'color','g');
ch2=gtext('Spectre Calculé Nu3 CF4 T=23 k','FontSize',6,'color','k');

print -dtiff Nu3_CF4_23k
dxpts = [] ;
dyo_c = [] ;
retour;

```


- [1] A. EL HAJJI .Université Mohammed V . Faculté des sciences . Master chimie. M2 . Cours de Spectroscopie Vibrationnelle.
- [2] Emile Biément , spectroscopie moléculaire , structure moléculaire et analyse spectrale, 1^{er} éd .
- [4] Voel Meillier.Spectroscopies.Nouveau programme de sciences physiques de Terminale S
- [5] Marie-Pierre Gageot , spectroscopie optique, Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement.
- [6] <http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/Master de Sciences Analytiques-M9 Spectr. UV-visible/Word/Master Sc Anal Cours IR>.
- [7] Fabien MARNAS , mesure du dioxyde de carbone (CO₂) atmosphérique par lidar dial. these de doctorat de L'école polytechnique.
- [8] " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne . Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation
- [9] Papousek D et Aliev M.R, Moléculaire Vibrational-Rotational Spectra, Elsevier , Amsterdam (1982).
- [10] Laura FATELA . Utilisation de la spectroscopie proche infrarouge comme outil PAT pour la quantification de substances en solution.These de doctorat de L'université Joseph Fourier.
- [11] F.Daniels,J.W.Williams,P.Bender,R.A.Albertyand C.D.Cornell.Experimental physical chemistry, P534-541.New york,sixth edition (1962).
- [12] J.Leland Hollenberg, journal of chemical education,47 ,1.P2-14 (1970).
- [13] E.B. Wilson and J.B.Howard.j.Chem.Pys 4,260 (1936).
- [14] B.T.Darling and D.M.Dennison. Phys.Rev 57,128 (1940).
- [15] La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Institut d'enseignement supérieur de la Guyane, 97330 Cayenne, Guyane Française.
- [16] [http://najib-spectra.yolasite.com/resources/TP spectroscopie FTIR. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier \(IRTF\)](http://najib-spectra.yolasite.com/resources/TP spectroscopie FTIR. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)).

- [17] Terki Hassain Mounir . These de Doctorat de l'université de Tlemcen.
- [18] S. Toumi ; Thèse d'état, Laboratoire de spectroscopie moléculaire, Université de Bourgogne, Dijon (France), Décembre 1984.
- [19] Abdelkrim KAAROUR.Detrmination des Parametres de l'hamiltonien des molécules tétraédriques.Application Ala Dyade (v_2, v_3) de la molécule CD_4 .Université Dr.Tahar Moulay Saida.
- [20] F. Herbert, "Spectral line profile :a generalized Voigt function including collisionnal narrowing" , JQSRT, 14, 943, (1974)
- [21] Jean-Marie JOUVARD ; Thèse de doctorat .RELATION ET REDUCTION DES DONNEES SPECTROSCOPIQUES. A l'Université de BOURGOGNE.