



## THESIS / THÈSE

### MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES À FINALITÉ APPROFONDIE

#### Etude de profils spectraux de raies d'absorption infrarouge du protoxyde d'azote dilué dans de l'azote

Appart, Marine

*Award date:*  
2022

*Awarding institution:*  
Universite de Namur

[Link to publication](#)

#### **General rights**

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

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

#### **Take down policy**

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



MÉMOIRE SOUMIS À LA FACULTÉ DES SCIENCES EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES

# Etude de profils spectraux de raies d'absorption infrarouge du protoxyde d'azote dilué dans de l'azote

**Appart Marine**

**Promotrices :**

Pr. M. Lepère - Dr. H. Tran

Août 2022





MÉMOIRE SOUMIS À LA FACULTÉ DES SCIENCES EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES

# Etude de profils spectraux de raies d'absorption infrarouge du protoxyde d'azote dilué dans de l'azote

**Appart Marine**

**Promotrices :**

Pr. M. Lepère - Dr. H. Tran

Août 2022

UNIVERSITE DE NAMUR FACULTE DES SCIENCES  
Département de Physique  
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR  
Téléphone: + 32(0)81.72.44.90 - Téléfax: + 32(0)81.72.44.64  
E-mail: enseignement.physique@unamur.be - <http://www.unamur.be>

Etude des profils spectraux de raies d'absorption infrarouge du protoxyde  
d'azote dilué dans de l'azote

Appart Marine

## Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude de la transition P(16) appartenant à la bande vibrationnelle  $\nu_1$  du protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) dilué dans de l'azote ( $\text{N}_2$ ). Cette bande de vibration intense a été très peu étudiée, en particulier pour ce mélange gazeux. Nos mesures ont été réalisées à température ambiante à l'aide du spectromètre laser à cascade quantique à haute résolution développé par le Laboratoire Lasers et Spectroscopies. Les spectres expérimentaux ont été enregistrés sur un régime de pressions de  $\text{N}_2$  s'étendant de 10 à 200 mbar pour une pression de  $\text{N}_2\text{O}$  maintenue constante ( $p < 0,5$  mbar). Nous avons cherché à maximiser le rapport signal-sur-bruit des spectres afin de pouvoir considérer leur ajustement par des modèles théoriques prenant en compte des effets physiques fins influençant les profils spectraux.

Les profils de Voigt, Rautian-Sobel'man et Voigt dépendant quadratiquement de la vitesse ont été ajustés sur les profils expérimentaux. En vue de déterminer celui qui reproduit le plus précisément le profil mesuré, selon la pression du mélange gazeux, ces modèles ont été comparés et leurs limitations mises en évidence. Les coefficients d'élargissement collisionnel obtenus, à partir des demi-largeurs collisionnelles issues des ajustements des profils théoriques, sont en bon accord avec la littérature.

Par ce travail, nous ouvrons la voie à l'application du profil de Hartmann-Tran, un modèle très élaboré recommandé par IUPAC. Ce modèle complexe requiert une qualité de mesures expérimentales élevée. La combinaison de la précision des mesures et du choix d'un modèle théorique de profil pertinent permet une meilleure détermination des paramètres collisionnels en vue d'étudier et de comprendre les interactions intermoléculaires.

Mémoire de Master en Sciences Physiques

Août 2022

**Promotrices :**

Pr. M. Lepère - LLS, UNamur, Belgique

Dr. H. Tran - LMD, Ecole polytechnique, Palaiseau, France

UNIVERSITY OF NAMUR FACULTY OF SCIENCES  
Physics Department  
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR  
Phone: + 32(0)81.72.44.90 - Téléfax: + 32(0)81.72.44.64  
E-mail: enseignement.physique@unamur.be - <http://www.unamur.be>

Line shape profile study of infrared absorption transitions of nitrous oxide  
diluted in nitrogen

Appart Marine

## Abstract

This work is devoted to the study of the P(16) transition in the fundamental vibrational band  $\nu_1$  of the nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) diluted in nitrogen ( $\text{N}_2$ ). This strong vibrational band has been rarely studied, especially for this gas mixture. Our measurements were carried out at room temperature with the high-resolution Quantum Cascade Laser spectrometer developed by the Laboratory Lasers and Spectroscopies. The experimental spectra were recorded for  $\text{N}_2$  pressures ranging from 10 to 200 mbar and with a constant pressure of  $\text{N}_2\text{O}$  ( $p < 0,5$  mbar). The experimental conditions were chosen maximizing the signal-to-noise ratio in order to use model taking into account fine physical effects affecting the spectral profiles.

The fits of the spectral line shapes were achieved by using the theoretical models of Voigt, Rautian-Sobel'man and quadratic speed-dependent Voigt profile. In order to determine which one reproduces the most accurately the experimental line shape profile, these profiles were compared and their limitations highlighted. The collisional broadening coefficients obtained, from the collisional half-widths provided by the theoretical profile fits, are in good agreement with the literature.

By this work, we open the doors to the application of the Hartmann-Tran profile, a very elaborated model recommended by the IUPAC. This complex model requires a high quality of experimental measurements. The combination of the accuracy of the measurements and the choice of an adequate theoretical profile model allows a better determination of collisional parameters in order to study and understand the intermolecular interactions.

Master thesis in Physics Sciences  
August 2022

### **Supervisors :**

Pr. M. Lepère - LLS, UNamur, Belgium

Dr. H. Tran - LMD, Ecole polytechnique, Palaiseau, France

# Remerciements

Au terme de cette cinquième année d'études universitaires au sein du Département de Physique, je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui m'ont soutenue et accompagnée tout au long de cette aventure scientifique et humaine enrichissante au travers de laquelle je me suis formée aussi bien intellectuellement que personnellement.

Le Professeur Lepère m'a accompagnée depuis ma troisième année d'études en Sciences Physiques. Je la remercie de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire, de m'avoir guidée et conseillée tout au long de ce travail de recherche. L'ensemble des projets qui ont ponctué cette dernière année ont été rendu possibles grâce à elle. Je tiens à la remercier d'avoir cru en moi et de m'avoir poussée à me dépasser et m'améliorer constamment. Grâce à ma promotrice de mémoire, j'ai eu l'opportunité de rencontrer des scientifiques reconnus - je pense en particulier au Professeur Robert Gamache de l'UML près de Boston - avec lesquels j'ai pu collaborer et me former à la spectroscopie. Je lui en suis extrêmement reconnaissante.

Je souhaite également remercier le Docteur Ha Tran. Nous avons travaillé ensemble à distance par le biais de nos appels hebdomadaires pendant plusieurs mois. Je tiens à la remercier pour sa disponibilité, ses explications et son encadrement lors de la réalisation de ce mémoire. Les discussions scientifiques que nous avons eues ont été constructives et passionnantes. Cette collaboration bienveillante m'a vraiment permis de progresser.

Mes sincères remerciements vont également au Docteur Bastien Vispoel pour son accompagnement durant cette année. Ses conseils judicieux m'ont beaucoup aidée dans ma réflexion et m'ont permis d'orienter mes recherches. En parallèle de ses travaux personnels, il a pris le temps de répondre à mes questions avec gentillesse et patience. Grâce à lui, j'ai beaucoup appris que ce soit sur les différents aspects expérimentaux de ce travail ou en programmation. Je le remercie de m'avoir guidée durant mon travail à Namur et outre-Atlantique.

Je remercie également Olivier Browet qui m'a fait bénéficier de son expertise expérimentale lors de la réalisation de nos campagnes de mesures. Merci à Jean Clément pour ses encouragements et nos échanges lors des moments de pause au laboratoire.

Mes remerciements vont à mes meilleurs amis de Physique. Notre entraide et notre amitié depuis les premiers cours sur les bancs de l'Université me furent très précieux. Merci également au groupe de Master 2 Physique pour l'année que nous avons partagée et à Pierre pour sa présence réconfortante.

Je termine ces remerciements en m'adressant à ma famille qui m'a soutenue, écoutée et encouragée durant mon parcours. Merci à mes parents qui m'ont accordé leur confiance et donné la chance d'entreprendre ces études. Enfin, j'ai une pensée particulière pour Marie Curie qui a inspiré ce choix d'études et dont la photo n'a pas quitté mon bureau durant ces années universitaires.

*La Science consiste à passer  
d'un étonnement à un autre.*

Aristote

---

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Le protoxyde d'azote</b>	<b>4</b>
1.1 Généralité . . . . .	4
1.2 Utilisation et présence dans l'atmosphère terrestre . . . . .	4
1.3 Notions de spectroscopie moléculaire appliquées à la molécule de N <sub>2</sub> O . . . . .	6
1.3.1 Mouvement de rotation . . . . .	7
1.3.2 Mouvement de vibration . . . . .	7
1.3.3 Transition ro-vibrationnelle . . . . .	8
<b>2 Profils spectraux</b>	<b>9</b>
2.1 Facteurs d'élargissement des profils spectraux . . . . .	9
2.1.1 Élargissement naturel . . . . .	9
2.1.2 Élargissement Doppler . . . . .	10
2.1.3 Élargissement collisionnel . . . . .	11
2.2 Effets fins . . . . .	15
2.2.1 Effet Dicke . . . . .	15
2.2.2 Dépendance en vitesse des paramètres collisionnels . . . . .	15
2.3 Modèles théoriques de profils spectraux . . . . .	17
2.3.1 Profil de Voigt . . . . .	17
2.3.2 Profil de Rautian-Sobel'man . . . . .	17
2.3.3 Profils dépendant en vitesse . . . . .	19
2.3.4 Profil de Hartmann-Tran . . . . .	20
<b>3 Spectromètre à laser à cascade quantique</b>	<b>22</b>
3.1 Dispositif expérimental . . . . .	22
3.1.1 Performances de l'appareil . . . . .	24
3.2 Acquisition des données . . . . .	24
3.3 Fonction d'appareil . . . . .	25
<b>4 Résultats expérimentaux</b>	<b>28</b>
4.1 Procédure de traitement des données . . . . .	28
4.2 Premiers ajustements via le profil de Voigt . . . . .	30
4.3 Influence des conditions expérimentales . . . . .	31
<b>5 Ajustements de modèles théoriques de profils spectraux</b>	<b>34</b>
5.1 Code d'ajustement . . . . .	34
5.2 Résultats et discussion . . . . .	35
5.3 Détermination des coefficients d'élargissement collisionnel . . . . .	38

5.4	Compréhension de la disparition de la signature de Voigt pour le système N <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub> . . . . .	43
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>45</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>47</b>

# Introduction

La spectroscopie moléculaire est l'étude de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et les molécules qui composent la matière. Au sein du Laboratoire Lasers et Spectroscopies (LLS) de l'Université de Namur, il est notamment question de spectroscopie d'absorption infrarouge en phase gazeuse. Ce domaine de la science revêt une grande importance à la fois pour l'analyse d'atmosphères planétaires, la problématique des polluants et l'étude des phénomènes physiques se déroulant dans la phase gazeuse.

Le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) est un gaz d'intérêt atmosphérique. Il est le gaz à effet de serre le plus important après le dioxyde de carbone et le méthane. Il participe à la déplétion de la couche d'ozone et sa concentration est en constante augmentation. A partir de mesures précises de concentration de  $\text{N}_2\text{O}$  dans l'atmosphère et de la quantification de ses sources, nous pouvons accéder à une meilleure compréhension du cycle global de l'azote ainsi que de l'influence de nature anthropogénique portée sur ce cycle [1].

Les concentrations atmosphériques des polluants tels que le protoxyde d'azote sont déterminées par des missions de télédétection ou via des capteurs au sol. Pour l'analyse de ces spectres, il est nécessaire de disposer de bases de données de paramètres spectroscopiques tels que la position en nombre d'onde des raies d'absorption, leur intensité, leurs largeur et déplacement induits par la pression. Plusieurs bases de données fournissent grand nombre de ces paramètres pour de nombreuses espèces. Cependant, elles sont très loin d'être complètes. Parmi celles-ci, Hitran (*High-Resolution Transmission*) [2] est l'une des plus fournies et souvent la plus utilisée par les spectroscopistes et atmosphéristes. Les mesures de paramètres collisionnels, tels que la largeur et le déplacement des raies, présentes dans Hitran ont été essentiellement obtenues en utilisant le profil de Voigt [3], modèle théorique fournissant une expression analytique de la forme des raies.

L'amélioration croissante des dispositifs expérimentaux depuis plusieurs dizaines d'années, notamment grâce aux lasers, a permis de mettre en évidence les effets fins influençant le profil spectral [4]. La sensibilité de ces appareils, la très haute résolution spectrale et l'excellent rapport signal-sur-bruit (*Signal-to-Noise Ratio* - SNR) ouvrent ainsi la voie à une meilleure compréhension et modélisation des phénomènes physiques se déroulant dans la phase gazeuse. Au sein de la littérature, un grand nombre d'articles montrent les limites du profil de Voigt, reposant sur des hypothèses physiquement incomplètes, pour de nombreuses molécules (ex.  $\text{H}_2\text{O}$  [5],  $\text{CO}_2$  [6]). De plus, la nécessité de disposer d'un profil plus précis pour le traitement des spectres atmosphériques a été soulignée [7, 8]. Le groupe de travail IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) recommande en 2014 [9] l'utilisation du profil de Hartmann-Tran [10] pour la modélisation des profils expérimentaux de raies en vue de déterminer très précisément les paramètres collisionnels utilisés lors des inversions de spectres atmosphériques. Ce profil tient compte de différents effets fins de collisions dans la phase gazeuse. De plus, son utilisation requiert un faible temps de calcul. Enfin, il constitue une généralisation d'autres modèles de profils théoriques. Il répond aux exigences de haute résolution et de précision de la communauté spectroscopique.

La précision de ce profil est telle que son application va de paire avec un rapport signal-sur-bruit élevé. En deçà d'un SNR de 1000, Lisak *et al.* [11] ont montré que l'on pouvait espérer déterminer de manière correcte les paramètres spectraux. Cependant, ils estiment que pour voir les effets du profil de Hartmann-Tran sur le profil mesuré, il est nécessaire d'atteindre un SNR de 4000. Adkins et Hodges [12] ont récemment mis en évidence qu'un SNR de l'ordre de 1000 est requis pour reproduire des taux d'incertitude faibles sur les paramètres collisionnels avec une méthode basée sur le profil de Hartmann-Tran.

La réalisation de mesures à haute résolution et l'ajustement par des profils théoriques rigoureux sont les clés permettant une détermination précise des paramètres collisionnels. Outre leur importance pour l'étude d'atmosphères planétaires, ils permettent une meilleure compréhension de la phase gazeuse, en particulier des interactions entre molécules.

Au sein de la phase gazeuse, deux molécules sont à distinguer. Les molécules absorbant le rayonnement électromagnétique en infrarouge sont dites « actives ». Elles sont plongées dans un bain de molécules inactives appelées « perturbatrices » car interagissant et perturbant la première espèce de molécules. Leurs interactions sont décrites par un potentiel intermoléculaire et influencent la forme de la raie. Il existe dès lors, deux paramètres collisionnels : un élargissement et un déplacement du centre de la raie associés à cet effet physique. Ces paramètres peuvent être déterminés théoriquement notamment grâce à des modèles semi-classiques fournissant une description classique des trajectoires des molécules mais quantique de leurs degrés de libertés internes (rotation, vibration). Le formalisme le plus récent est celui de Robert-Bonamy Complexe Modifié (MCRB) [13]. Les paramètres collisionnels mesurés très précisément permettent de valider ou d'ajuster le potentiel intermoléculaire d'interaction employé dans ces modèles. Il est alors possible d'obtenir des paramètres collisionnels pour de nombreuses transitions et conditions de température, venant ainsi compléter les bases de données spectroscopiques et par extension, les applications qui en découlent telles que l'étude d'atmosphères.

Ce mémoire a pour objectif l'étude de la forme spectrale de raies de la bande vibrationnelle fondamentale  $\nu_1$  du protoxyde d'azote dilué dans de l'azote. A notre connaissance, peu de travaux portent sur les raies appartenant à cette bande et, en particulier, lorsque celles-ci sont perturbées par l'azote [14, 15]. L'intensité de la bande  $\nu_1$  rend en effet ses mesures plus difficiles. Pourtant, elle est d'un grand intérêt car sa région spectrale (aux alentours de  $7,7 \mu\text{m}$ ) coïncide avec l'absorption du rayonnement infrarouge émis par la Terre [16]. De plus, il a été montré par Vispoel *et al.* [17] pour le système moléculaire  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  que les coefficients collisionnels caractérisant le profil dépendent de la bande de vibration étudiée. Dès lors, il est nécessaire de posséder des paramètres collisionnels de raies propres à la première bande vibrationnelle issus de techniques expérimentales à haute résolution.

Cette étude se veut à la fois expérimentale et théorique. Des mesures sont réalisées par spectroscopie à laser à cascade quantique. Une attention particulière est portée sur la précision de cette étape expérimentale afin d'atteindre un SNR suffisant pour étudier les effets fins des profils spectraux. Les ajustements sont effectués par les modèles théoriques de Voigt, Rautian-Sobel'man et Voigt avec une dépendance quadratique en vitesse de la largeur collisionnelle. Ce travail vise ainsi à ouvrir la voie à l'utilisation du profil élaboré de Hartmann-Tran exigeant une précision élevée de mesures.

Nous souhaitons également montrer au travers de ce mémoire la nécessité de l'employer et mettre en évidence à quel point les facteurs expérimentaux sont essentiels pour appliquer des modèles de profils théoriques précis. Ce mémoire a été réalisé à l'Université de Namur au sein de l'unité de recherche LLS pour la partie expérimentale tandis que l'aspect théorique a été développé en collaboration avec le Docteur Ha Tran de l'Ecole Polytechnique à Palaiseau.

# Chapitre 1

## Le protoxyde d'azote

Le premier chapitre de ce mémoire vise à présenter la molécule étudiée : le protoxyde d'azote. Il s'agit d'un gaz d'intérêt atmosphérique. Après un rappel de spectroscopie moléculaire, nous nous intéresserons aux caractéristiques de cette molécule.

### 1.1 Généralité

Le protoxyde d'azote est un composé chimique dont la formule est  $N_2O$ . Il s'agit d'une molécule linéaire asymétrique contenant deux atomes d'azote reliés entre eux par une triple liaison et un atome d'oxygène :  $N \equiv N - O$ .

### 1.2 Utilisation et présence dans l'atmosphère terrestre

En phase gazeuse à température ambiante, le protoxyde d'azote est non-toxique et ininflammable dans l'air. Faiblement narcotique, il est utilisé dans les milieux médical, vétérinaire et dentaire pour les anesthésies ou comme analgésique. Cet usage peut être détourné pour en faire un produit aux effets euphorisants. Le  $N_2O$  est d'ailleurs connu sous le qualificatif de « gaz hilarant ». Dans la vie quotidienne, ce gaz est utilisé également comme propulseur d'aérosol [18].

Le protoxyde d'azote est un gaz à effet de serre. Sa contribution au réchauffement climatique par rapport aux autres gaz à effet de serre est estimée à 6% [19]. Il a été montré que le protoxyde d'azote sera l'émission appauvrissant le plus la couche d'ozone du 21<sup>e</sup> siècle [20]. La durée de vie de ce gaz occupe la quatrième place parmi les gaz à effet de serre d'origine anthropogénique après le dioxyde de carbone, le méthane et les chlorofluorocarbones [21]. Elle a été évaluée à  $116 \pm 9$  années [22, 23]. De plus, sur une période de 100 ans, le potentiel de réchauffement climatique du protoxyde d'azote serait même 298 fois plus puissant que celui du  $CO_2$  [21].

Sa présence dans notre atmosphère possède deux origines (Fig.1.2.1). La première est naturelle (57% des émissions) et est issue de micro-organismes présents dans les sols et océans. La seconde est anthropogénique (43%). Elle provient des activités agricoles (52%), notamment lors d'épandage d'engrais riches en azote et de fertilisants azotés, mais également du fumier du bétail, de la combustion de combustibles fossiles et de l'industrie (27%) ou de la combustion de biomasse [24].

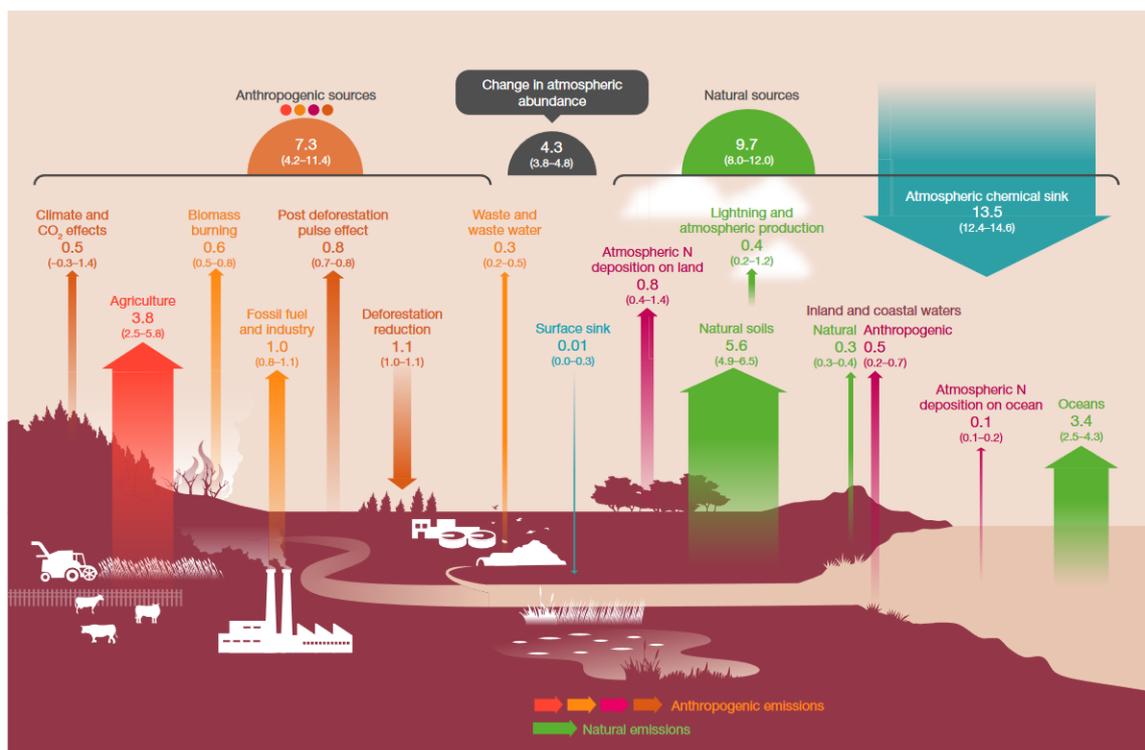
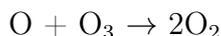
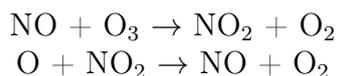


FIG. 1.2.1 – Schéma présentant le budget global du  $N_2O$  pour la période 2007-2016. Les flux de  $N_2O$  sont représentés par des flèches et exprimés en  $Tg N yr^{-1}$  (téragramme d'azote par an). Par ce schéma, les émissions directes dues à l'ajout d'azote dans le secteur agricole (rouge), les émissions anthropogéniques directes (orange) et indirectes (marron) et les émissions d'origine naturelle (vert) sont mises en évidence [24].

Le protoxyde d'azote intervient dans la chimie et le transfert radiatif de l'atmosphère. En s'oxydant, il participe à la formation d'oxydes d'azote  $NO_x$  ( $NO$ ,  $NO_2$ ) impliqués dans le cycle catalytique détruisant l'ozone ( $O_3$ ) [20] :



L'augmentation de la concentration atmosphérique de ce gaz durant les 150 dernières années a participé à la déplétion de la couche d'ozone ainsi qu'au changement climatique (augmentation estimée à 2% par décennie). Les émissions anthropogéniques ont augmenté de 30% durant les 40 dernières années. Ces émissions de protoxyde d'azote continueraient à croître dans les décennies à venir à cause de la demande grandissante de nourriture, d'énergie, de fibres mais aussi de l'augmentation de génération de déchets et de processus de nature industrielle [1, 24, 25].

### 1.3 Notions de spectroscopie moléculaire appliquées à la molécule de $N_2O$

Dans le cadre de ce mémoire, il est question de spectroscopie d'absorption moléculaire [26–29] en phase gazeuse. L'absorption du rayonnement électromagnétique par la matière induit une transition entre les niveaux d'énergie des molécules. L'énergie d'une molécule est issue de contributions de natures différentes. Elle peut être exprimée par

$$E = E_{trans} + E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (1.3.1)$$

avec  $E_{trans}$  l'énergie de translation,  $E_{el}$  l'énergie électronique,  $E_{vib}$  l'énergie vibrationnelle et  $E_{rot}$  l'énergie rotationnelle. Le mouvement de translation en bloc de la molécule peut être négligé et considéré comme une constante. L'approximation de Born-Oppenheimer permet d'évaluer de manière distincte les mouvements des électrons du mouvement du noyau des atomes composant la molécule. L'influence de la vibration des noyaux des atomes autour de leur position d'équilibre sur la rotation de la molécule en bloc entraîne un terme d'énergie rotation-vibration supplémentaire.

La quantification des degrés internes de liberté des molécules permet une discrétisation des niveaux d'énergie moléculaire. Au sein de leur représentation en termes de niveaux d'énergie, chaque niveau électronique contient des niveaux vibrationnels, eux-mêmes composés de niveaux rotationnels (Fig.1.3.1). L'absorption d'un photon d'une énergie  $\hbar\omega$ , avec  $\omega$  la pulsation en  $\text{rad s}^{-1}$ , correspond à un changement d'état d'énergie de la molécule. Cette transition est associée à une variation d'énergie  $E''$  à  $E'$

$$\hbar\omega = E' - E'' = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}. \quad (1.3.2)$$

L'écart d'énergie entre les niveaux électroniques est de l'ordre de quelques électronvolts (eV). Ces transitions peuvent être sondées dans l'ultraviolet et le visible. Au sein de ce mémoire, il s'agira de spectroscopie moléculaire infrarouge. Les variations permises sont dès lors celles qui concernent une transition entre niveaux vibrationnels appartenant à un même niveau électronique (quelques dixièmes ou centièmes d'eV) ou entre niveaux rotationnels (quelques centièmes ou millièmes d'eV) appartenant ou non au même niveau vibrationnel.

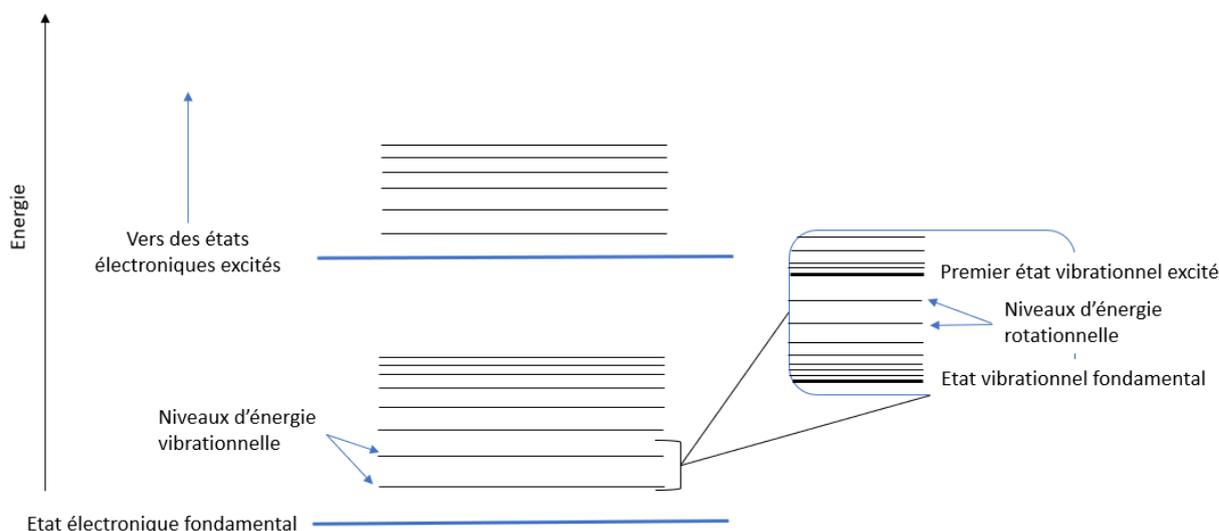


FIG. 1.3.1 – Structure des niveaux d'énergie d'une molécule.

Les sous-sections suivantes abordent les notions vues ci-dessus et les particularisent au cas de la molécule de protoxyde d'azote.

### 1.3.1 Mouvement de rotation

La molécule de protoxyde d'azote (Fig.1.3.2) est linéaire asymétrique et appartient au groupe de symétrie  $C_{\infty v}$ .

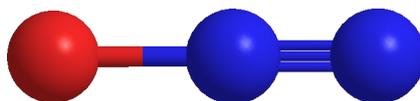


FIG. 1.3.2 – Molécule de  $N_2O$ . Les atomes d'oxygène et d'azote sont représentés respectivement en rouge et en bleu.

Le moment d'inertie d'une molécule selon un axe quelconque passant par le centre de gravité est donné par

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (1.3.3)$$

avec  $m_i$  la masse de l'atome  $i$  et  $r_i$  sa distance depuis l'axe. Par convention, les axes selon lesquels le moment d'inertie atteint ses valeurs maximale et minimale sont respectivement indicés  $c$  et  $a$ . Ces derniers sont perpendiculaires entre eux et à un troisième axe  $b$ . On parle des axes principaux d'inertie, auxquels on associe des moments principaux d'inertie :  $I_a$ ,  $I_b$  et  $I_c$ . Il existe une classification des molécules polyatomiques reposant sur leurs moments d'inertie principaux. La molécule de  $N_2O$  appartient aux molécules linéaires définies par deux moments d'inertie égaux et un troisième nul :

$$I = I_b = I_c > I_a = 0.$$

L'axe  $a$  passe à travers les trois atomes de la molécule de protoxyde d'azote tandis que les axes  $b$  et  $c$  peuvent occuper n'importe quelle direction dans l'espace, pourvu qu'ils soient perpendiculaires à  $a$ . Nous pouvons constater que dans l'équation 1.3.3, pour des atomes considérés comme des masses ponctuelles sur l'axe  $a$ , les  $r_i$  s'annulent, d'où  $I_a = 0$ . L'énergie rotationnelle de la molécule linéaire s'exprime en fonction du nombre quantique de rotation ( $J$ ) et du moment d'inertie principal ( $I$ ).

### 1.3.2 Mouvement de vibration

Le nombre de modes vibrationnels d'une molécule polyatomique à  $N$  atomes est de  $3N-6$ . Elle compte  $3N$  degrés de liberté dont 3 sont dus au mouvement de translation dans les trois directions de l'espace et 3 à celui de rotation. Etant donné le non-sens de la rotation autour de l'axe principal d'une molécule linéaire, la molécule de  $N_2O$  compte  $3N-5$  modes de vibration, c'est-à-dire 3 modes normaux de vibration. En effet, le mode de pliage de la molécule est doublement dégénéré puisque la déformation angulaire peut s'effectuer dans le plan de la figure ou perpendiculairement à celle-ci. Le  $i^{\text{ème}}$  mode normal de vibration est noté  $\nu_i$  (Fig.1.3.3).

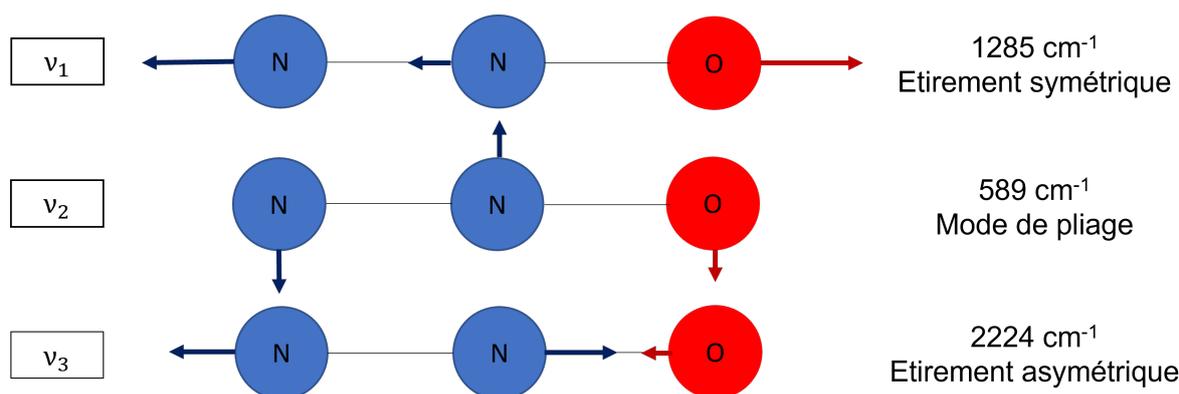


FIG. 1.3.3 – Modes normaux de vibration de la molécule de protoxyde d'azote.

### 1.3.3 Transition ro-vibrationnelle

Une transition ro-vibrationnelle met en jeu deux niveaux rotationnels appartenant à deux niveaux vibrationnels différents. Chacun de ces niveaux est caractérisé par des nombres quantiques de vibration ou de rotation. Dans le cas d'une molécule linéaire triatomique, un niveau mis en jeu dans une transition ro-vibrationnelle s'exprime à partir de ses nombres quantiques vibrationnels ( $v_i$ ) et rotationnel ( $J$ ):

$$v_1 v_2^l v_3 J$$

avec  $l$  la dégénérescence du niveau vibrationnel. Par exemple, le mode de vibration fondamental  $\nu_1$  correspond à une transition entre le niveau vibrationnel fondamental ( $v_1 = 0, v_2 = 0, v_3 = 0, l = 0$ ) et le niveau vibrationnel excité ( $v_1 = 1, v_2 = 0, v_3 = 0, l = 0$ ). Une molécule est active en infrarouge s'il y a une variation du moment dipolaire de celle-ci suite à son interaction avec la composante électrique du champ incident. Cette variation du moment dipolaire impose à toute transition ro-vibrationnelle d'obéir à des règles de sélection déterminant si elle est permise ou non.

Les transitions actives en infrarouge sont celles pour lesquelles la variation du nombre quantique de rotation  $J$  satisfait

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

Le terme de branche est employé pour désigner chaque valeur possible de  $\Delta J$  imposée par cette règle :

$\Delta J = -1$	<i>Branche P</i>
$\Delta J = 0$	<i>Branche Q</i>
$\Delta J = 1$	<i>Branche R.</i>

Il existe une règle de sélection similaire à celle des niveaux rotationnels sur le moment angulaire interne de la molécule  $l$ . Au contraire du moment angulaire de vibration  $v$  où la variation peut prendre une valeur quelconque,

$$\Delta v \text{ quelconque et } \Delta l = 0, \pm 1.$$

Au sein de ce mémoire, les raies sont notées à partir de leur branche (P, Q, R) et leur nombre quantique de rotation ( $J$ ) caractérisant le niveau inférieur de la transition ro-vibrationnelle (ex. P( $J$ )). Il est d'usage en spectroscopie d'employer le nombre d'onde ( $\nu$ ) pour donner la position de la raie dans le spectre. Il est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  et est défini à partir de la longueur d'onde  $\lambda$  (cm) tel que  $\nu = \frac{1}{\lambda}$ .

# Chapitre 2

## Profils spectraux

Les raies d'absorption résultent d'une transition entre niveaux d'énergie de la molécule. A travers ce chapitre, nous nous intéressons aux phénomènes physiques définissant la forme d'une raie : le profil spectral. Nous abordons également plusieurs modèles théoriques de profil de raie tels que ceux de Voigt, Rautian-Sobel'man, Voigt dépendant quadratiquement de la vitesse et Hartmann-Tran. Ce chapitre est guidé par les références [30–35].

### 2.1 Facteurs d'élargissement des profils spectraux

L'énergie absorbée par un gaz traversé par un faisceau lumineux est fonction de la longueur du trajet optique ainsi que de la capacité du milieu à absorber ce rayonnement. Soit  $I_0$  l'intensité du rayonnement incident, la loi de Beer-Lambert

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \exp(-k(\nu)L) \quad (2.1.1)$$

donne l'intensité transmise ( $I_t$ ) par une colonne de gaz de longueur  $L$  (parcours optique) (cm) en fonction du nombre d'onde.  $k(\nu)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) est le coefficient d'absorption. Cette grandeur est à distinguer de l'absorbance  $\alpha(\nu)$

$$\alpha(\nu) = k(\nu)L. \quad (2.1.2)$$

Les spectres peuvent être présentés en transmittance

$$T = I_t(\nu)/I_0(\nu) = \exp(-k(\nu)L). \quad (2.1.3)$$

L'expression analytique du coefficient d'absorption  $k(\nu)$  est le profil spectral. Il est défini par son profil normalisé ( $\Phi$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que par son intensité ( $S$ ) ( $\text{cm}^{-2}$ ) représentant la surface sous la raie. Dès lors, le coefficient d'absorption autour de  $\nu_0$ , nombre d'onde correspondant au rayonnement incident, est donné par

$$k(\nu - \nu_0) = S\Phi(\nu - \nu_0) \text{ avec } \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\nu - \nu_0)d\nu = 1. \quad (2.1.4)$$

Plusieurs phénomènes physiques affectent la forme d'une raie d'absorption.

#### 2.1.1 Élargissement naturel

L'absorption d'un photon par une molécule résulte en une transition entre deux niveaux d'énergie. En vertu de la relation d'Heisenberg,

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (2.1.5)$$

il existe une relation entre l'incertitude sur le niveau d'énergie et le temps de vie. Ainsi, la largeur naturelle d'un niveau d'énergie  $E_i$  est

$$\Delta E_i \approx \frac{\hbar}{\Delta t_i}. \quad (2.1.6)$$

$\Delta E_i$  et  $\Delta t_i$  sont respectivement les incertitudes sur l'énergie et sur le temps de vie du niveau  $E_i$ . Le temps de vie d'un niveau excité est fini. A partir de l'Eq.2.1.6, nous pouvons facilement constater que plus le temps de vie d'un niveau excité est court, plus l'incertitude sur le niveau d'énergie est grande. Or, comme le nombre d'onde associé à une transition est défini à partir de l'énergie des niveaux ( $E_1$  et  $E_2$ ) mis en jeu dans une transition

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{hc} \quad (2.1.7)$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière (cm/s), il existe une incertitude sur celui-ci également

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E_1 + \Delta E_2}{hc} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right). \quad (2.1.8)$$

La forme analytique du profil spectral normalisé  $\Phi_N(\nu - \nu_0)$  due à l'élargissement naturel au voisinage de  $\nu_0$  s'exprime à partir de la demi-largeur à mi-hauteur naturelle  $\Gamma_N$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

$$\Phi_N(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_N}{\Gamma_N^2 + (\nu - \nu_0)^2} \text{ avec } \Gamma_N = \frac{1}{4\pi c} \left( \frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right). \quad (2.1.9)$$

Il s'agit d'un élargissement homogène de la raie puisque chaque molécule ou atome est concerné par cet effet. Le profil associé est une lorentzienne. En raison du faible temps de vie dans le domaine de l'infrarouge, la demi-largeur à mi-hauteur naturelle est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ . Cela s'avérera négligeable en comparaison des élargissements dus aux autres effets physiques. La largeur naturelle ne sera donc pas prise en compte dans la description des profils spectraux.

## 2.1.2 Élargissement Doppler

Au sein de la phase gazeuse, les molécules sont en agitation thermique. De par l'effet Doppler, une molécule en mouvement perçoit le rayonnement électromagnétique à une fréquence apparente qui diffère de celle au repos.

Considérons la position d'une molécule active à un instant  $t$  donnée par  $\vec{r}(t) = \vec{v}t$  avec  $\vec{v}$  sa vitesse au temps  $t$ . Le décalage en nombre d'onde du photon absorbé dû à l'effet Doppler est  $\frac{\nu_0 v_z}{c}$  avec  $c$  la vitesse de la lumière,  $\nu_0$  le nombre d'onde associé à la transition et  $v_z$  la projection de la vitesse selon la direction de propagation de l'onde électromagnétique renseignée par le vecteur d'onde. La distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann répartit les vitesses de telle sorte que le profil associé à cet effet Doppler soit une raie symétrique à  $\nu_0$  vu que les projections  $\pm v_z$  sont équiprobables. Il s'agit d'un élargissement inhomogène puisque chaque molécule possède une vitesse donnée et participe différemment à l'élargissement Doppler. Le profil associé est alors de type gaussien :

$$\Phi_D(\nu - \nu_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Gamma_D} \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Gamma_D} \right)^2 \right]. \quad (2.1.10)$$

La demi-largeur à mi-hauteur de Doppler peut être calculée analytiquement

$$\Gamma_D = 3,581.10^{-7}\nu_0\sqrt{\frac{T}{m}} \quad (2.1.11)$$

à partir de  $\nu_0$  le nombre d'onde de la transition,  $T$  la température en kelvin et  $m$  la masse moléculaire de la molécule active en unités de masse atomique. Typiquement,  $\Gamma_D$  est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante en infrarouge pour de nombreuses molécules d'intérêt atmosphérique. Cet effet, indépendant de la pression, sera par conséquent à prendre en compte dans l'étude des profils, en particulier, à basse pression, où l'effet des collisions est négligeable.

### 2.1.3 Élargissement collisionnel

Le terme collision est employé lorsque les molécules sont suffisamment proches pour interagir entre elles de manière non-négligeable. Cette interaction est localisée spatialement et temporellement entre plusieurs systèmes, en l'occurrence, des molécules dont le mouvement respectif est libre avant et après celle-ci. Lors de l'interaction, leur quantité de mouvement est conservée. S'il y a conservation de l'énergie cinétique en plus de la quantité de mouvement, la collision est dite élastique (ou inélastique si cela n'est pas vérifié). Avoir recours à une étude statistique et cinétique des gaz est nécessaire au vu du grand nombre de molécules à considérer, même dans un faible volume.

Dans ce contexte, la notion de section efficace d'interaction est introduite. Elle caractérise l'interaction entre deux molécules et est par conséquent, étroitement liée au potentiel intermoléculaire. Géométriquement, si à une molécule est associée une surface centrée sur elle-même, l'interaction avec une autre molécule de son environnement a lieu si cette dernière pénètre le domaine défini par cette surface. La section efficace peut alors être définie comme l'aire à associer à cette dernière garantissant une probabilité d'interaction correcte entre les deux particules.

Nous considérons uniquement les interactions entre deux molécules. Il s'agit de l'approximation largement employée de collision binaire. Cette dernière est cohérente avec les modèles théoriques présentés au sein de ce mémoire. La collision est dite efficace si une molécule active n'interagit qu'avec une seule voisine perturbatrice. Ce type de collision est dominant. La notion d'efficacité s'appuie sur la probabilité de transition ro-vibrationnelle et est, par conséquent, fonction de la section efficace d'interaction. Une seconde approximation à laquelle nous avons recours est celle d'impact. Elle suppose un intervalle de temps entre deux collisions supérieur à la durée typique d'une collision. Enfin, il est admis à travers une hypothèse de chaos moléculaire que les vitesses des molécules entrant en collision sont *a priori* non corrélées et indépendantes de leur position. Le domaine d'application de ces approximations est restreint aux raies spectrales résonantes, soit à l'étude du corps de la raie et non aux ailes lointaines ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ) [33].

Lorentz [36] expliqua en 1906 en quoi ces interactions sont responsables de l'élargissement du profil spectral. Les collisions entre les molécules actives et perturbatrices auraient pour effet d'interrompre le train d'onde de la radiation, brisant ainsi la cohérence de la radiation. Considérons par exemple une onde de type cosinusoidale. La partie réelle de la transformée de Fourier de cette fonction est un delta de Dirac tandis que la partie imaginaire est nulle. Si le train d'onde est interrompu tel que la radiation n'est pas perturbée

entre deux collisions, le pic de Dirac s'élargit et la partie imaginaire de la transformée n'est plus nulle. Ces collisions mènent à des changements de phase des moments dipolaires de la molécule active.

Afin d'illustrer les effets des collisions élastiques et inélastiques, la molécule active peut être modélisée comme un oscillateur amorti (Fig.2.1.1). Tandis que les collisions élastiques engendrent un déphasage des dipôles radiatifs, les collisions inélastiques introduisent un facteur d'amortissement supplémentaire à l'amortissement naturel de l'amplitude de l'oscillateur. Un transfert partiel ou total de l'énergie interne de la molécule peut alors s'effectuer vers l'autre molécule impliquée dans la collision ou vers une énergie de translation du binôme. Un faible écart entre niveaux rotationnels ou du même ordre de grandeur que  $k_B T$  ( $k_B$  ( $J K^{-1}$ ) est la constante de Boltzmann et  $T$  la température) facilite ce phénomène de transfert. C'est le cas en spectroscopie infrarouge où les coefficients d'élargissement collisionnel peuvent être importants.

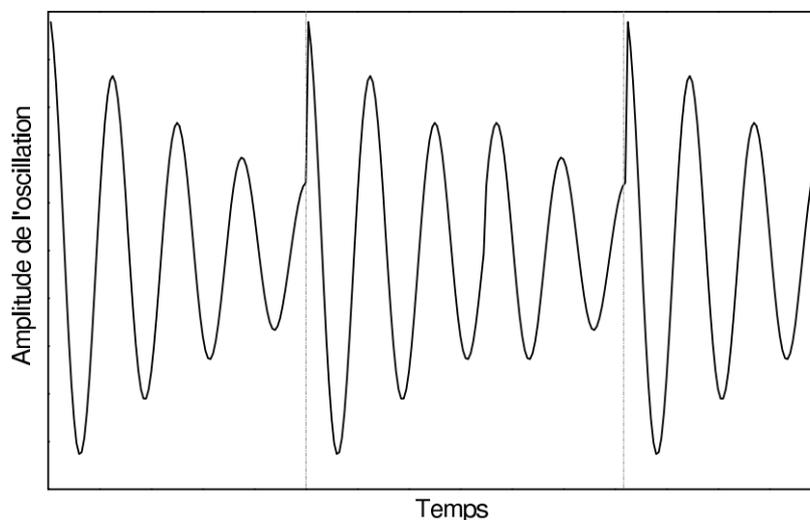


FIG. 2.1.1 – Amplitude d'oscillation d'une molécule en fonction du temps. La molécule subit des collisions (ligne discontinue) avec celles de son environnement. Cela provoque un déphasage en plus de l'amortissement naturel de l'amplitude de l'oscillateur [32].

La molécule active voit ses niveaux d'énergie déplacés à cause de ses interactions intermoléculaires. En prenant pour hypothèse que ces perturbations sont petites, une méthode de perturbations au premier ordre peut être employée. Soient  $E_i$  et  $E_f$ , les niveaux initial et final de la transition, leurs déplacements respectivement vers  $E'_i$  et  $E'_f$  sont donnés par

$$\Delta E_i = E'_i - E_i = \langle i' | V | i \rangle \quad (2.1.12)$$

$$\Delta E_f = E'_f - E_f = \langle f' | V | f \rangle. \quad (2.1.13)$$

avec  $V$ , le potentiel intermoléculaire. La position du centre de la raie en nombre d'onde correspond alors à la non perturbée ( $\nu_0$ ) dont les niveaux initial  $\langle i |$  et final  $\langle f |$  sont modifiés par le potentiel intermoléculaire.

$$\nu = \nu_0 + [\langle f' | V | f \rangle - \langle i' | V | i \rangle] \frac{1}{hc} \quad (2.1.14)$$

Le déplacement des niveaux d'énergie des molécules engendré par les interactions intermoléculaires dépend du système moléculaire étudié ainsi que de la distance séparant les

molécules. Un éventuel déplacement en fréquence et un élargissement supplémentaire de la raie (par rapport à celui de Doppler) sont introduits à cause de ces perturbations des niveaux d'énergie. Le déplacement du centre d'une raie est plus petit d'un ou deux ordre(s) de grandeur que l'élargissement de celle-ci, appelé élargissement collisionnel.

Les phénomènes moléculaires tels que les collisions peuvent être décrits au sein du domaine temporel à travers une fonction d'auto-corrélation  $C(t)$  de telle sorte que sa transformée de Fourier donne le profil normalisé. A travers cette fonction, deux événements intervenant à des instants différents sont mis en relation. La fonction  $C(t)$  est alors donnée par

$$C(t) = \exp(-(\Gamma_C + i\Delta_C)t) \quad (2.1.15)$$

où  $\Gamma_C$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) est la demi-largeur à mi-hauteur collisionnelle et  $\Delta_C$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) le déplacement collisionnel. Avec l'hypothèse d'isotropie spatiale des vitesses moléculaires, ces paramètres collisionnels peuvent être définis à partir de

$$\Gamma_C + i\Delta_C = \frac{n_p}{2\pi c} \int_0^\infty dv_r v_r f_M(v_r) \sigma_{eff}(v_r) \quad (2.1.16)$$

avec  $n_p$  la densité de molécules perturbatrices (molécule  $\text{mole}^{-1} \text{m}^{-3}$ ),  $v_r$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ) la vitesse relative entre les molécules active et perturbatrice,  $f_M$  la distribution de Maxwell-Boltzmann et  $\sigma_{eff}(v_r)$  ( $\text{cm}^2$ ) la section efficace d'interaction. Cette expression peut être approchée par

$$\Gamma_C + i\Delta_C = \frac{n_p \bar{v}_r \bar{\sigma}_{eff}}{2\pi c} \quad (2.1.17)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $\bar{\sigma}_{eff}$  et  $\bar{v}_r$  sont les valeurs moyennes de la section efficace et de la vitesse relative. La dépendance en densité indique que ces deux paramètres collisionnels sont directement proportionnels à la pression. De plus, la demi-largeur à mi-hauteur collisionnelle du profil spectral est relative à la partie réelle de la section efficace alors que le déplacement collisionnel l'est à la partie imaginaire. Cette dernière observation est capitale. En effet, la mesure de  $\Gamma_C$  et  $\Delta_C$  renseigne sur les interactions intermoléculaires au sein de la phase gazeuse.

Le profil normalisé attaché à l'effet de collisions est de type lorentzien :

$$\Phi_C(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_C}{\Gamma_C^2 + (\nu - \nu_0 - \Delta_C)^2} \quad (2.1.18)$$

Dans l'approximation des collisions binaires, la demi-largeur à mi-hauteur lorentzienne, pour un gaz pur à température fixée,

$$\Gamma_C = \gamma_{self} p \quad (2.1.19)$$

est proportionnelle à la pression  $p$  (atm) par l'intermédiaire du coefficient d'auto-élargissement collisionnel,  $\gamma_{self}$  ( $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ ). Dans le cas d'un mélange gazeux contenant  $n$  espèces perturbatrices, nous pouvons écrire

$$\Gamma_C = \gamma_{self} p + \sum_{i=1}^n \gamma_0^i p_i \quad (2.1.20)$$

$$\Delta_C = \delta_{self} p + \sum_{i=1}^n \delta_0^i p_i \quad (2.1.21)$$

$\gamma_{self}$  et  $\delta_{self}$  sont respectivement les coefficients d'auto-élargissement/déplacement du gaz actif ( $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ ),  $p$  la pression de gaz absorbant et  $p_i$  la pression du  $i^{\text{ème}}$  gaz perturbateur. Enfin,  $\delta_0^i$  et  $\gamma_0^i$  sont les coefficients de déplacement et d'élargissement du  $i^{\text{ème}}$  gaz perturbateur ( $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ ).

Au sein de ce manuscrit, nous emploierons le millibar comme unité de pression de l'espèce gazeuse ou du mélange gazeux étudié afin d'en faciliter la lecture (1 atm = 1013,25 mbar). L'évolution de l'élargissement collisionnel en fonction de la pression est telle qu'à faible pression ( $p < 0,5$  mbar), il est négligeable par rapport à celui de Doppler. Ces deux effets sont à prendre en compte aux pressions intermédiaires. Pour une pression supérieure à 1 bar, les effets collisionnels étant dominants, le profil gaussien laisse place à un profil lorentzien. Une lorentzienne a des ailes plus étendues et un sommet moins élevé qu'une gaussienne pour une même largeur à mi-hauteur (Fig.2.1.2). Par conséquent, un recouvrement des ailes de raies peut apparaître au sein d'un régime de hautes pressions pour lequel l'effet des collisions est important. Afin d'éviter un éventuel recouvrement des raies à haute pression et l'absence d'effets collisionnels acceptables à basse pression, nous travaillons au sein du régime intermédiaire.

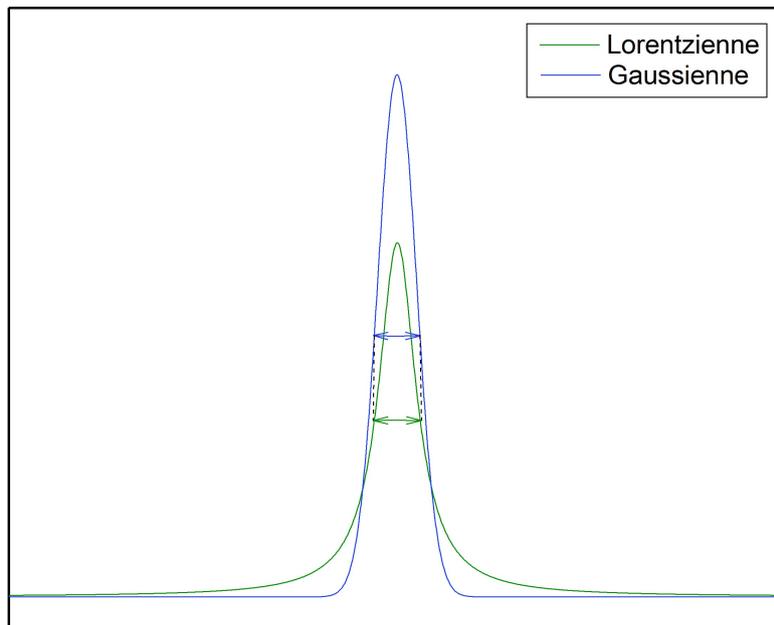


FIG. 2.1.2 – Comparaison d'une lorentzienne (en vert) et d'une gaussienne (en bleu) pour une même largeur à mi-hauteur.

## 2.2 Effets fins

Au sein de cette section, nous abordons les effets fins influençant le profil spectral. L'effet Dicke et la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels conduisent tout deux au rétrécissement de la largeur du profil.

### 2.2.1 Effet Dicke

Mis en évidence en 1953, l'effet Dicke [33, 37] provoque le rétrécissement de la largeur Doppler du profil. Considérons des molécules dans un espace confiné de longueur  $L$  telle que  $L \leq \lambda$ , la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique absorbé ou émis. Une augmentation de la pression du gaz et, par extension, de sa densité a pour effet de réduire l'espace dans lequel la molécule peut se déplacer librement, soit son libre parcours moyen. L'effet Doppler est dit réduit par confinement moléculaire. La vitesse des molécules après collision n'est plus nécessairement celle antérieure à l'interaction.

La densité de probabilité par unité de temps de collision ( $A(\vec{v}', \vec{v})$ ) avec changement de vitesse de la molécule active de  $\vec{v}$  à  $\vec{v}'$ , vitesse après collision, permet d'obtenir l'information sur le taux de changement de vitesse

$$\nu_{VC}(v) = \int A(\vec{v}', \vec{v}) d^3\vec{v}'. \quad (2.2.1)$$

Le changement de vitesse dû aux collisions a pour effet de changer le décalage fréquentiel induit par l'effet Doppler  $\frac{\nu_0 v'}{c} \leftarrow \frac{\nu_0 v}{c}$ . Puisque la distribution à l'équilibre de la vitesse doit être conservée,

$$A(\vec{v}', \vec{v}) f_M(\vec{v}) = A(\vec{v}, \vec{v}') f_M(\vec{v}') \quad (2.2.2)$$

avec  $f_M(\vec{v})$  la distribution de la vitesse de Maxwell-Boltzmann. En considérant de nouveau la propagation de la lumière suivant l'axe  $z$  et l'isotropie de la vitesse,

$$A(\vec{v}', \vec{v}) = A(\vec{v}, \vec{v}') \exp \left[ \frac{-m}{2k_B T} (v_z'^2 - v_z^2) \right]. \quad (2.2.3)$$

L'introduction de cette équation a pour but de montrer que le changement de vitesse favorisé est  $|v_z| > |v_z'| \leftarrow |v_z|$ . Autrement dit, celui induisant une diminution de la vitesse  $|v_z|$  est plus probable. Dans ce cas, la valeur absolue du décalage de l'effet Doppler diminue  $\left( \frac{\nu_0 |v_z|}{c} \right)$ . Le profil spectral est altéré par l'effet de ces collisions changeant la vitesse de la molécule active de telle sorte que les transferts de fréquences sont plus probables des ailes du profil vers le centre que l'inverse. Cela conduit à un rétrécissement du profil.

### 2.2.2 Dépendance en vitesse des paramètres collisionnels

Lorsque nous avons présenté les paramètres collisionnels de raie au sein de la section 2.1.3, nous les avons définis à partir d'une vitesse relative moyenne. Or, la molécule active ne conserve pas une vitesse constante à cause des collisions qu'elle subit au sein de la phase gazeuse. L'interaction intermoléculaire est caractérisée par une section efficace de collision. Cette dernière est fonction des vitesses des molécules. Puisque les effets collisionnels deviennent plus importants avec la pression, la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels est particulièrement à prendre en compte pour des pressions dépassant une

centaine de millibars à température ambiante.

Pour illustrer la nécessité de prendre en compte cet effet de dépendance en vitesse, considérons une molécule active dans un bain de molécules perturbatrices. Si la masse de la particule active est faible en comparaison à celle de la particule perturbatrice, elle se déplacera avec une vitesse plus importante que son environnement de molécules perturbatrices et effectuera plus de collisions par unité de temps avec une telle vitesse. Dans le cas contraire, la résistance de la molécule active à sa mise en mouvement (son inertie) est telle qu'elle peut être considérée comme statique par rapport à la molécule perturbatrice qui, elle, se déplace à vitesse élevée. Dans ce cas, la vitesse absolue de la molécule active n'est pas liée à la fréquence des collisions qu'elle subit.

La vitesse moyenne relative va être remplacée par des classes de vitesses, chacune décrite par une lorentzienne. La dépendance en vitesse des sections efficaces de collision est prise en compte dans un nouveau profil collisionnel,

$$\Phi_C(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f_M(\vec{v}) \frac{\Gamma_C(v)}{\Gamma_C^2(v) + (\nu - \nu_0 - \Delta_C(v))^2} d\vec{v}. \quad (2.2.4)$$

La lorentzienne décrivant la contribution collisionnelle auparavant (Eq.2.1.18) a été substituée par une somme de lorentziennes pondérée par la distribution de Maxwell-Boltzmann. La figure 2.2.1 illustre les effets principaux de cette substitution par rapport au profil lorentzien. La dépendance en vitesse conduit généralement à une raie cintrée et asymétrique.

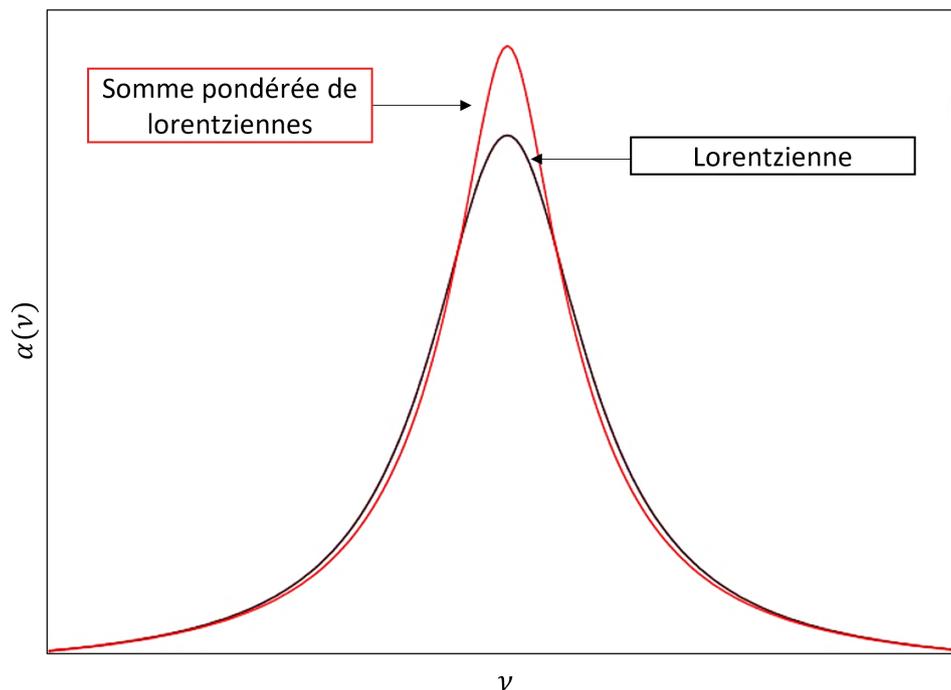


FIG. 2.2.1 – Mise en évidence des différences entre des profils lorentzien et celui obtenu par une somme pondérée de lorentziennes [30].

## 2.3 Modèles théoriques de profils spectraux

Comme il a été exposé à la section précédente, dans un gaz ou un mélange gazeux, différents phénomènes physiques contribuent au profil spectral des raies d'absorption en fonction de la pression, de la température et des interactions intermoléculaires. Des modèles théoriques fournissent des expressions analytiques des profils spectraux en fonction de paramètres spectroscopiques les caractérisant (position du centre de la raie, élargissement collisionnel, déplacement collisionnel...). Ils reposent sur les hypothèses physiques essayant de rendre compte au mieux de la réalité physique de la phase gazeuse. L'ajustement de ces profils théoriques sur le profil mesuré en laboratoire permet la détermination des paramètres spectraux. Cette section présente les profils utilisés au sein de ce mémoire ainsi que celui de Hartmann-Tran.

### 2.3.1 Profil de Voigt

En 1912, Voigt [3, 30, 33, 34] établit une fonction mathématique qu'il propose ensuite d'appliquer à l'étude des profils spectraux. Cette fonction est le résultat d'un produit de convolution entre une gaussienne et une lorentzienne. Autrement dit, cela correspond à un profil prenant respectivement en compte les effets Doppler et collisionnel. Ces deux effets sont à considérer à pressions intermédiaires. Le profil normalisé de Voigt est donné par

$$\Phi_V(x,y,s) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Gamma_D} \operatorname{Re}[w(x-s,y)] \quad (2.3.1)$$

où  $w$  est la fonction d'erreur complexe définie comme suit :

$$w(\alpha,\beta) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\alpha - t + i\beta} dt. \quad (2.3.2)$$

Le profil normalisé de Voigt est écrit en termes de paramètres réduits  $(x, y, s)$ . Lors de l'ajustement d'un profil expérimental par le profil de Voigt, ces paramètres seront variables et donneront ainsi accès à celle de grandeurs physiques telles que les demi-largeurs à mi-hauteur collisionnelle ( $\Gamma_C$ ), de Doppler ( $\Gamma_D$ ) ou encore le déplacement collisionnel ( $\Delta_C$ ) du centre de la raie :

$$x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\Gamma_D}, \quad y = \sqrt{\ln 2} \frac{\Gamma_C}{\Gamma_D}, \quad s = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta_C}{\Gamma_D}. \quad (2.3.3)$$

Le profil théorique de Voigt est largement utilisé par les spectroscopistes et atmosphéristes en raison de sa simplicité et du faible temps de calcul. Toutefois, l'accès à une meilleure précision expérimentale a permis de mettre en évidence des effets plus fins gouvernant la forme des raies tels que l'effet Dicke, pris en considération dans le prochain modèle.

### 2.3.2 Profil de Rautian-Sobel'man

Le profil de Rautian et Sobel'man [30, 32, 34, 35, 38] tient compte du changement de vitesse dû aux collisions entre molécules active et perturbatrice de la phase gazeuse, en l'occurrence l'effet Dicke. Pour cette raison, le profil de Rautian-Sobel'man est donc plus étroit que celui de Voigt (Fig.2.3.1). Ce modèle suppose des collisions tellement efficaces

que la vitesse après collision est indépendante de celle antérieure à celle-ci. Une seule collision suffit donc à la molécule active pour voir sa vitesse changer. Elle perd mémoire de sa vitesse avant collision. Le profil de Rautian-Sobel'man est dit de « collisions dures ». Au contraire, le profil de Galatry [39] est un profil de « collisions douces ».

Le profil normalisé de ce modèle de collisions dures, couramment appelé profil de Rautian, s'exprime comme suit :

$$\Phi_{RS}(x,y,\xi) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Gamma_D} \operatorname{Re} \left[ \frac{w(x,y+\xi)}{1 - \xi \sqrt{\pi} w(x,y+\xi)} \right] \quad (2.3.4)$$

faisant intervenir la fonction d'erreur complexe (Eq.2.3.2). Le paramètre  $\xi$  est donné par  $\xi = \frac{\nu_{VC}}{\Gamma_D}$ . Le taux de changement de vitesse de collision dure, noté  $\nu_{VC}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), intervient dans sa définition. Le temps caractérisant la perte totale de mémoire de la molécule active de sa vitesse initiale est  $\frac{1}{\nu_{VC}}$ .

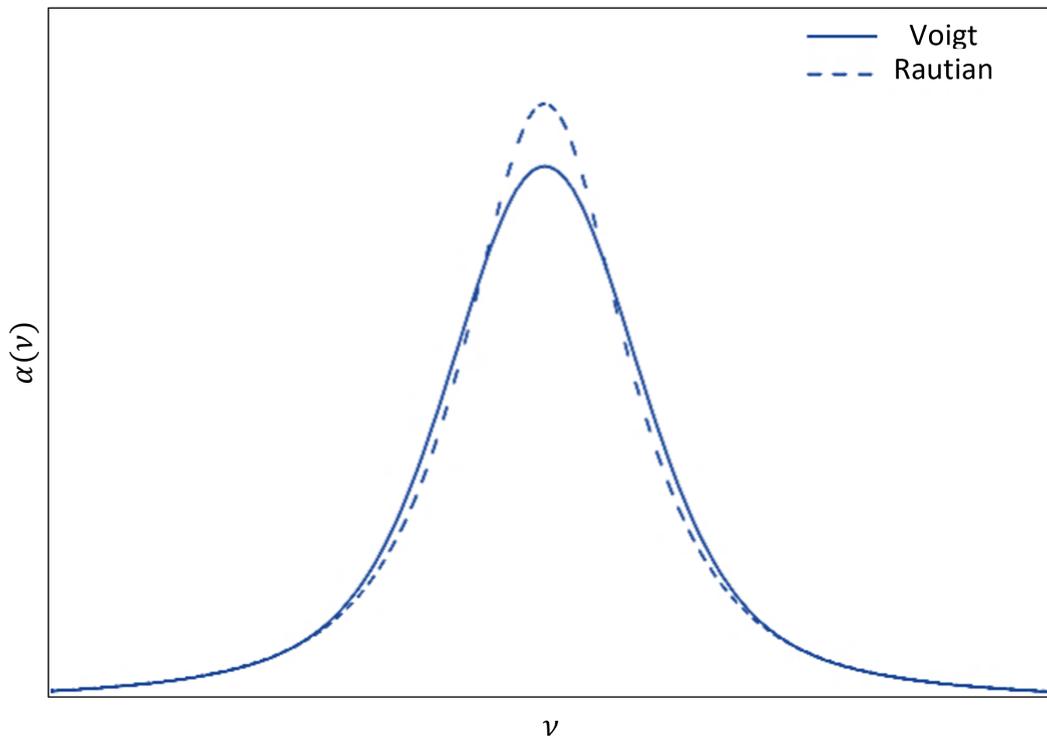


FIG. 2.3.1 – Mise en évidence de la différence entre les profils de Voigt et Rautian due à l'effet Dicke respectivement ignoré et pris en compte dans ces modèles [30].

Le coefficient de rétrécissement collisionnel du modèle de Rautian peut être comparé au coefficient de friction dynamique [40]  $\beta_{Diff}$  ( $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) caractérisant la force de type visqueux que le fluide exerce sur un corps,

$$\beta_{Diff} = \frac{k_B T}{2\pi c m_1 D_{12}}. \quad (2.3.5)$$

Il est défini à partir du coefficient de diffusion  $D_{12}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), de la masse de la particule active  $m_1$ , de la température  $T$ , de la vitesse de la lumière  $c$  et de la constante de Boltzmann  $k_B$ . Le coefficient de diffusion  $D_{12}$  [40, 41] d'une molécule active (1) dans un

bain de molécules perturbatrices (2) est

$$D_{12} = \frac{2,628 \cdot 10^{-3}}{p\sigma^2\Omega_{12}^{(1,1)}} \sqrt{T^3 \frac{m_1 + m_2}{2m_1m_2}} \quad (2.3.6)$$

avec  $p$  la pression en atmosphère,  $m_1$  et  $m_2$  les masses des molécules active et perturbatrice et  $\Omega_{12}^{(1,1)}$  une intégrale réduite de collision sans dimension. Cette dernière dépend de la température réduite définie par  $T_{12}^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$ .  $\epsilon$  et  $\sigma$  sont les paramètres hétéronucléaires de Lennard-Jones des molécules définis à partir des paramètres homonucléaires par les lois de combinaisons suivantes :  $\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$  et  $\epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$ .

### 2.3.3 Profils dépendant en vitesse

Les profils de Voigt, Rautian et Galatry ne font pas état de la dépendance en vitesse de la largeur et du déplacement collisionnels. Or, comme nous l'avons démontré à la section 2.2.2, il s'agit d'un des effets fins influençant la forme de la raie. Dès lors, afin que les modèles théoriques reproduisent au mieux la réalité physique de la phase gazeuse à travers les hypothèses physiques qui les sous-tendent, la dépendance en vitesse doit être incluse. La dépendance quadratique des paramètres selon la vitesse [9, 34, 42, 43] est définie par

$$\Gamma(v) = \Gamma_0 + \Gamma_2(v^2/v_P^2 - 3/2) \quad (2.3.7)$$

$$\Delta(v) = \Delta_0 + \Delta_2(v^2/v_P^2 - 3/2) \quad (2.3.8)$$

où  $\Gamma_0$  et  $\Delta_0$  sont les moyennes sur toutes les vitesses moléculaires  $v$  de l'élargissement et du déplacement (*ie.*  $\Gamma_0 = \langle \Gamma(v) \rangle$  et  $\Delta_0 = \langle \Delta(v) \rangle$ ).  $\Gamma_2$  et  $\Delta_2$  caractérisent la dépendance quadratique des paramètres collisionnels à la vitesse de la molécule active  $v$ . Ces derniers sont proportionnels à la pression tout comme  $\Gamma_0$  et  $\Delta_0$ .  $v_P$  est la vitesse de molécule active la plus probable ( $v_P = \sqrt{2k_B T/m}$ ) à une température  $T$ . La dépendance en vitesse de l'élargissement collisionnel mène à un profil plus étroit tandis que celle du déplacement le rend asymétrique.

Le profil de Voigt dépendant en vitesse (*quadratic Speed-Dependent Voigt Profile - qSDVP*) d'une transition de pulsation  $\omega_0$  est défini par

$$\Phi_{qSDVP}(\omega - \omega_0) = Re\{qSDVP(\omega - \omega_0, \Gamma_D, \Delta(v), \Gamma(v))\} \quad (2.3.9)$$

$$\text{avec } qSDVP(\omega - \omega_0, \Gamma_D, \Delta(v), \Gamma(v)) = \frac{1}{i\Gamma_D\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} exp[-t^2] \cdot \left\{ \frac{1 - Z'(t)}{\tilde{x} + t - Z(t)} \right\} dt.$$

Les paramètres réduits associés sont

$$\tilde{x} = \frac{\omega - \omega_0}{\Gamma_D}, t = \frac{v}{v_P}, Z(t) = \frac{\Delta(v_P t)}{\Gamma_D} + \frac{i\Gamma(v_P t)}{\Gamma_D}. \quad (2.3.10)$$

Un modèle plus élaboré et plus performant que le profil qSDVP est celui dit de *quadratic Speed-Dependent Hard-Collision Profile* (qSDHCP) car il tient compte de l'effet Dicke.

Le modèle de dépendance quadratique des paramètres collisionnels du profil est en réalité une approximation du modèle hypergéométrique [9, 44, 45]. En relation directe avec le potentiel intermoléculaire, il repose sur une base physique plus solide que la dépendance

quadratique. Le spectre est mieux reproduit via un modèle en dépendance hypergéométrique que quadratique lorsque les effets de dépendance en vitesse sont importants (ex. une molécule active plus légère que la perturbatrice) [4, 11]. Ce dernier, de par sa complexité, exige un temps de calcul numérique élevé. Dans d'autres études, il a été montré que les ajustements obtenus par la dépendance quadratique sont de qualité similaire à l'hypergéométrique [46].

### 2.3.4 Profil de Hartmann-Tran

Les profils présentés aux sections précédentes prennent en compte les effets Doppler, collisionnel, Dicke ainsi que la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels. Le modèle théorique exposé au sein de cette sous-section complète les précédents profils théoriques par l'ajout d'un nouveau paramètre collisionnel.

Le modèle de profil de raie isolée, pCqSDHCP pour *partially-Correlated quadratic-Speed-Dependent Hard-Collision Profile* [10, 34] est aussi connu sous le nom de Hartmann-Tran. L'ensemble des phénomènes physiques influençant la forme de la raie expliqués précédemment dans ce mémoire sont pris en compte. Ainsi, il considère l'effet Doppler et le changement de la vitesse des molécules suite aux collisions intermoléculaires à travers un modèle de collision dure. De plus, les dépendances en vitesse du déplacement du centre de la raie ( $\Delta(v)$ ) ainsi que la demi-largeur collisionnels ( $\Gamma(v)$ ) sont décrites via une loi quadratique (Eq.2.3.7-8). Enfin, il s'agit d'un profil partiellement corrélé. Une corrélation temporelle existe entre le changement de la vitesse translationnelle des molécules dû aux collisions et les collisions changeant l'état interne des molécules, autrement dit la rotation des molécules. Elle est décrite au moyen du paramètre  $\eta$ . Par cette corrélation, il est permis qu'une collision puisse changer la vitesse et l'état interne de la molécule. Ce paramètre, caractérisant cette corrélation partielle entre les collisions changeant la vitesse (*cf.* Section 2.2.1) et celle induisant un changement de phase (*cf.* Section 2.1.3), vaut 1 ou 0 s'il y a une corrélation complète ou pas de corrélation.

Le profil normalisé de Hartmann-Tran est

$$\Phi_{pCqSDHCP}(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \frac{A(\omega)}{1 - [\nu_{VC} - \eta(C_0 - 3C_2/2)] A(\omega) + (\eta C_2/\tilde{v}^2) B(\omega)} \right\} \quad (2.3.11)$$

avec  $C_0 = \Gamma_0 - i\Delta_0$ ,  $C_2 = \Gamma_2 - i\Delta_2$ .  $A(\omega)$ ,  $B(\omega)$  sont définis par

$$A(\omega) = \int \frac{f_{MB}(\vec{v})}{i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v}) + (1 - \eta)\{C_0 + C_2[(v/\tilde{v})^2 - 3/2]\} + \nu_{VC}} d\vec{v} \quad (2.3.12)$$

$$B(\omega) = \int \frac{v^2 f_{MB}(\vec{v})}{i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v}) + (1 - \eta)\{C_0 + C_2[(v/\tilde{v})^2 - 3/2]\} + \nu_{VC}} d\vec{v}. \quad (2.3.13)$$

Le modèle pCqSDHC est une généralisation des autres modèles d'ajustement (Tab.2.1). Par l'annulation de certains paramètres du profil de raie isolée dont il est ici question, nous retrouvons les modèles connus de Voigt, Rautian ainsi que leurs équivalents respectifs prenant en compte une dépendance quadratique de la vitesse. Il s'agit de cas limites du modèle de Hartmann-Tran. Notons qu'il est possible également de ramener une dépendance hypergéométrique des vitesses lors des collisions à une dépendance quadratique. De même, passer d'une description de collision douce à dure est réalisable.

TAB. 2.1 – Mise en évidence de la généralisation de modèles théoriques de profils spectraux par le profil pCqSDHC [10].

Profil	Paramètres	Limite du profil pCqSDHC
Voigt	$\Gamma_0, \Delta_0$	$\nu_{VC} = \Gamma_2 = \Delta_2 = \eta = 0$
Rautian	$\Gamma_0, \Delta_0, \nu_{VC}$	$\Gamma_2 = \Delta_2 = \eta = 0$
Voigt dépendant quadratiquement de la vitesse	$\Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2$	$\nu_{VC} = \eta = 0$
Rautian dépendant quadratiquement de la vitesse	$\Gamma_0, \Delta_0, \nu_{VC}, \Gamma_2, \Delta_2$	$\eta = 0$

Ce nouveau profil satisfait certaines exigences. Il repose sur un contenu physique suffisant lui permettant d’ajuster de manière fidèle les profils spectraux de nombreuses molécules. Ensuite, avec le souci de pouvoir l’utiliser dans une base de données spectroscopiques, la dépendance en pression des paramètres est connue. Le temps de calcul n’étant que 5 fois plus important que celui nécessaire à l’ajustement d’un profil de type Voigt [47], il est possible de traiter beaucoup de données. Nous pensons aux applications atmosphériques, par exemple. Enfin, il constitue une généralisation des modèles d’ajustement théoriques déjà connus.

Le profil de Hartmann-Tran offre une analyse spectrale fine. Bien qu’il ait été introduit en 2013, il n’est pas encore largement employé dans la communauté spectroscopique et ce, malgré la recommandation en 2014 de l’Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) en tant que nouvelle référence de modèle de profil spectral pour la spectroscopie à haute résolution [9]. Deux raisons principales peuvent être identifiées. Il s’agit d’un modèle certes complet mais très complexe. Son implémentation et application sont par conséquent peu aisées. De plus, ainsi qu’il a été exposé au sein de l’introduction de ce mémoire, il est nécessaire de disposer d’un rapport signal-sur-bruit élevé [12]. Or, relativement peu d’instruments l’atteignent.

## Chapitre 3

# Spectromètre à laser à cascade quantique

Afin d'obtenir les paramètres de raies, les modèles théoriques présentés au Chapitre 2 sont ajustés sur le profil expérimental. Nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre à laser à cascade quantique au Laboratoire Lasers et Spectroscopies. Le présent chapitre a pour objet la présentation du dispositif expérimental employé, de l'acquisition des spectres et de la fonction d'appareil.

### 3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif employé est un spectromètre à laser à cascade quantique double voie accordable en fréquence (*ie.* variation continue de la fréquence dans un mode d'émission). Il s'agit d'un nouveau spectromètre à haute résolution récemment développé au sein du laboratoire [48] dont la caractérisation a été réalisée simultanément à ce mémoire [49]. Le schéma du dispositif est présenté à la figure 3.1.1. Il se compose principalement d'une source de radiation, d'une cellule d'absorption contenant le gaz ou le mélange gazeux étudié et d'un détecteur.

Le laser à cascade quantique [50] est constitué d'un ensemble de couches semi-conductrices de natures différentes et de très faible épaisseur. L'hétérostructure formée de semi-conducteurs a un mode de fonctionnement basé sur les électrons. Au contraire des diodes lasers classiques dont l'émission repose sur la recombinaison d'une paire d'électron-trou, il est ici question de transition interbande au sein de la bande de conduction. Un QCL s'affranchit ainsi de la contrainte liée à l'énergie de gap des semi-conducteurs. La longueur d'onde d'émission est déterminée par la structure elle-même du QCL. Elle assure un balayage sur une gamme spectrale relativement large dans l'infrarouge. Un mode d'émission du laser est sélectionné par l'application d'une température et d'un courant au QCL. Ce couple de paramètres détermine à la fois la gamme de fréquences émise par le laser, un réel atout de reproductibilité de la mesure, mais également sa puissance d'émission. Cette dernière information est fournie par le fabricant du QCL en fonction du courant et de la température appliqués.

Une lame séparatrice divise le faisceau issu du laser en deux composantes. Bien que l'analyse simultanée soit permise, nous n'exploitons dans ce mémoire que le premier canal. Le faisceau pénètre ensuite au sein de la cellule d'absorption contenant l'espèce ou le mélange gazeux étudié. Ses fenêtres sont transparentes à la radiation émise par la source

et à la lumière visible. Les deux cellules employées sont des cellules simple passage dont les parcours optiques sont respectivement de 43,67 et 50 cm. La pureté des gaz employés s'élève à 99,9% et 99,5% respectivement pour l'azote et le protoxyde d'azote. A sa sortie, le faisceau parvient au détecteur photoconducteur composé de HgCdTe convertissant le signal lumineux en un signal électrique proportionnel.

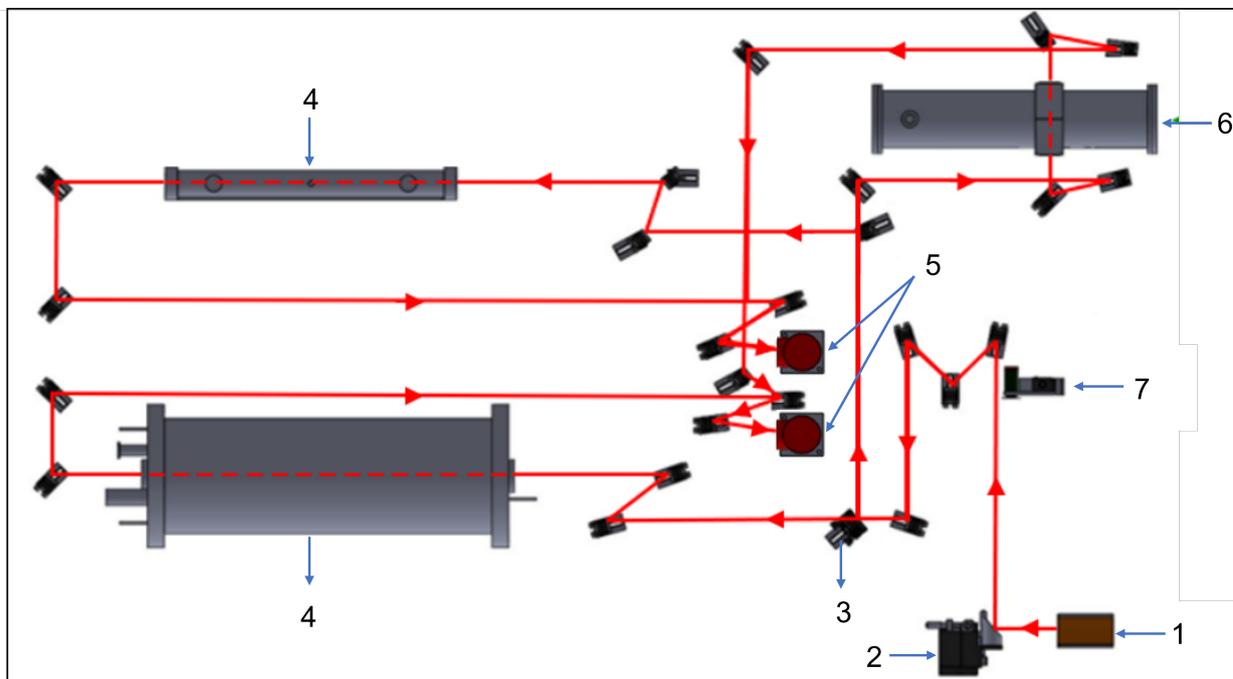


FIG. 3.1.1 – Schéma du spectromètre à laser à cascade quantique : (1) QCL, (2) miroir parabolique, (3) lame séparatrice, (4) cellule d'absorption, (5) détecteur, (6) étalon confocal, (7) hacheur de faisceau.

La calibration relative en nombre d'onde de nos spectres est réalisée grâce à l'étalon confocal (Fig.3.1.2) présent au sein du dispositif expérimental. A chaque extrémité de l'étalon, se trouve un miroir sphérique. Tous deux se font face et ont leur point focal au même endroit. Lorsque le faisceau pénètre l'étalon, il est séparé en deux composantes par une lame séparatrice. Chacune parcourt une longueur différente. Cela produit à la sortie des figures d'interférence. L'interfrange soit l'écart entre les extrema des franges de l'étalon confocal permet une calibration en nombre d'onde du spectre. Il est de  $0,008323 \text{ cm}^{-1}$ .

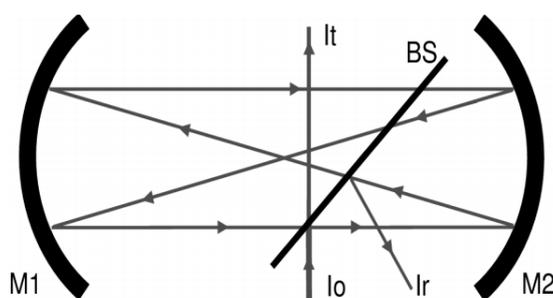


FIG. 3.1.2 – Schéma de l'étalon confocal. La lame séparatrice (BS) sépare le faisceau incident ( $I_0$ ) en deux composantes se réfléchissant sur les miroirs M1 et M2 pour donner lieu au signal de sortie  $I_t$  [32].

L'acquisition et la visualisation en temps réel des spectres sont guidées par un dispositif électronique. Il permet d'appliquer une rampe de tension définissant la gamme de nombres d'onde considérée. Ce signal en dents de scie induit une variation de la fréquence du laser et par extension, un balayage du mode d'émission. Un hacheur de faisceau permet la synchronisation entre le début du balayage et l'enregistrement du spectre.

### 3.1.1 Performances de l'appareil

Le rapport signal-sur-bruit est défini par le rapport de la puissance du signal par celle du bruit. Cette grandeur caractérise la qualité d'un signal. Plusieurs éléments influencent le rapport signal-sur-bruit : la puissance du QCL, la hauteur de la raie d'absorption ou encore l'amplification du signal par les détecteurs (voir détails dans [49]). Un rapport signal-sur-bruit élevé permet de discerner les effets physiques impactant la forme des raies spectrales.

Une étude du rapport signal-sur-bruit accessible par notre spectromètre a été réalisée [49] à partir de mesures expérimentales de raies spectrales pour chacun des QCL disponibles au laboratoire. Ces SNR ont été évalués à partir de la technique proposée par Bentz *et al.* [51]. Pour un pourcentage d'absorption de la raie d'environ 85%, le SNR moyen s'élève à 2500. L'absorption étant proportionnelle à la longueur de la cellule d'absorption et à la pression du gaz contenu dans celle-ci, ces paramètres sont sélectionnés de telle sorte à assurer une absorption d'au moins 50% pour les raies perturbées étudiées afin de garantir un bon rapport signal-sur-bruit.

La procédure d'acquisition permet d'enregistrer plusieurs spectres et d'en effectuer la moyenne afin d'améliorer le SNR. Dans notre étude, une moyenne sur 100 spectres a toujours été réalisée. L'enregistrement et la moyenne s'effectuent en 8 secondes, évitant ainsi les éventuelles instabilités de l'émission laser [35]. Il a été mis en évidence que le nombre de balayages est à sélectionner également en fonction de la puissance d'émission du QCL [49].

En outre, le spectromètre QCL employé est un dispositif à très haute résolution permettant d'atteindre une précision de  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$  et de réaliser des mesures sur des plages de nombres d'onde allant de 0,1 à 1  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3.2 Acquisition des données

Afin de disposer des données nécessaires à l'ajustement des profils théoriques sur le profil expérimental et à la détermination de paramètres précis de raie, l'enregistrement de plusieurs spectres doit être effectué (Fig.3.2.1). Avant l'introduction de tout gaz dans la cellule, l'acquisition d'un spectre correspondant aux 100% de transmission est effectuée. Ce profil d'émission du QCL constitue le fond continu. Les franges d'interférence de l'étalon confocal sont également enregistrées en vue d'effectuer la calibration relative en nombre d'onde.

Le protoxyde d'azote, l'espèce active étudiée, est injecté dans la cellule. Deux enregistrements sont alors réalisés. Le premier constitue le 0% de transmission. Cette raie saturée obtenue pour une pression élevée de gaz actif permet de reconstruire, avec le fond continu, une échelle verticale sur le spectre. Le gaz au sein de la cellule est pompé pour enregistrer le second, à faible pression de gaz pur et faible absorption, appelé raie Doppler.

En effet, dans ce régime de pressions ( $p < 0,5$  mbar), le profil est le résultat du produit de convolution du profil associé à l'effet Doppler et de la fonction d'appareil. La demi-largeur à mi-hauteur de Doppler étant connue à partir de la température et de la masse moléculaire du gaz actif (Eq.2.1.11), ce spectre permet de déterminer la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil.

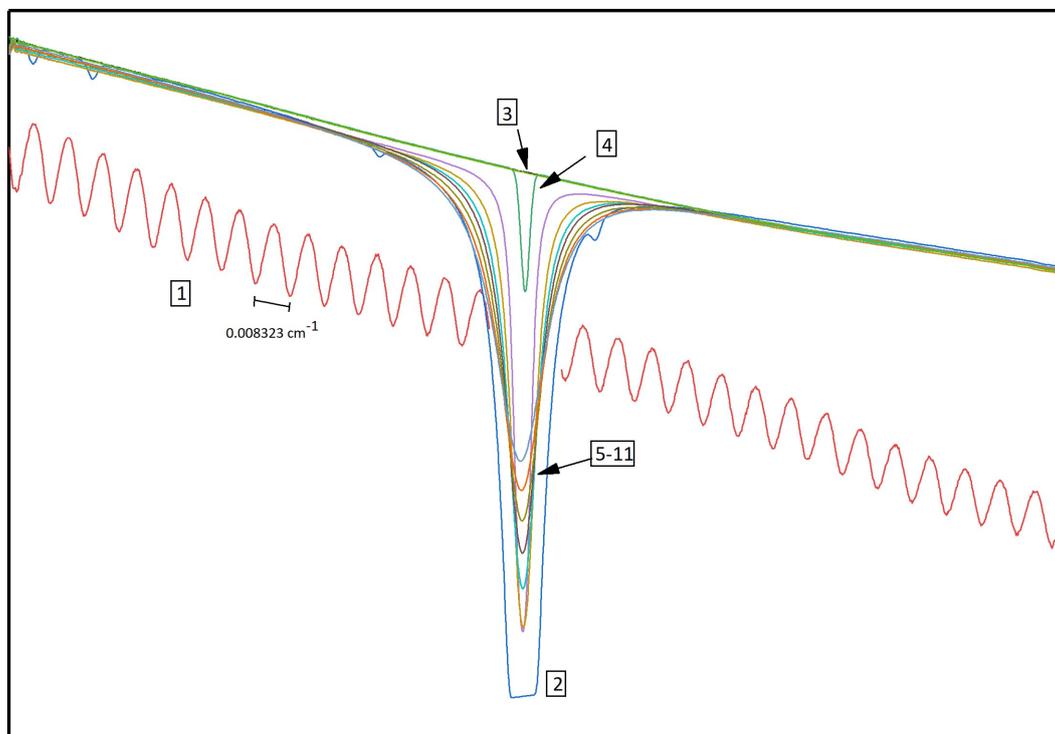


FIG. 3.2.1 – Spectres enregistrés pour l'étude de la raie  $P(16)$  de la bande  $\nu_1$  du  $N_2O$  ( $0,0467$  mbar) dilué dans du  $N_2$  à température ambiante : (1) franges d'interférence de l'étalon confocal pour la calibration relative en nombre d'onde, (2) raie saturée (100% d'absorption), (3) fond continu (0% d'absorption), (4) raie de gaz actif pur enregistré à faible pression et faible absorption pour déterminer la fonction d'appareil, (5-11) raie perturbée à différentes pressions de  $N_2$  (10,22 ; 20,90 ; 32,23 ; 41,60 ; 52,48 ; 64,23 et 75,78 mbar). L'interfrange de l'étalon confocal est également renseignée sur la figure.

Le gaz perturbateur ( $N_2$ ) est ajouté à la faible quantité de  $N_2O$  présente dans la cellule. Le spectre obtenu est appelé raie perturbée. Un délai de quelques minutes est respecté de sorte que les deux espèces gazeuses forment un mélange homogène. Les raies perturbées sont enregistrées avec des pressions d'azote comprises entre 10 et 200 mbar pour une pression de protoxyde d'azote maintenue constante.

### 3.3 Fonction d'appareil

Tout phénomène physique est perturbé lors de sa mesure. Nos résultats ne peuvent être considérés indépendamment du dispositif expérimental. Ce dernier ayant une incidence sur le profil de la raie mesurée, il est impératif de s'affranchir de ces perturbations expérimentales afin d'obtenir une mesure précise des paramètres le caractérisant. La fonction d'appareil traduit l'influence du spectromètre sur le profil de la raie mesurée.

Dans un régime de basses pressions ( $p < 0,5$  mbar) de gaz actif pur, les effets collisionnels sont négligeables. Le profil en transmittance observé ( $T_{obs}$ ) résulte alors de la convolution du profil Doppler théorique ( $\Phi_D$  cf. Section 2.1.2) par la fonction d'appareil ( $F_{app}$ ),

$$T_{obs}(\nu) \simeq T_{th}(\nu) \otimes F_{app}(\nu) \simeq \int_{\nu-\Delta\nu}^{\nu+\Delta\nu} F_{app}(\nu' - \nu) \cdot \exp[S\Phi_D(\nu' - \nu_0)] d\nu' \quad (3.3.1)$$

où  $\Delta\nu$  est la gamme spectrale du profil instrumental impliqué dans la convolution et  $S$  l'intensité de la raie [52].

La fonction d'appareil dans le cas d'un spectromètre à diode laser a été décrite via une gaussienne par Mouchet *et al.* [53]. Le dispositif optique utilisé est similaire à celui de notre spectromètre QCL. La caractérisation du spectromètre QCL employé au sein de ce travail a fait l'objet du mémoire de Thomas Roland [49] en 2022. Cette étude a montré de très faibles différences entre une fonction d'appareil gaussienne ou lorentzienne (de l'ordre de grandeur du bruit du spectromètre). Elle devrait être poursuivie de manière plus approfondie pour s'assurer de la forme de la fonction d'appareil. Au vu des résultats obtenus par ces deux travaux, une fonction d'appareil gaussienne a été utilisée pour ce mémoire :

$$F_{app}(\nu - \nu_0) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Gamma_{app}\sqrt{\pi}} \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Gamma_{app}} \right)^2 \right] \quad (3.3.2)$$

caractérisée par une demi-largeur à mi-hauteur d'appareil,  $\Gamma_{app}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le profil observé étant le produit de convolution de deux gaussiennes, à partir de la mesure de sa demi-largeur ( $\Gamma_{obs}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ), nous avons accès à la contribution de celle de l'appareil,

$$\Gamma_{obs} = \sqrt{\Gamma_D^2 + \Gamma_{app}^2} . \quad (3.3.3)$$

La demi-largeur Doppler ( $\Gamma_D$ ) peut être déterminée analytiquement via l'expression 2.1.11 à partir du nombre d'onde de la transition, de la masse moléculaire de la molécule active et de la température.

Afin d'évaluer la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil, nous réalisons l'ajustement du profil expérimental de la raie Doppler, obtenu à faible concentration et faible absorption de gaz actif pur, par une fonction gaussienne. Cet ajustement permet de déterminer  $\Gamma_{obs}$  duquel  $\Gamma_{app}$  est déduit par l'expression 3.3.3. La figure 3.3.1 présente cet ajustement pour les premières mesures réalisées de la raie R(16) à  $1298,6093 \text{ cm}^{-1}$  de protoxyde d'azote. La demi-largeur d'appareil obtenue par cet ajustement est de  $0,409 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . On peut remarquer que les perturbations expérimentales sont faibles par rapport à l'élargissement Doppler qui est de  $0,1206 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  pour la raie étudiée.

La déformation instrumentale émane de divers facteurs. Parmi eux, nous pouvons citer les aberrations optiques ou encore l'instabilité de la température et du courant de polarisation du QCL. Parce que ces facteurs sont multiples et leurs variations différentes, obtenir une description précise au cas par cas de la distorsion expérimentale engendrée est complexe. La présentation et la compréhension du fonctionnement du spectromètre à laser à cascade quantique sont primordiaux pour la réalisation de mesures précises et le traitement de celles-ci.

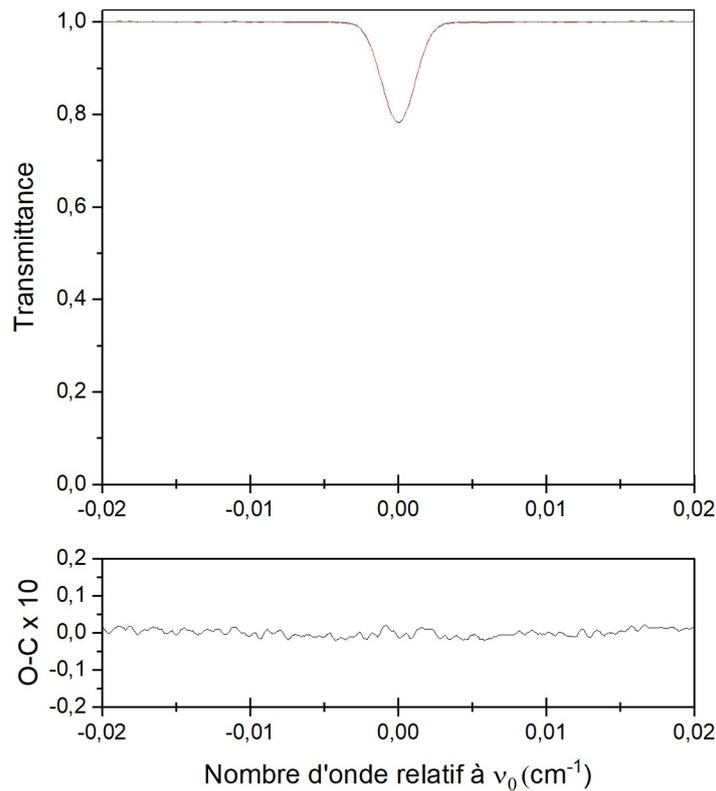


FIG. 3.3.1 – Ajustement du profil issu du produit de convolution de la fonction d'appareil gaussienne par un profil Doppler (rouge) sur le profil expérimental (noir) de la raie de gaz actif pur (0,0351 mbar). La figure inférieure présente les résidus obtenus, soit la différence entre le profil mesuré ( $O$ ) et calculé ( $C$ ). Ils sont multipliés par un facteur 10 afin d'en assurer une meilleure lisibilité.

# Chapitre 4

## Résultats expérimentaux

A partir du spectromètre à laser à cascade quantique et de la méthodologie d'acquisition exposés au Chapitre 3, les profils spectraux pour le mélange  $N_2O-N_2$  à température ambiante dans la bande vibrationnelle  $\nu_1$  du protoxyde d'azote ont été enregistrés. Une fois le travail expérimental effectué, les données sont traitées afin de pouvoir ajuster les profils théoriques sur celles-ci et en déterminer de manière précise les paramètres spectraux. Ce chapitre est dédié également à la présentation de ces résultats et à leur analyse.

### 4.1 Procédure de traitement des données

Lors de notre projet de recherche en Master 1 [54], les résultats des spectres avaient été traités via la procédure disponible au Laboratoire Lasers et Spectroscopies. Dans le cadre de ce mémoire une nouvelle procédure a été employée. Ce travail a été effectué dans la continuation de celui du Docteur Tuong Le Cong et sur base du code réalisé pendant sa thèse [34]. Le code Fortran a été adapté aux mesures réalisées par le spectromètre QCL utilisé.

Le code de traitement permet dans un premier temps de restreindre les données au domaine mesuré, c'est-à-dire d'enlever les extrémités du signal retombant au 0 d'absorption. Le fond continu est ensuite lissé via une moyenne réalisée par intervalle de 20 points autour de chaque point de mesure du fond. Cet intervalle est déplacé progressivement le long du signal afin d'enlever le bruit éventuel tout en sauvegardant l'allure du fond caractérisant le profil d'émission du laser. Cette dernière est en effet due à l'émission du QCL lui-même et est par conséquent, présente dans chaque enregistrement, en particulier celui de la raie étudiée. Ce même fond servira dans la suite du traitement afin d'obtenir le spectre en transmittance.

La deuxième étape du traitement est de reconstruire l'échelle en nombres d'onde à partir des franges d'interférence de l'étalon confocal enregistrées. Les maxima locaux sont comptés et leurs positions déterminées. Ils sont ensuite ajustés par une gaussienne afin de trouver la vraie position de chaque extremum. En effet, celui-ci peut se situer entre deux points de mesure au sommet d'un maximum de l'étalon. La distance entre les franges est connue. L'échelle en nombres d'onde peut être reconstruite à partir de cette distance, soit un pas de linéarisation constant. En toute rigueur, nous employons ici une fonction polynomiale d'ordre 3 afin de modéliser la dépendance entre la position des maxima en termes de points de mesures et leur position relative en nombre d'onde (Fig.4.1.1). Nous constatons que les valeurs ajustées des maxima ne correspondent pas nécessairement aux maxima obtenus à partir des points de mesures (Fig.4.1.2).

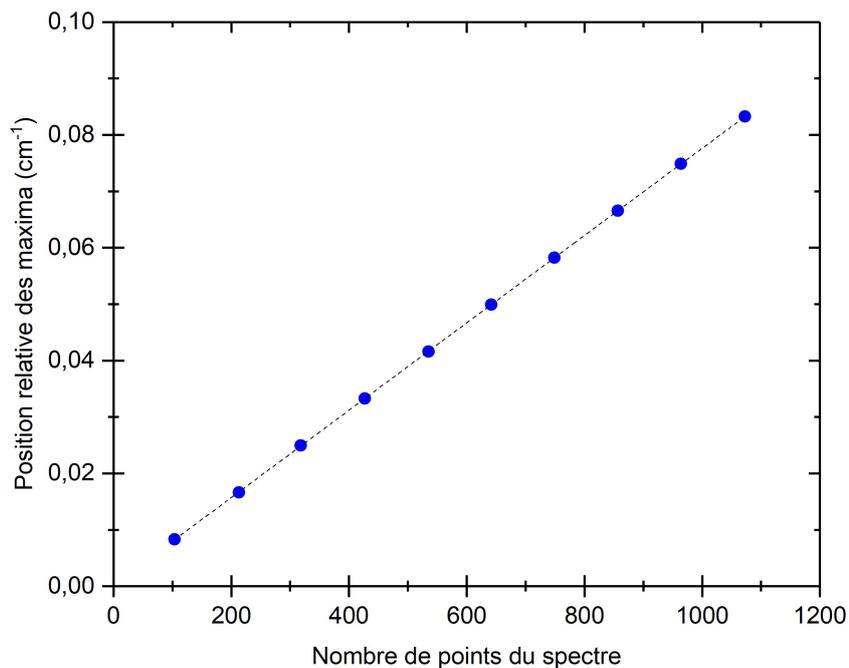


FIG. 4.1.1 – Ajustement par une fonction polynomiale du 3<sup>e</sup> ordre (ligne en pointillés) des maxima de l'étalon confocal en termes de points de mesure en fonction de leurs positions relatives en nombre d'onde obtenues à partir de l'interfrange de l'étalon confocal ( $0,008323 \text{ cm}^{-1}$ ).

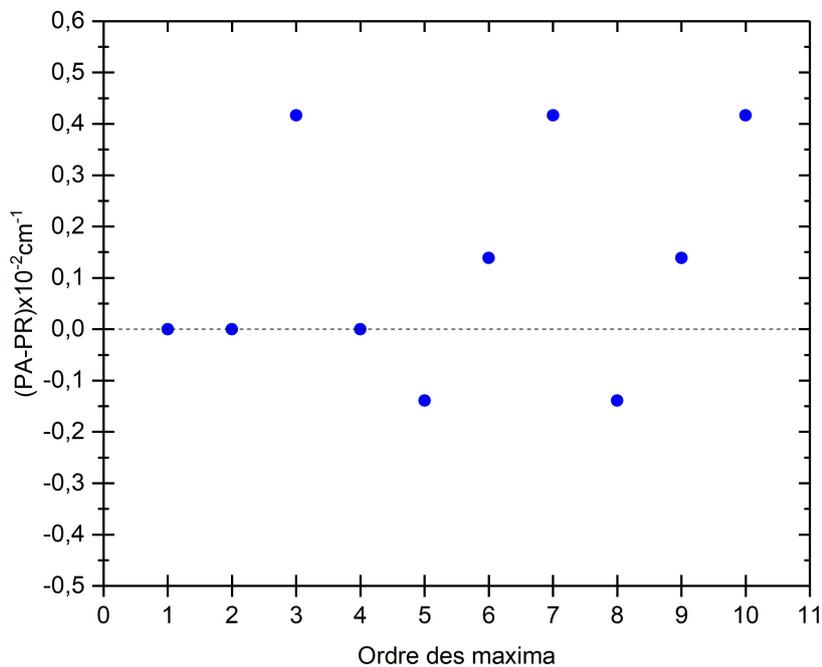


FIG. 4.1.2 – Pour chaque maximum de l'étalon confocal, la différence entre la valeur du maximum ajustée (PA) et issue de la mesure (PR) est représentée par un point.

## 4.2 Premiers ajustements via le profil de Voigt

Les premières mesures ont été réalisées à température ambiante pour la raie R(16) située à  $1298,6093 \text{ cm}^{-1}$  du protoxyde d'azote. La cellule d'absorption a un parcours optique de 43,67 cm. Le gaz perturbateur choisi est l'azote. Après avoir traité les données à partir de la procédure exposée ci-dessus, le profil de Voigt a été ajusté sur le profil expérimental pour 7 pressions de gaz perturbateur. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.2.1. Les différences entre les valeurs mesurées et ajustées, appelées résidus, caractérisent l'ajustement d'un profil théorique sur un profil expérimental.

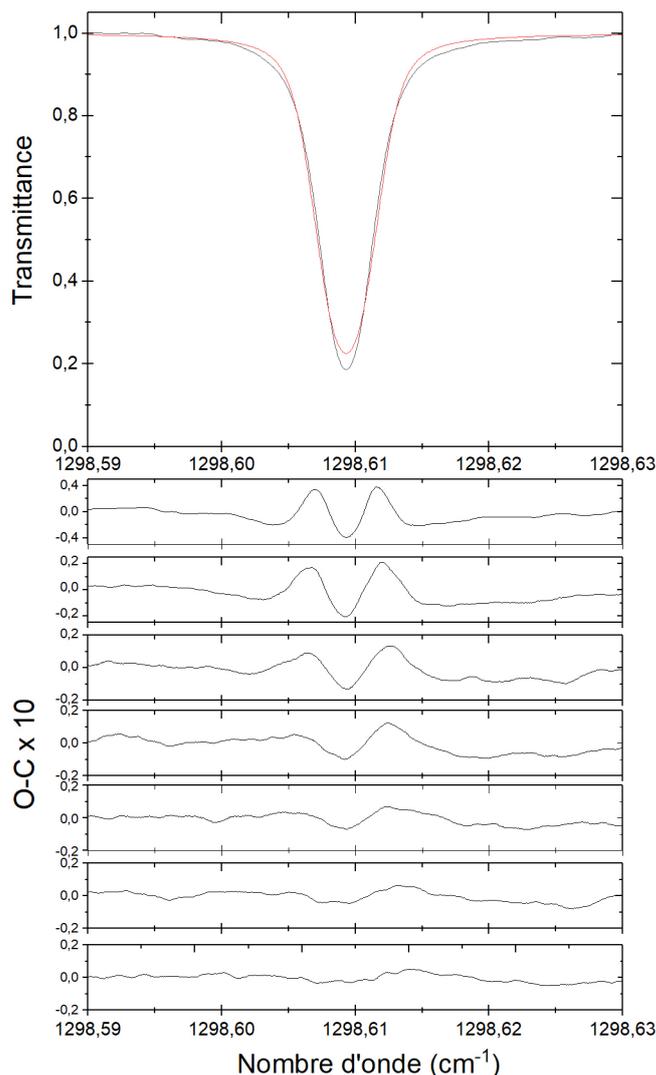


FIG. 4.2.1 – Ajustement du profil de Voigt (rouge) sur le profil en transmittance de la raie R(16) appartenant à la bande  $\nu_1$  du  $\text{N}_2\text{O}$  (0,0351 mbar) dilué dans du  $\text{N}_2$  à une pression de 12,22 mbar (noir). Les résidus (O-C) obtenus à partir du profil de Voigt à différentes pressions (12,22 ; 25,05 ; 34,52 ; 45,14 ; 56,01 ; 70,43 et 92,77 mbar) sont également représentés. Ils sont multipliés par un facteur 10 afin d'en assurer une meilleure lisibilité.

Le profil de Voigt mène à de larges résidus qui ont une signature caractéristique centrée sur  $\nu_0$  due à l'absence du cintrage de la raie issu de l'effet Dicke dans la description physique du profil. Par conséquent, l'ajustement théorique du profil de Voigt surestime les flancs du profil expérimental et en sous-estime la hauteur. Une diminution de l'amplitude

de cette signature est attendue en fonction de la pression. La contribution des collisions est, dans ce cas, supérieure à celle de l'effet Doppler non-rétrécie par l'effet Dicke. Pour des pressions supérieures à 1000 mbar, le profil de Voigt tend en effet vers une lorentzienne. Dans les résultats obtenus, nous constatons que cette signature s'écrase totalement à partir d'une cinquantaine de millibars. Nous nous situons ici dans un régime de pressions bien en-deçà de celui attendu. Liu *et al.* [55], par exemple, obtiennent la signature caractéristique du profil de Voigt au sein de leurs résidus à une pression de 500 mbar pour la bande  $3\nu_3$  (P(19)) du protoxyde d'azote mélangé à de l'azote. Nous faisons face à une observation inattendue que nous essayerons de comprendre à travers ce chapitre.

### 4.3 Influence des conditions expérimentales

Le spectromètre utilisé étant très récent [48] et sa caractérisation initiée pendant notre mémoire, nous avons effectué de nombreuses mesures en modifiant différents paramètres afin d'obtenir des spectres de grande qualité en vue de mettre en évidence les effets fins dans les profils spectraux.

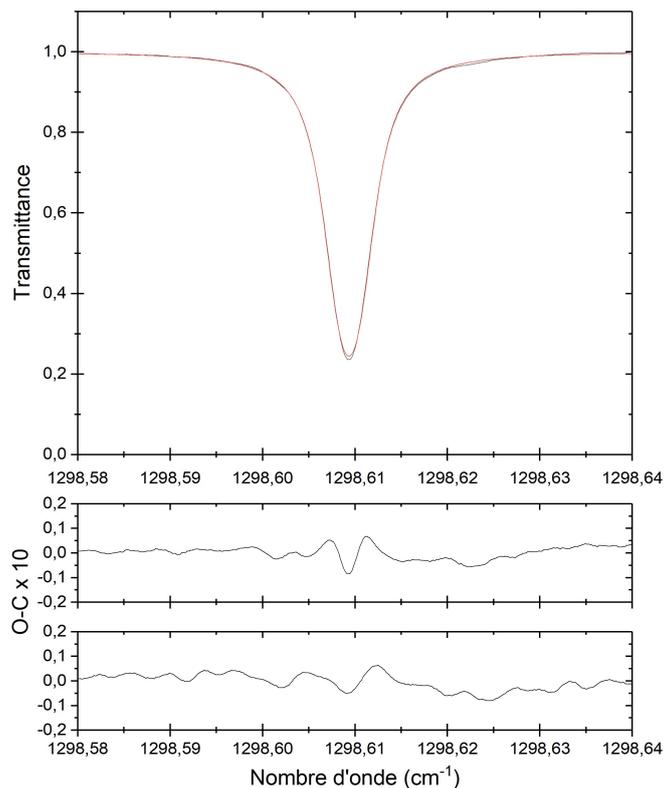


FIG. 4.3.1 – Ajustement du profil de Voigt (rouge) sur le profil expérimental (noir) de la raie R(16) de la bande  $\nu_1$  du protoxyde d'azote (0,0392 mbar) dilué dans de l'azote à 20,62 mbar. Les figures inférieures montrent les résidus, soient les différences entre les profils mesuré (O) et calculé (C), obtenus à 20,62 et 41,25 mbar. Ils sont multipliés par un facteur 10 pour assurer une meilleure lisibilité.

Tout d'abord, l'alignement optique du spectromètre a été affiné. Il s'agit d'un réglage complexe au vu des nombreux constituants présents (miroirs, cellule...). Une amélioration majeure qui a été apportée est la modification de la rampe appliquée au QCL. Sélectionner une rampe plus importante permet de travailler sur une gamme spectrale plus large (*cf.*

Section 3.1). Cela offre l'avantage de prendre en compte totalement les ailes de la raie. Elles atteignent ainsi le fond continu et se confondent avec celui-ci (Fig.3.2.1). Nous disposons alors de l'ensemble de l'information de la raie. On constate une amélioration au sein des résultats obtenus (Fig.4.3.1). Même si une demi-largeur d'appareil est faible, nous avons amélioré celle-ci par rapport à notre première mesure (*cf.* Section 3.3) ( $\Gamma_{app} = 0,194 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ).

Nous constatons une amélioration des résultats car il est possible de distinguer une meilleure signature de Voigt vers 40 mbar par rapport à la figure 4.2.1. Toutefois, pour un régime de hautes pressions ( $p > 120 \text{ mbar}$ ), la signature est absente. Or, de nombreux exemples de la littérature pour une autre bande de vibration montrent qu'à de telles pressions, la signature caractéristique du profil de Voigt [55–57] devrait être présente. Dès lors, nous poursuivons notre raisonnement en nous concentrant désormais sur le QCL.

Lors des mesures effectuées, le couple courant-température choisi donnait lieu au régime où le QCL émettait à la plus haute puissance (*cf.* Section 3.1). Ce choix a été réalisé en vue de favoriser un SNR plus élevé (*cf.* Section 3.1.1). Toutefois, ces conditions coïncident avec les limites de courant et de température permises pour l'utilisation du QCL dans le cas présent. Cela engendre un risque d'instabilité de l'émission du QCL. Une région intermédiaire d'émission du laser a donc été privilégiée. Aucune signature de Voigt clairement discernable n'est identifiée jusque 200 mbar pour la raie R(11) ( $1294,68457 \text{ cm}^{-1}$ ) du protoxyde d'azote.

Les problèmes rencontrés pourraient être issus du QCL lui-même. Afin d'améliorer notre rapport signal-sur-bruit, il a été remplacé par un autre, plus de deux fois plus puissant (Tab.4.1), puisque la puissance du QCL améliore le SNR (*cf.* Section 3.1.1). La raie étudiée est désormais la P(16) de la  $\nu_1$  du protoxyde d'azote ( $1271,07668 \text{ cm}^{-1}$ ). De nouveau, la signature est absente. Le signal est très bruité. Au vu de ces résultats et afin d'en comprendre l'origine, il serait judicieux de réaliser ces mesures sur davantage de raies avec des QCL différents ou même avec un autre spectromètre. Au Laboratoire Lasers et Spectroscopies, nous disposons depuis peu d'un spectromètre laser à cascade quantique type double peigne en fréquences [58] qui pourrait confirmer nos observations.

TAB. 4.1 – *Caractéristiques des lasers à cascade quantique employés.*

1er QCL utilisé - R(16)	
Gamme de nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	1291,1 – 1299,9
Température minimale-maximale ( $^{\circ}\text{C}$ )	-20 – 50
Courant maximal (mA)	280
Puissance (mW) pour le couple température - courant sélectionné	$\approx 16$
2e QCL utilisé - P(16)	
Gamme de nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	1266,9 – 1275,4
Température minimale-maximale ( $^{\circ}\text{C}$ )	-20 – 50
Courant maximal (mA)	285
Puissance (mW) pour le couple température - courant sélectionné	$\approx 40$

L'absorption est proportionnelle au produit de la pression par la longueur du parcours optique. Afin d'éviter la non-linéarité des paramètres pour des pressions proches de la saturation et assurer une absorption suffisante à l'étude quantitative précise des paramètres,

il est préférable d'enregistrer les profils spectraux dans des conditions d'absorption d'environ 50 à 80%. L'augmentation du parcours optique a à la fois pour effets d'accroître l'absorption et d'augmenter le SNR. La cellule de 43,67 cm a ainsi été remplacée par une cellule de 50 cm. En plus de permettre une augmentation du parcours optique, cette nouvelle cellule diffère de la première par ses fenêtres d'entrée et de sortie. Elle possède des fenêtres simples. La double structure de fenêtres de la première cellule favorisait les réflexions et interférences entre les différentes combinaisons de fenêtres. De plus, ces dernières contribuaient à l'absorption du signal de manière non-négligeable.

Finalement, nous réunissons l'ensemble des conditions expérimentales mises en évidence dans ce chapitre afin d'effectuer les mesures et d'en déduire les paramètres de raies. Nous portons notre attention sur l'alignement des éléments optiques et de la cellule pour éviter toute interférence au sein de celle-ci. La rampe sélectionnée est augmentée afin de visualiser une gamme spectrale plus étendue. Nous utilisons un QCL de puissance suffisante et évitons ses conditions limites d'utilisation. Enfin, une cellule simple passage de parcours optique supérieur est placée. Nos conditions expérimentales ont été modifiées afin d'améliorer la fonction d'appareil du spectromètre et le rapport signal-sur-bruit. Un SNR élevé est, en effet, nécessaire pour étudier la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels et l'effet Dicke en vue de mettre en évidence les effets physiques fins sur les profils de raies [11].

## Chapitre 5

# Ajustements de modèles théoriques de profils spectraux

Les conditions expérimentales relevées au Chapitre 4 afin d'améliorer la qualité des spectres sont prises en compte pour l'enregistrement à température ambiante de la raie P(16) de la bande  $\nu_1$  du protoxyde d'azote dilué dans de l'azote. Le Chapitre 5 présente les ajustements obtenus par les profils théoriques de Voigt, de Voigt avec une dépendance quadratique en vitesse et de Rautian. Le but de notre démarche est à la fois de montrer la nécessité d'avoir un SNR élevé pour ajuster des profils rendant compte d'effets physiques plus précis jusqu'à ouvrir la voie à l'ajustement du profil de Hartmann-Tran. Rappelons qu'il s'agit d'un modèle théorique très complexe et complet d'ajustement de collision dure tenant compte d'une dépendance quadratique de la vitesse, des effets Doppler et Dicke et d'une corrélation temporelle de la vitesse. Suite à la procédure expérimentale exposée auparavant au sein de ce mémoire, les paramètres spectraux sont déterminés et comparés à la littérature. La qualité des ajustements réalisés est mise également en évidence.

### 5.1 Code d'ajustement

L'ajustement des modèles théoriques de profils spectraux est réalisé à l'aide d'un code en Fortran. Nous avons construit ce code nous-mêmes sur base de la structure des codes du Docteur Ha Tran et en tenant compte du type de fichiers d'enregistrement des spectres par le spectromètre utilisé. L'ajustement est fondé sur la sous-routine employée au Laboratoire de Météorologie Dynamique de l'École Polytechnique de Paris pour l'ajustement du profil de Hartmann-Tran. Par l'annulation de certains paramètres d'ajustement, il se ramène aux profils connus de Voigt, Rautian et Voigt dépendant en vitesse (Tab.2.1). A partir d'un seul code, nous pouvons, en sélectionnant attentivement les paramètres à ajuster, réaliser l'ensemble des ajustements souhaités. Notons que c'est le produit de convolution de la fonction d'appareil gaussienne et du profil théorique qui est ajusté sur le profil expérimental. La largeur de la fonction d'appareil est déterminée dans le régime Doppler. Elle est ensuite fixée et utilisée pour l'ajustement des modèles théoriques sur les profils mesurés dans d'autres régimes de pressions.

Au sein de ce code, nous avons considéré les contributions de l'absorbance des raies voisines sur une gamme de  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  autour de la raie étudiée. Au-delà, leur contribution est négligeable. A la section 2.1.3, la dépendance de la demi-largeur collisionnelle en fonction de la pression a été présentée. Plus la pression augmente, plus le profil spectral normalisé s'élargit et sa hauteur diminue. Cela a pour conséquence que des raies voisines

peuvent se recouvrir partiellement ou totalement. Dans notre cas, des petites raies des autres isotopes du protoxyde d'azote pourraient apparaître dans les ailes proches de la raie étudiée. Bien que d'intensité négligeable par rapport à cette dernière, nous en tenons compte afin d'obtenir des paramètres caractérisant le profil spectral les plus précis possibles. Elles sont ajustées par un profil de Voigt à partir des paramètres collisionnels et spectroscopiques de Hitran [2].

## 5.2 Résultats et discussion

A chaque ajustement, nous associons un facteur de qualité (QF). Ce paramètre est adapté à partir du papier de Cygan *et al.* [59] pour la transmittance [52]. Il permet la quantification des effets des distorsions systématiques et du bruit aléatoire sur le profil mesuré. Le facteur de qualité est donné par le rapport

$$QF = \frac{1}{\tilde{S}_R}. \quad (5.2.1)$$

La déviation standard de l'ajustement  $\tilde{S}_R$  se définit comme

$$\tilde{S}_R = \sqrt{\frac{1}{M - k} \sum_{i=1}^M (T_{exp}(\nu_i) - T_{fit}(\nu_i))^2} \quad (5.2.2)$$

où  $M$  est le nombre de points de mesure du profil expérimental et  $k$  le nombre de paramètres ajustés pour un modèle de profil théorique donné. Au sein de cette expression, nous distinguons également  $T_{fit}(\nu_i)$  de  $T_{exp}(\nu_i)$  respectivement les transmittances ajustée et expérimentale au nombre d'onde  $\nu_i$  au point  $i$  du profil.

Nos mesures ne permettant pas la détermination du déplacement collisionnel de la raie,  $\Delta_0$  n'a pas été ajusté.  $\Delta_2$  ne l'a pas été non plus puisqu'il s'agit d'un paramètre très faible en comparaison à l'élargissement  $\Gamma_2$  et négligeable aux pressions considérées.

Les résidus des ajustements du profil de la raie P(16) de la bande  $\nu_1$  obtenus pour le protoxyde d'azote dilué dans de l'azote à basses pressions sont présentés à la figure 5.2.1. Les signatures de Voigt s'écrasent à nouveau à partir de 50 mbar. Nous pouvons constater également une asymétrie au sein de la signature de ce profil. L'appareil semble en être responsable. En effet, une légère asymétrie est présente au niveau du centre de la raie dans les résidus obtenus par l'ajustement du produit de convolution de la fonction d'appareil par le profil Doppler. Plusieurs causes expérimentales peuvent en être l'origine (stabilisation de la température, du courant appliqués au QCL...). L'utilisation d'une fonction d'appareil lorentzienne asymétrique pourrait peut-être corriger cela. En effet, le spectromètre à laser à cascade quantique utilisé est un instrument mis au point récemment au sein de notre laboratoire. Une première caractérisation a été réalisée par le mémoire de Thomas Roland [49] et demande à être poursuivie.

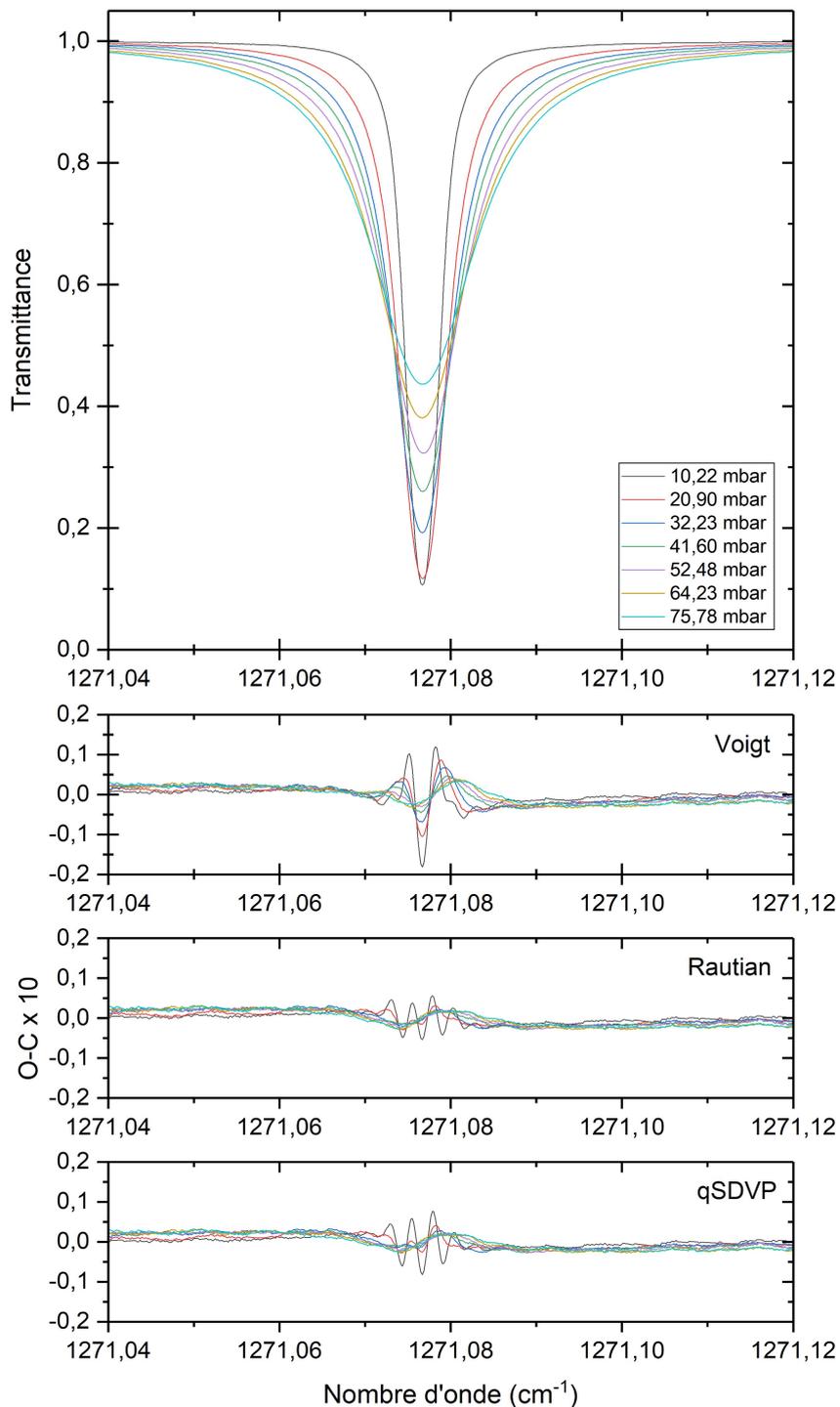


FIG. 5.2.1 – Transmittance de la raie  $P(16)$  de la bande vibrationnelle  $\nu_1$  du protoxyde d'azote ( $0,0467$  mbar) dilué dans de l'azote à différentes pressions. Les résidus pour les profils de Voigt, Rautian et Voigt dépendant en vitesse (qSDVP) sont également présentés. Il s'agit des différences entre les profils mesurés (O) et calculés (C). Ils sont multipliés par un facteur 10 pour assurer leur lisibilité.

L'ajustement du profil de Voigt mène aux résidus les plus importants. Les profils de Rautian et Voigt avec une dépendance quadratique de la vitesse montrent de meilleures performances avec des résidus moins élevés. Il est donc important de prendre en compte les effets Dicke et de dépendance en vitesse de la largeur collisionnelle. A basse pression, le profil de Rautian présente les résidus les plus faibles car il prend en compte l'effet Dicke, au contraire des deux profils de Voigt et Voigt dépendant en vitesse.

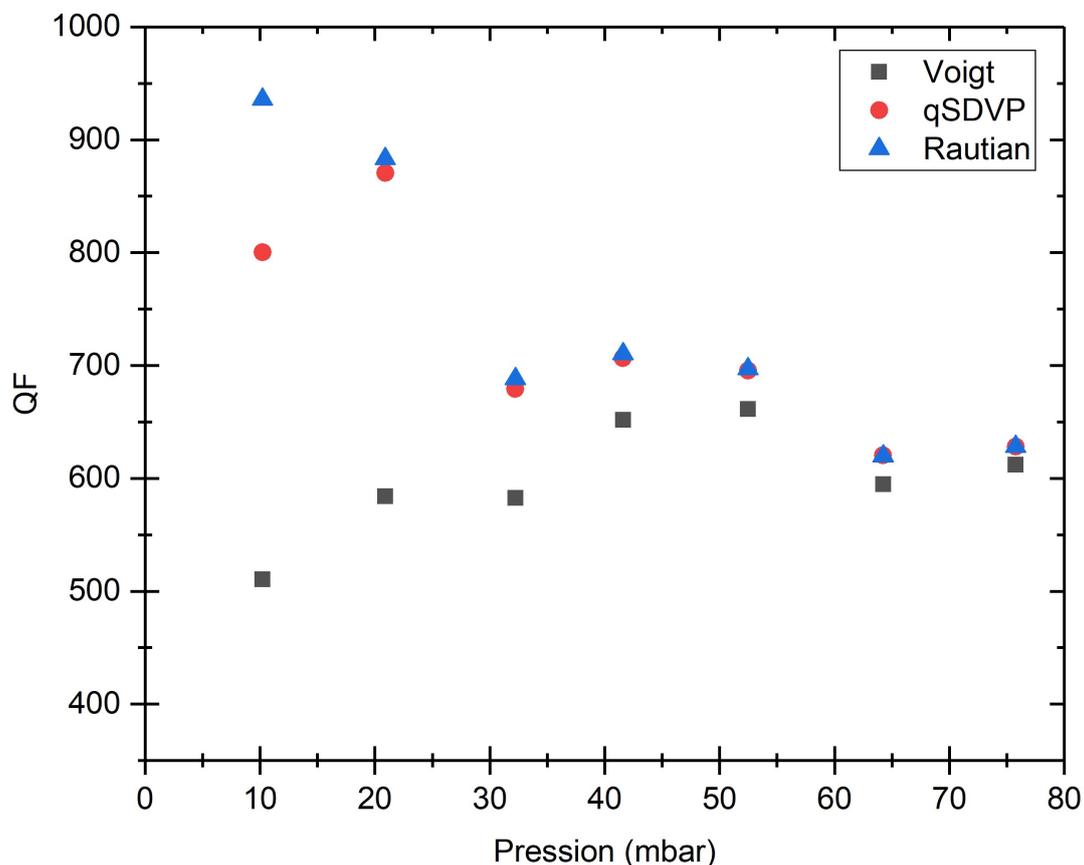


FIG. 5.2.2 – Facteurs de qualité des ajustements réalisés par les profils de Voigt, Voigt dépendant quadratiquement de la vitesse (qSDVP) et Rautian en fonction de la pression sur le profil expérimental de la raie  $P(16)$  de la bande  $\nu_1$  du protoxyde d'azote dilué dans de l'azote à différentes pressions.

A la figure 5.2.2, nous montrons l'évolution des facteurs de qualité des ajustements déterminés avec chaque modèle théorique étudié en fonction de la pression. La qualité de l'ajustement associée au profil de Voigt est la moins bonne. Ce facteur augmente avec la pression à cause de l'effet grandissant des collisions par rapport à l'effet Doppler. Son équivalent est plus performant car il considère la dépendance en vitesse de l'élargissement collisionnel. Toutefois, à basse pression, c'est le profil de Rautian qui, tenant compte du changement de vitesse dû aux collisions, a le meilleur facteur de qualité. A 10,22 mbar, par exemple, les facteurs de qualité obtenus pour les profils de Voigt, Voigt dépendant en vitesse et Rautian sont respectivement de 511, 800 et 936. Les facteurs de qualité avec de modèles plus avancés que celui de Voigt sont supérieurs. Les facteurs de qualité d'un profil de Rautian, par exemple, sont en moyenne 120% plus élevés que ceux du profil de Voigt. Une amélioration du rapport signal-sur-bruit de nos mesures expérimentales pourrait peut-être permettre de mieux distinguer les performances des profils de Voigt dépendant en vitesse et de Rautian.

### 5.3 Détermination des coefficients d'élargissement collisionnel

Nous désirons déterminer le coefficient d'élargissement collisionnel du gaz perturbateur, grandeur essentielle pour la compréhension des interactions intermoléculaires en phase gazeuse et pour les applications d'intérêt atmosphérique.

Dans le cadre de ce mémoire, les coefficients d'élargissement collisionnel ont été déterminés à partir de 12 spectres enregistrés pour différentes pressions partielles de  $N_2O$  et  $N_2$ . La large plage de pressions considérée ( $\approx 200$  mbar) permet de couvrir des régimes de pressions pour lesquels l'effet Doppler est significatif jusqu'à être dominé par l'effet des collisions. Les paramètres réduits sont déterminés, pour chaque pression partielle, par l'ajustement des profils théoriques sur les expérimentaux. La demi-largeur collisionnelle et la pression du gaz sont reliées via le coefficient d'élargissement collisionnel  $\gamma_0$  (Eq.2.1.20). La relation linéaire  $\Gamma_C - \gamma_{self} \cdot p_{N_2O} = \gamma_0 \cdot p_{N_2}$  est obtenue facilement en soustrayant à la demi-largeur collisionnelle la contribution de l'auto-élargissement du gaz actif. Le paramètre recherché est la pente de la droite de régression linéaire passant au mieux à travers les valeurs expérimentales des demi-largeurs collisionnelles retranchées de la quantité relative au gaz actif. Nous nous libérons ainsi des effets d'auto-perturbation dus aux collisions entre molécules de gaz actif. Le produit  $\gamma_{self} \cdot p_{N_2O}$  est obtenu à partir du coefficient d'auto-élargissement fourni par la base de données spectroscopiques Hitran ( $\gamma_{self} = 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) [2].

Des mesures à hautes pressions ont été réalisées entre 90 et 200 mbar pour une pression de gaz actif de 0,1647 mbar dans les mêmes conditions expérimentales que les mesures à basses pressions. Nous disposons ainsi d'un plus grand nombre de points de mesure afin d'affiner notre régression et la détermination du coefficient d'élargissement collisionnel. Les régressions réalisées sont présentées à la figure 5.3.1. L'ordonnée à l'origine de la droite de régression a été imposée à 0. En effet, à pression de gaz perturbateur nulle, les effets collisionnels qu'il engendre sont inexistant. Le tableau 5.1 présente les coefficients d'élargissement collisionnel obtenus pour chaque modèle. Les incertitudes expérimentales sont déterminées comme l'écart-type de la régression linéaire plus 2% du paramètre lui-même afin de prendre en compte les incertitudes expérimentales qui ne peuvent être quantifiées : légère non-linéarité de l'émission du laser en fonction du courant de polarisation, l'incertitude sur la position de la ligne de base, longueur du parcours optique, mesure de la pression et la température.

Le coefficient d'élargissement issu de la régression des demi-largeurs collisionnelles du profil de Voigt en sous-estime la valeur par rapport à des profils plus avancés prenant en compte les facteurs de rétrécissement du profil (*cf.* Section 2.2). Il contient en effet toute l'information sur la demi-largeur du profil sans en distinguer les contributions dues au cintrage de la raie. L'effet Dicke et la dépendance en vitesse de la demi-largeur collisionnelle sont pris respectivement en compte dans le profil de Rautian et le profil de Voigt dépendant en vitesse. La demi-largeur est plus grande car des paramètres externes contiennent l'information sur le rétrécissement du profil.

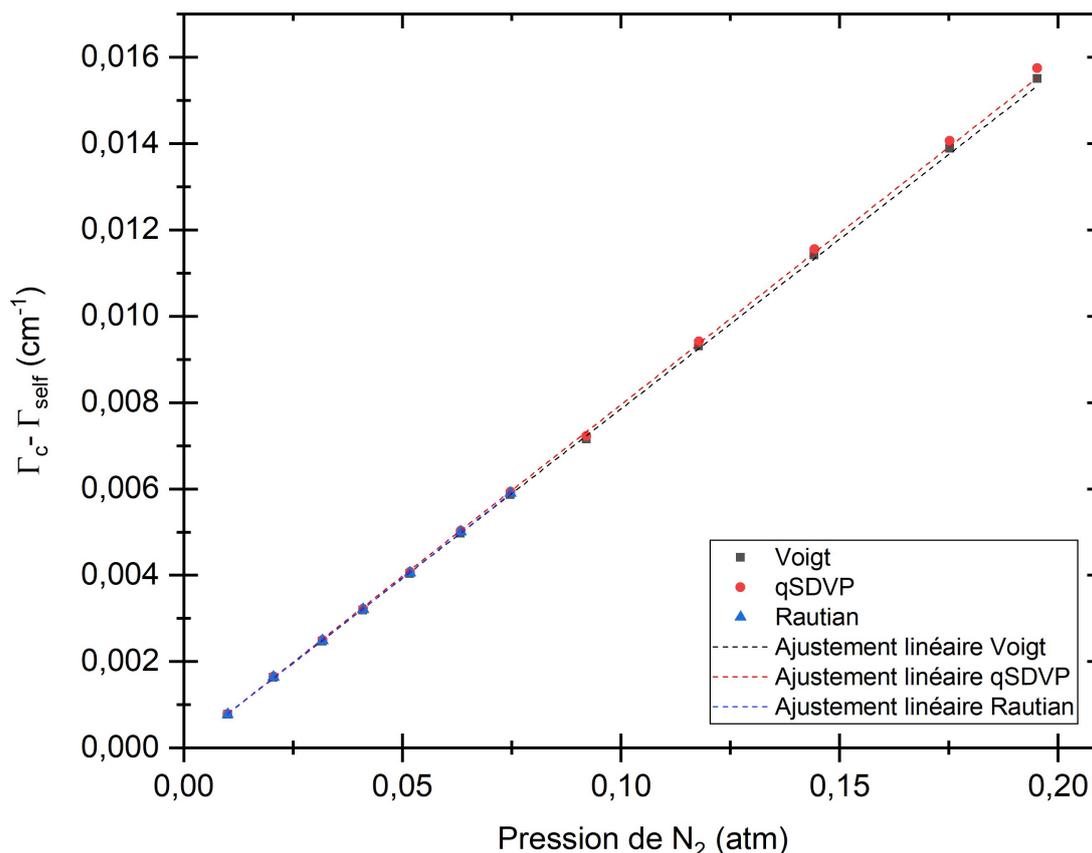


FIG. 5.3.1 – Demi-largeur à mi-hauteur collisionnelle corrigée  $\Gamma_C - \Gamma_{self}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la pression de  $\text{N}_2$  ( $1 \text{ atm} = 1013,25 \text{ mbar}$ ) de la raie  $P(16)$  de la bande  $\nu_1$  du  $\text{N}_2\text{O}$  ( $0,0467 \text{ mbar}$  pour  $p_{\text{N}_2} < 76 \text{ mbar}$  et  $0,1647 \text{ mbar}$  pour  $p_{\text{N}_2} > 93 \text{ mbar}$ ) perturbée par du  $\text{N}_2$ . Les élargissements collisionnels sont issus des ajustements des profils de Voigt, Voigt dépendant en vitesse (qSDVP) et Rautian sur le profil expérimental. Les coefficients  $\gamma_0$  sont les pentes des droites obtenues par régressions linéaires.

TAB. 5.1 – Coefficients d'élargissement collisionnel  $\gamma_0$  ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) obtenus pour les modèles théoriques de profils spectraux de Voigt, Voigt dépendance quadratique de la vitesse et Rautian. L'incertitude associée au coefficient est l'écart-type de la régression augmenté de 2% de  $\gamma_0$  afin de prendre compte de l'incertitude expérimentale.

Modèle	$\gamma_0$
Voigt	$78,6 \pm 1,74$
Voigt dépendance quadratique en vitesse	$79,5 \pm 1,77$
Rautian	$78,7 \pm 1,72$

A pression plus élevée, au vu de l'importance des phénomènes collisionnels par rapport à l'effet Doppler, les profils spectraux des raies sont moins sensibles au taux de changement de vitesse de collision dure ( $\nu_{VC}$ ). Par conséquent, l'ajustement raie par raie du profil de Rautian à ces pressions n'a pas été pris en compte. Les coefficients d'élargissement obtenus à partir des trois modèles de profil employés sont comparés avec ceux présents au sein de la littérature (Tab.5.2). A notre connaissance, seul un papier traite de la raie  $P(16)$  de la bande vibrationnelle  $\nu_1$  pour le système moléculaire  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2$ . Afin de disposer d'un autre résultat de comparaison, nous faisons appel à la raie correspondante de la  $\nu_3$ . Le coefficient d'élargissement collisionnel dépendant du modèle théorique ajusté, nous spé-

cifions le modèle d’ajustement employé par les auteurs et comparons leurs résultats avec le nôtre issu du modèle correspondant. Nos résultats sont en bon accord avec la littérature.

TAB. 5.2 – *Comparaison entre les coefficients d’élargissement collisionnel  $\gamma_0$  ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) de la raie  $P(16)$  de la littérature et ceux issus des mesures réalisées au sein de ce mémoire. Pour chacune des références, la bande vibrationnelle étudiée ainsi que le modèle d’ajustement employé sont spécifiés. L’incertitude sur les derniers nombres indiquée entre parenthèses est celle renseignée au sein du papier correspondant. Le modèle d’ajustement est renseigné pour chaque coefficient mesuré comparé à celui issu de la littérature. La différence relative est exprimée en pourcent.*

Bande vibrationnelle	Modèle	$\gamma_0$ de référence	$\gamma_0$ mesuré	Différence relative
$\nu_1$	Voigt	80,7(5) [15]	Voigt : $78,6 \pm 1,74$	2,65
$\nu_3$	Voigt	80,7(6,0) [60]	Voigt : $78,6 \pm 1,74$	2,65

Il est primordial de choisir le modèle de profil théorique le plus adapté afin d’atteindre un niveau de précision élevé pour la détermination de ces paramètres, en particulier selon le régime de pressions [61]. La figure 5.3.2 présente les coefficients d’élargissement collisionnel en fonction de la pression. Pour faciliter l’interprétation de ce graphe, nous continuons à utiliser le millibar comme unité de pression du mélange gazeux. Les coefficients d’élargissement collisionnel sont obtenus en divisant la demi-largeur collisionnelle de l’ajustement, corrigée par l’auto-élargissement, par la pression de gaz perturbateur. Les incertitudes prennent à la fois en compte les déviations standards des paramètres ajustés et l’incertitude expérimentale. Au vu de l’incertitude importante (de l’ordre de  $0,001 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) obtenue pour les coefficients  $\gamma_0$  aux pressions supérieures à 75,78 mbar, ils n’ont pas été retenus pour cette analyse.

Il peut paraître paradoxal de présenter l’évolution en pression d’un paramètre dont les unités en soulignent clairement l’indépendance. L’évolution de ce coefficient en fonction de la pression met en évidence à quel point la physique des modèles d’ajustement théoriques employés empêche une description complète de la réalité physique de la phase gazeuse sur une large gamme de pressions. Selon la pression, le modèle présentant des paramètres constants est à favoriser puisque cela signifie qu’il rend au plus compte des phénomènes physiques se déroulant dans le mélange gazeux.

Les coefficients obtenus par l’ajustement du profil de Voigt sont statistiquement plus faibles que ceux issus de profils prenant en compte l’effet Dicke ou de la dépendance en vitesse de l’élargissement collisionnel. Les valeurs obtenues par l’ajustement du profil de Rautian sont plutôt constantes entre 30 et 80 mbar. Un profil prenant en compte la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels devrait présenter des coefficients d’élargissement collisionnels presque constants au-delà d’une centaine de millibars [61]. Par conséquent, le profil de Rautian serait celui à privilégier à pressions intermédiaires (30 à 80 mbar). Pour les régimes de pressions plus élevées (au-delà de 100 mbar), il serait préférable d’envisager un profil prenant en compte la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels.

Au vu de ces constatations, l’usage d’une méthode d’ajustement multi-spectre serait indiquée [9, 62]. Elle permet l’ajustement simultané de plusieurs profils en imposant les

conditions expérimentales de température, pression et de composition du milieu gazeux étudié. Il en résulte des coefficients d'élargissement collisionnels uniques pour toute la gamme de pressions étudiée.

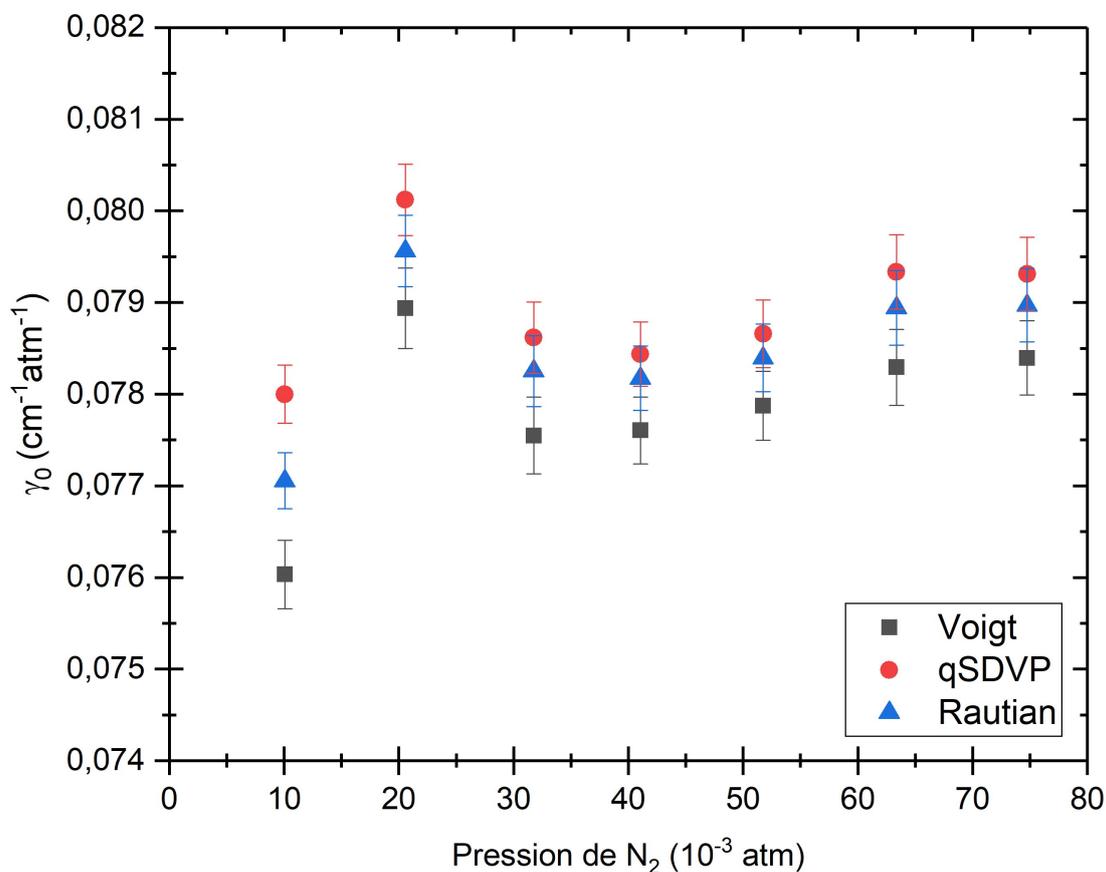


FIG. 5.3.2 – Coefficients d'élargissement collisionnel obtenus en considérant les profils de Voigt, de Voigt avec dépendance quadratique en vitesse (qSDVP) et de Rautian de la raie  $P(16)$  de la bande  $\nu_1$  du protoxyde d'azote perturbé par de l'azote en fonction de la pression d'azote. Les incertitudes associées sont obtenues par les déviations standards des paramètres ajustés augmentées de 2%.

Une étude similaire est réalisée pour le paramètre de changement de vitesse du modèle de collision dure. La figure 5.3.3 présente les coefficients de rétrécissement collisionnel  $\nu_{VC} = \nu_{VC0} \cdot p$  avec  $\nu_{VC0}$  exprimé en  $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ , en fonction de la pression totale. La ligne en trait continu représente la moyenne tandis que le paramètre  $\beta_{Diff}$  est indiqué par une ligne en pointillés. Le taux de collision dure du profil de Rautian (*cf.* Section 2.3.2) peut être comparé à  $\beta_{Diff}$ , obtenu à partir du coefficient de diffusion  $D_{12}$  des espèces actives au sein de leur environnement perturbateur. Hirschfelder *et al.* [41] ont fourni l'ensemble des paramètres nécessaires au calcul de  $D_{12}$ . L'objectif de cette comparaison avec un paramètre tel que  $\beta_{Diff}$  est d'évaluer le sens physique du coefficient de rétrécissement collisionnel en fonction de la pression.

Sur la figure, les coefficients  $\nu_{VC0}$  sont relativement constants jusqu'à une pression légèrement supérieure à 50 mbar. Nous constatons que les coefficients de rétrécissement du profil de Rautian augmentent avec la pression. Ils perdent toute signification physique au-delà de la pression mentionnée ci-dessus. Ce paramètre devient alors un paramètre

d'ajustement mathématique permettant un ajustement fidèle du profil théorique sur le profil expérimental. Il contient dans ce cas l'ensemble des facteurs de rétrécissement du profil tels que le changement de vitesse des molécules mais également la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels.

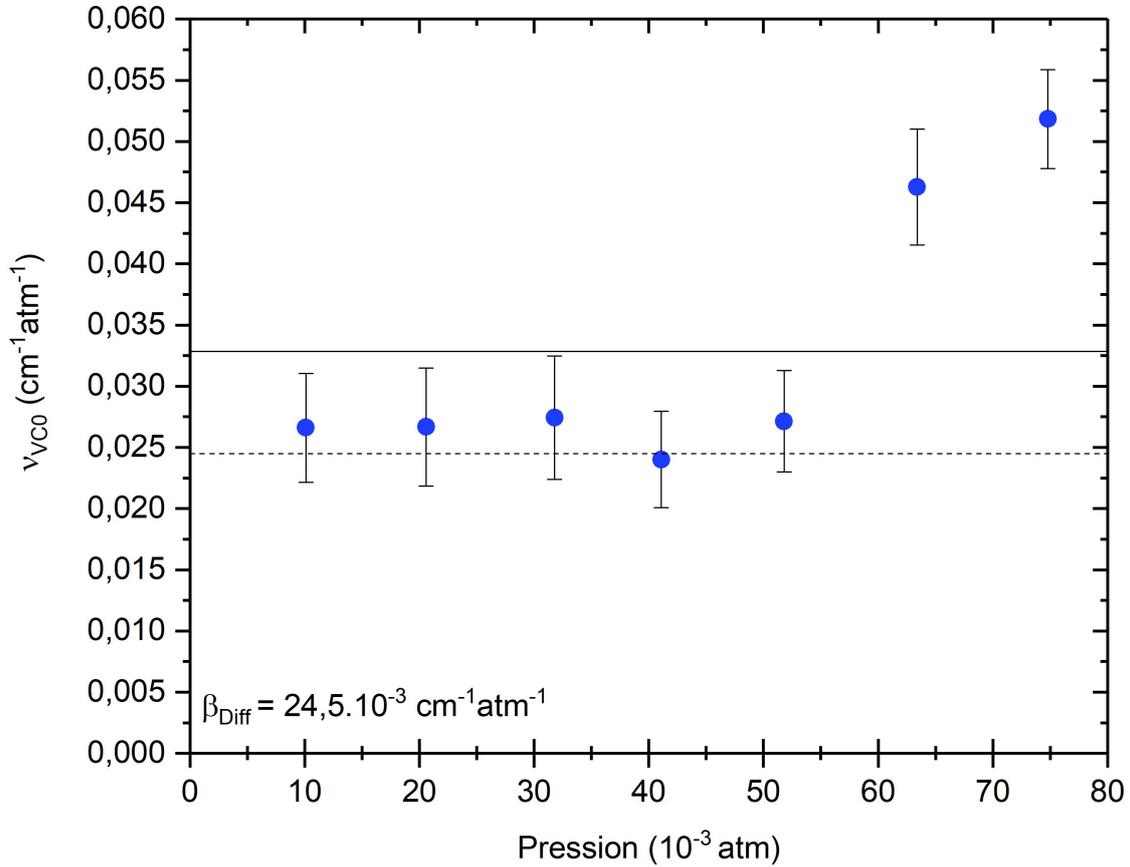


FIG. 5.3.3 – Coefficients de rétrécissement collisionnel obtenus par l'ajustement du modèle de Rautian sur le profil expérimental de la raie  $P(16)$  de la bande  $\nu_1$  du protoxyde d'azote dilué dans de l'azote en fonction de la pression totale. La moyenne est indiquée par une ligne noire et la valeur du  $\beta_{\text{Diff}}$  par une ligne en pointillés. Les incertitudes associées sont obtenues par les déviations standards des paramètres ajustés augmentées de 2%.

## 5.4 Compréhension de la disparition de la signature de Voigt pour le système N<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>

Afin d'essayer d'expliquer la disparition de la signature caractéristique du profil de Voigt à basse pression, nous envisageons dans cette dernière section du Chapitre 5, l'hypothèse selon laquelle le gaz est lui-même à l'origine de cette singularité. Pour ce faire, nous nous appuyons sur une quantification via le rapport  $\frac{\Gamma_C}{\Gamma_D}$  de la pression à laquelle la signature disparaît. Ce rapport fait sens avec ce qui a été exposé plus haut dans ce mémoire. La signature de Voigt est due à la non-prise en compte du rétrécissement de Dicke. Cet effet est important à basse pression. Le profil Doppler est rétréci par confinement moléculaire. Lorsque la pression augmente et, avec elle, les effets collisionnels, la partie issue de l'effet Doppler du modèle avec les effets collisionnels devient négligeable. Autrement dit, l'élargissement collisionnel est plus important que celui dû à l'effet Doppler. La signature est moins présente au sein des résidus puisque l'effet non-Voigt est faible.

Dans un premier temps, nous comparons les résultats obtenus pour les raies R(16), P(16) et R(23) de la bande  $\nu_1$ . La raie R(23) est celle étudiée lors de notre projet de recherche de Master 1 [54] (Tab.5.3). Nous constatons que la signature de Voigt disparaît pour un rapport  $\frac{\Gamma_C}{\Gamma_D}$  moyen de 3,25. Ces trois raies ont été mesurées sur le même spectromètre. Elles appartiennent à la même bande vibrationnelle et ont été étudiées pour le même système N<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>.

TAB. 5.3 – Rapport de la demi-largeur collisionnelle par la demi-largeur Doppler  $\left(\frac{\Gamma_C}{\Gamma_D}\right)$  obtenu à la pression à partir de laquelle la signature de Voigt n'est plus discernable pour les raies R(16), P(16) et R(23) de la bande vibrationnelle  $\nu_1$  du N<sub>2</sub>O dilué dans du N<sub>2</sub>.

Raie	Pression (mbar)	$\frac{\Gamma_C}{\Gamma_D}$
R(16)	56,0	3,45
P(16)	52,5	3,35
R(23)	49,6	2,97

Premièrement, la molécule active peut en être la cause. Le Cong *et al.* [52] montrent que pour un mélange CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> la signature de Voigt est encore visible autour de 70 mbar, de même pour Lepère *et al.* [63]. La masse moléculaire de la molécule de méthane est de 16,0425 uma contre 44,0128 uma pour le protoxyde d'azote. Dès lors, d'après l'équation 2.1.11, la demi-largeur Doppler associée au N<sub>2</sub>O est égale à environ 0,603 fois celle du CH<sub>4</sub> pour une même température et raie étudiée. La demi-largeur Doppler du protoxyde d'azote étant plus petite, la contribution collisionnelle au profil doit être moins importante que celle du méthane, c'est-à-dire la pression de gaz perturbateur (Eq.2.1.20), pour dépasser celle due à l'effet Doppler. A cela s'ajoute le fait que l'azote présente un élargissement collisionnel plus important que la molécule d'oxygène dans un mélange de protoxyde d'azote [54]. Ces deux éléments réunis font que le système étudié semble avoir une certaine prédisposition à voir sa partie collisionnelle dépasser celle de Doppler en fonction de la pression.

En outre, les raies R(16), P(16) et R(23) de la bande vibrationnelle  $\nu_1$  sont respectivement positionnées à 1298,6093, 1271,07688 et 1303,9539 cm<sup>-1</sup>. Bien qu'il y ait des articles au sein de la littérature traitant de cette bande du N<sub>2</sub>O [14, 64–66], ils sont à

notre connaissance peu nombreux, anciens et ne présentent pas les résidus des ajustements des raies perturbées. Par contre, pour d'autres bandes vibrationnelles telles que, par exemple, la  $4\nu_1 + 2\nu_2$  [57], située aux alentours de  $6200\text{ cm}^{-1}$ , ou la  $3\nu_3$  [55], située aux alentours de  $6500\text{ cm}^{-1}$ , la signature reste présente sur une large gamme de pressions. L'énergie mise en jeu dans les transitions étudiées est plus faible que celle associée aux bandes vibrationnelles citées auparavant. Or, la largeur Doppler est proportionnelle à  $\nu_0$ . Par conséquent, nous venons d'identifier une cause supplémentaire, relative à la région spectrale, de la prédisposition des raies étudiées à présenter une largeur Doppler plus faible favorisant une disparition de la signature de Voigt à basse pression.

## Conclusion et perspectives

Ce mémoire présente à la fois une approche expérimentale et une approche théorique. Nous avons étudié la forme de raies spectrales de la bande vibrationnelle  $\nu_1$  du protoxyde d'azote dilué dans de l'azote. Ce gaz à effet de serre issu de nombreuses sources anthropogéniques constitue une des problématiques sérieuses du réchauffement climatique. Peu de travaux scientifiques ont été consacrés à l'étude de la bande vibrationnelle  $\nu_1$  du  $N_2O$  et ce, malgré son intérêt atmosphérique. Dans le cadre de ce travail de recherche, des mesures précises de raies spectrales de la bande  $\nu_1$  du  $N_2O$  perturbé par du  $N_2$  ont été réalisées à l'aide du spectromètre à laser à cascade quantique récemment développé au Laboratoire Lasers et Spectroscopies. Les spectres enregistrés ont été traités en vue d'effectuer la calibration relative en nombres d'onde et de reconstruire l'échelle verticale du spectre.

Nous avons cherché à améliorer le signal-sur-bruit de nos mesures en modifiant certaines de nos conditions expérimentales. Une fois celles-ci fixées, le profil de la transition P(16) de la bande  $\nu_1$  du  $N_2O$  dilué dans du  $N_2$  a été étudié. Pour ce faire, un code d'ajustement des profils de Voigt, Rautian et Voigt dépendant en vitesse a été élaboré à partir de la sous-routine du profil de Hartmann-Tran en prenant en compte la contribution de la fonction d'appareil, considérée comme gaussienne. Les coefficients d'élargissement collisionnel ont été déterminés par régression linéaire à partir des demi-largeurs collisionnelles issues de ces ajustements. Les ajustements de ces modèles théoriques sur les profils expérimentaux ont été analysés au travers des facteurs de qualité de ceux-ci et de l'étude de la forme des résidus.

Le profil de Voigt mène à de larges résidus présentant une signature typique en forme de « M » dans le cas de profils ajustés en transmittance. Afin d'y remédier, l'effet Dicke doit être inclus dans la description physique du modèle. Cette affirmation est renforcée par les facteurs de qualité des ajustements réalisés dans ce mémoire. Dès les premiers ajustements réalisés avec le profil de Voigt, nous avons constaté une diminution de l'amplitude de sa signature présente au sein de ses résidus à une pression bien en-deçà du régime de pressions attendu. Plusieurs hypothèses ont été envisagées, principalement tournées vers la nature des espèces gazeuses en présence et la position spectrale des raies du protoxyde d'azote étudiées.

Les coefficients d'élargissement collisionnels obtenus par une méthode d'ajustement raie par raie des modèles de Voigt, Voigt dépendant en vitesse et Rautian varient en fonction de la pression. Ces modèles n'offrent donc pas une description physique complète de la phase gazeuse. Le profil de Rautian est à favoriser de 30 à 80 mbar car il présente des coefficients d'élargissement variant peu sur cette gamme de pressions. De même, le paramètre de changement de vitesse ( $\nu_{VC0}$ ) montre une augmentation anormale de sa valeur à une pression supérieure à 50 mbar signifiant que les effets de dépendance en vitesse doivent y être considérés. Il est donc nécessaire de sélectionner le modèle théorique selon sa description physique de la phase gazeuse et de la pression du mélange gazeux étudié.

Les coefficients d'ajustement obtenus par régression linéaire sont en bon accord avec la littérature. Ces résultats pourront être utilisés afin de valider des potentiels intermoléculaires de modèles théoriques. Ils sont d'autant plus intéressants qu'à notre connaissance, aucune publication scientifique ne traite à ce jour du formalisme semi-classique de Robert-Bonamy Complexe Modifié pour le système moléculaire  $N_2O-N_2$ .

Dans un premier temps, nous pourrions essayer d'améliorer encore le rapport signal-sur-bruit de nos enregistrements de spectres expérimentaux, notamment en tenant compte des paramètres l'influençant explicités au sein du mémoire de Thomas Roland. La fonction d'appareil demande également à être vérifiée par la réalisation de mesures spécifiques.

Notre apprentissage des profils spectraux est à poursuivre par l'ajustement de profils de plus en plus complets prenant notamment en compte les effets de dépendance en vitesse et Dicke vers le profil recommandé de Hartmann-Tran, une fois son implémentation réalisée.

Afin d'aboutir à des paramètres non-corrélés et physiquement cohérents (indépendants de la pression), une méthode d'ajustement multi-spectre, des profils expérimentaux d'une très haute qualité et des mesures sur une large gamme de pressions sont à favoriser. Cette approche permet de distinguer les paramètres collisionnels donnant lieu à des effets similaires sur le profil (dépendance en vitesse et effet Dicke). Les corrélations entre ces paramètres et les incertitudes associées sont réduites. De plus, cette technique facilite la convergence des ajustements. Elle permettrait dès lors d'ajuster des modèles plus évolués tels que le profil de Rautian dépendant en vitesse cumulant les deux effets cités ci-dessus ou encore le profil de Hartmann-Tran. Au vu du nombre de paramètres de ce dernier, il est recommandé d'employer un ajustement multi-spectre afin d'aboutir à un ensemble de paramètres collisionnels définis.

Nos conclusions sur la disparition de la signature de Voigt pour le système  $N_2O-N_2$  sont à valider par la mesure d'autres raies appartenant à cette gamme spectrale. Il serait également pertinent de comparer les mesures réalisées par le spectromètre QCL employé avec le spectromètre à double peigne en fréquence dont nous disposons au laboratoire. Les conclusions de ce mémoire ouvrent des perspectives dignes d'être approfondies dans un nouveau travail de recherche.

# Bibliographie

- [1] S. Alfi and C. Kroeze. The global nitrous oxide budget revisited. *Greenhouse Gas Measurement and Management*, 1:17–26, 2011.
- [2] I.E. Gordon, L.S. Rothman, R.J. Hargreaves, R. Hashemi, E.V. Karlovets, F.M. Skinner, E.K. Conway, and *al.* The HITRAN 2020 Molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 277:1–82, 2022.
- [3] W. Voigt. Über das gesetz der intensitätsverteilung innerhalb der linien eines gasspektrums. *Bayer Akad. München Ber*, 603, 1912.
- [4] J-M. Hartmann, H. Tran, R. Armante, A. Campargue C. Boulet, F. Forget, L. Gianfrani, I.E. Gordon, S. Guerlet, M. Gustafsson, J.T. Hodges, S. Kassi, D. Lisak, F. Thibault, and G.C. Toon. Recent advances in collisional effects on spectra of molecular gases and their practical consequences. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 213:178–227, 2018.
- [5] M. DeVizia, F. Rohart, A. Castrillo, E. Fasci, L. Moretti, and L. Gianfrani. Speed-dependent effects in the near-infrared spectrum of self-colliding H<sub>2</sub><sup>18</sup>O molecules. *Physical Review*, 83:1–8, 2011.
- [6] D.A. Long, K. Bielska, D. Lisak, D.K. Havey, M. Okumura, C.E. Miller, and J.T. Hodges. The air-broadened, near-infrared CO<sub>2</sub> line shape in the spectrally isolated regime: evidence of simultaneous Dicke narrowing and speed dependence. *Journal of Chemical Physics*, 135:1–7, 2011.
- [7] M. Schneider, F. Hase, J-F. Blavier, G.C. Toon, and T. Leblanc. An empirical study on the importance of a speed-dependent Voigt line shape model for tropospheric water vapor profile remote sensing. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112:465–474, 2011.
- [8] C.D. Boone, K.A. Walker, and P.F. Bernath. Speed-dependent Voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 105:525–532, 2007.
- [9] J. Tennyson, P.F. Bernath, A. Campargue, A.G. Csaszar, L. Daumont, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Lisak, O.V. Naumenko, L.S. Rothman, H. Tran, N.F. Zobov, J. Buldyreva, C.D. Boone, M.D. De Vizia, L. Gianfrani, J-M. Hartmann, R. McPheat, D. Weidmann, J. Murray, N.H. Ngo, and O.L. Polyansky. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 86:1931–1943, 2014.
- [10] N.H. Ngo, D. Lisak, H. Tran, and J-M. Hartmann. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 129:89–100, 2013.
- [11] D. Lisak, A. Cygan, D. Bermejo, J.L. Domenech, J.T. Hodges, and H. Tran. Application of the Hartmann–Tran profile to analysis of H<sub>2</sub>O spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 164:221–230, 2015.

- [12] E. Adkins and J.T. Hodges. Assessment of the precision, bias and numerical correlation of fitted parameters obtained by multi-spectrum fits of the Hartmann-Tran line profile to simulated absorption spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 280:1 – 15, 2022.
- [13] Q. Ma, R.H. Tipping, and C. Boulet. Modification of the Robert–Bonamy formalism in calculating Lorentzian half-widths and shifts. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 103:588–596, 2007.
- [14] D.C. Reuter and J.M. Sirota. Temperature dependent foreign gas broadening coefficients of the R(42) and P(13) lines in the  $\nu_1$  band of  $N_2O$ . *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 54:957–960, 1995.
- [15] P. Varanasi and S. Chudamani. Tunable diode laser measurements of line widths in the  $\nu_1$  fundamental band of  $^{14}N_2$   $^{16}O$  at atmospheric temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 41:315–357, 1989.
- [16] J. Poitou. Composition atmosphérique et bilan radiatif. *Reflète de la physique*, 33:28–33, 2020.
- [17] B. Vispoel, J.H. Cavalcanti, E.T. Paige, and R. R. Gamache. Vibrational dependence, temperature dependence, and prediction of line shape parameters for the  $H_2O-N_2$  collision system. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 253:1–14, 2020.
- [18] Le protoxyde d’azote. <https://encyclopedia.airliquide.com/fr/protoxyde-azote>. Consulté le 26 Mai 2022.
- [19] D.J. Wuebbles. Nitrous oxide : no laughing matter. *Science*, 326:56–57, 2009.
- [20] A.R. Ravishankara, J.S. Daniel, and R.W. Portmann. Nitrous oxide ( $N_2O$ ) : The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21<sup>st</sup> century. *Science*, 326(5949):123-125, 2009.
- [21] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R. Van Dorland. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing in the physical science basis contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. *Climate Change 2007, Cambridge University Press*, 131–217, 2007.
- [22] X. Xiaozhen, E.S. Maddy, C. Barne, A. Gambacorta, P.K. Patra, F. Sun, and M. Goldberg. Retrieval of nitrous oxide from atmospheric infrared sounder : Characterization and validation. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(14):9107-9122, 2014.
- [23] M.J. Prather, J. Hsu, N.M. DeLuca, C.H. Jackman, L.D. Oman, A.R. Douglass, E.L. Fleming, S.E. Strahan, S.D. Steenrod, O.A. Søvde, I.S.A. Isaksen, L. Froidevaux, and B. Funke. Measuring and modeling the lifetime of nitrous oxide including its variability. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 120(11):5693-5705, 2015.
- [24] T. Hanqin, R. Xu, J.G. Canadell, R.L. Thompson, W. Winiwarter, P. Suntharalingam, E.A. Davidson, and *al.* A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks. *Nature*, 586(7828):248-256, 2020.
- [25] R. Trevor and H. Dacres. Analytical techniques for measuring nitrous oxide. *Trends in Analytical Chemistry*, 54:65-74, 2014.
- [26] M. Lepère. *SPHYM216 - Cours de Physique moléculaire et environnement*. Université de Namur, 2021.
- [27] E. Biémont. *Spectroscopie moléculaire*. De Boeck, 2008.
- [28] M.J. Hollas. *Modern spectroscopy*. John Wiley and Sons, 2004.

- [29] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure - II Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. D. Van Nostrand Company, 1956.
- [30] M. Lepère. *SPHYM215 - Cours de Profils spectraux*. Université de Namur, 2021.
- [31] J. Buldyreva, N. Lavrentieva, and S. Starikov. *Collisional line broadening and shifting of atmospheric gases - A practical guide for line shape modelling by current semi-classical approaches*. Imperial College Press, 2011.
- [32] M. Dhyne. *Etude spectroscopique de mélanges à base d'acétylène : expérience et modélisation*. Thèse de Doctorat, Université de Namur, 2012.
- [33] J-M. Hartmann, C. Boulet, and D. Robert. *Collisional effects on molecular spectra - Laboratory experiments and models, consequences for applications*. Elsevier, 2008.
- [34] T. Le Cong. *Isolated line shape of methane and acetylene*. Thèse de Doctorat, Université de Namur, 2017.
- [35] L. Fissiaux. *Paramètres collisionnels de raies d'absorption infrarouge d'hydrocarbures : des basses jusqu'aux hautes températures*. Thèse de Doctorat, Université de Namur, 2013.
- [36] H.A. Lorentz. The absorption and emission lines of gaseous bodies. *Proceedings of the Academy of Sciences Amsterdam*, 8:591–611, 1906.
- [37] R.H. Dicke. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines. *Physical Review*, 89:472–473, 1953.
- [38] S.G. Rautian and I.I. Sobel'man. The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines. *Soviet Physics Uspekhi*, 9:701–716, 1966.
- [39] L. Galatry. Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines. *Physical Review*, 122:1218–1223, 1960.
- [40] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, 2002.
- [41] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird. *Molecular theory of gases and liquids*. John Wiley and Sons, 1964.
- [42] F. Rohart, A. Ellendt, F. Kaghat, and H. Mäder. Self and polar foreign gas line broadening and frequency shifting of CH<sub>3</sub>F : Effect of the speed dependence observed by millimeter-wave coherent transients. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 185:222–233, 1997.
- [43] F. Rohart, H. Mäder, and H-W. Nicolaisen. Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions: Studies on CH<sub>3</sub>F by millimeter wave coherent transients. *Journal of Chemical Physics*, 101:6475–6486, 1994.
- [44] P. Berman. Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 12:1331–1342, 1972.
- [45] H.M. Pickett. Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines. *Journal of Chemical Physics*, 73:6090–6094, 1980.
- [46] V. Sironneau and J.T. Hodges. Line shapes, positions and intensities of water transitions near 1,28  $\mu\text{m}$ . *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 152:1–15, 2015.
- [47] H. Tran, N.H. Ngo, and J-M. Hartmann. Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 129:199–203, 2013.
- [48] T. Roland. *Développement d'un spectromètre double voie basé sur un laser à cascade quantique pour l'étude de polluants atmosphériques et la compréhension des interac-*

- tions moléculaires en phase gazeuse*. Projet de recherche de 1ère année de Master en Sciences Physiques, Université de Namur, 2021.
- [49] T. Roland. *Caractérisation d'un spectromètre laser à cascade quantique haute résolution spectrale*. Mémoire, Université de Namur, 2022.
- [50] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, and A.Y. Cho. Quantum cascade laser. *Science*, 264:553–556, 1994.
- [51] C. Bentz, L. Baudzus, and P. Krummrich. Signal-to-noise ratio (SNR) enhancement comparison of impulse-, coding- and novel linear-frequency-chirp-based optical time domain reflectometry (OTDR) for passive optical network (PON) monitoring based on unique combinations of wavelength selective mirrors. *Photonics*, 1:33–46, 2014.
- [52] T. Le Cong, L. Fissiaux, M. Lepère, and H. Tran. Isolated line shape of methane with various collision partners. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 185:27–36, 2016.
- [53] A. Mouchet, G. Blanquet, P. Herbin, J. Walrand, C.P. Courtoy, and J.P. Bouanich. Diode laser measurements of N<sub>2</sub>-broadened line widths in the  $\nu_1$  band of OCS. *Canadian Journal of Physics*, 63:527-531, 1985.
- [54] M. Appart. *Etudes des interactions intermoléculaires en phase gazeuse du protoxyde d'azote dilué dans de l'azote et de l'oxygène*. Projet de recherche de 1ère année de Master en Sciences Physiques, Université de Namur, 2021.
- [55] G-L. Liu, J. Wang, Y. Tan, P. Kang, Z. Bi, A-W. Liu, and S-M. Hu. Line positions and N<sub>2</sub>-induced line parameters of the 00<sup>0</sup>3–00<sup>0</sup>0 band of <sup>14</sup>N<sub>2</sub> <sup>16</sup>O by comb-assisted cavity ring-down spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 229:17–22, 2019.
- [56] L. Joep, M. Birk, and G. Wagner. Pressure broadening, -shift, speed dependence and line mixing in the  $\nu_3$  rovibrational band of N<sub>2</sub>O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 151:300–309, 2015.
- [57] E. Adkins, D. Long, A. Fleisher, and J.T. Hodges. Near-infrared cavity ring-down spectroscopy measurements of nitrous oxide in the (4200) $\leftarrow$ (0000) and (5000) $\leftarrow$ (0000) bands. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 262:1–12, 2021.
- [58] M. Lepère, O. Browet, J. Clément, B. Vispoel, P. Allmendinger, J. Hayden, F. Eigenmann, A. Hugi, and M. Mangold. A mid-infrared dual-comb spectrometer in step-sweep mode for high-resolution molecular spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 287:1–11, 2022.
- [59] A. Cygan, D. Lisak, S. Wójtewicz, J. Domysławska, J.T. Hodges, R. S. Trawiński, and R. Ciuryło. High-signal-to-noise-ratio laser technique for accurate measurements of spectral line parameters. *Physical Review*, 85:1–11, 2012.
- [60] R.A. Toth. N<sub>2</sub>-and air-broadened linewidths and frequency-shifts of N<sub>2</sub>O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 66:285–304, 2000.
- [61] M. Lepère. Line profile study with tunable diode laser spectrometers. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60:3249-3258, 2004.
- [62] C. Benner, C. Rinsland, M. Devi, M. Smith, and D. Atkin. A multispectrum nonlinear least squares fitting technique. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 53:705–721, 1995.
- [63] B. Martin and M. Lepère. N<sub>2</sub>-broadening coefficients in the  $\nu_4$  band of <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> at room temperature. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 250:70–74, 2008.
- [64] R.A. Toth. Linelist of N<sub>2</sub>O parameters from 500 to 7500 cm<sup>-1</sup>. <https://mark4sun.jpl.nasa.gov/n2o.html>, 2004.

- [65] N. Lacome, A. Lévy, and G. Guelachvili. Fourier transform measurement of self-, N<sub>2</sub>- and O<sub>2</sub>-broadening of N<sub>2</sub>O lines: temperature dependence of linewidths. *Applied Optics*, 23:425–435, 1984.
- [66] V. Nemtchinov, C. Sun, and P. Varanasi. Measurements of line intensities and line widths in the  $\nu_3$ -fundamental band of nitrous oxide at atmospheric temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 83:267–284, 2004.