



UNIVERSITÉ  
DE NAMUR

University of Namur

# Institutional Repository - Research Portal Dépôt Institutionnel - Portail de la Recherche

researchportal.unamur.be

## THESIS / THÈSE

### MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES À FINALITÉ APPROFONDIE

Détermination de paramètres spectroscopiques de l'acétylène dans la bande V4 + V5

DRICOT, Nicolas

*Award date:*  
2023

*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.

Download date: 28. Apr. 2024



**Université de Namur**

**Faculté des Sciences**

**ÉTUDE DE PARAMÈTRES  
SPECTROSCOPIQUES DE L'ACÉTYLÈNE  
AUTOUR DE  $1300\text{ cm}^{-1}$**

Mémoire présenté pour l'obtention  
du grade académique de Master en Sciences Physiques - Finalité  
approfondie

Nicolas DRICOT  
Juin 2023

## UNIVERSITÉ DE NAMUR

### Faculté des Sciences

Secrétariat du 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 : secretariat.physique@unamur.be - www.unamur.be/sciences

# Étude de paramètres spectroscopiques de raies d'absorption de l'acétylène autour de $1300\text{ cm}^{-1}$

DRICOT Nicolas

## Résumé

L'étude par la spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique, telles que l'acétylène, permet la détermination précise de paramètres spectroscopiques, à la fois nécessaires à la compréhension des processus inter- et intra-moléculaires et à la détermination des concentrations de polluants atmosphériques. Parmi ces paramètres, l'intensité absolue et le coefficient d'auto-élargissement de raies ro-vibrationnelles d'acétylène ont été étudiés au cours de ce mémoire dans la région spectrale autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante. Une bande de vibration froide ( $\nu_4^0 + \nu_5^0$ ) ainsi que deux bandes de vibration chaudes ( $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  et  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$ ), pour lesquelles on trouve très peu de résultats dans la littérature, ont été étudiées par spectroscopie à double peigne de fréquence. Ces paramètres spectroscopiques ont été déterminés par ajustement du profil théorique de Voigt sur les profils expérimentaux de 43 raies à 10 pressions différentes.

Les intensités absolues et coefficients d'auto-élargissement mesurés ont été analysés en détail par rapport à la théorie de la spectroscopie, ainsi que comparés avec les quelques sources disponibles de la littérature. Bien que de légers écarts systématiques d'intensité absolue soient observés, les paramètres spectroscopiques mesurés, notamment grâce à un dispositif expérimental spécifiquement conçu pour la mesure du coefficient d'auto-élargissement, sont en bon accord avec la littérature.

Les résultats obtenus ainsi que la cohérence de ceux-ci montrent que le spectromètre à double peigne de fréquence à haute résolution, IRis-F1, qui est le premier au monde de ce type, est un instrument de choix pour l'étude précise de paramètres spectroscopiques. Cette étude ouvre la voie à de nombreux travaux tant sur l'acétylène que pour d'autres molécules.

Mémoire de Master en Sciences Physiques

Juin 2023

**Promoteurs :** Prof. M. Lepère et Dr. B. Vispoel

## UNIVERSITÉ DE NAMUR

### Science Faculty

Physics Department Secretary Rue de Bruxelles 61 – 5000 NAMUR

Phone : +32(0)81 72.44.90 – Fax : +32(0)81 72.44.64

E-mail : secretariat.physique@unamur.be - www.unamur.be/sciences

# Study of spectroscopic parameters of acetylene lines in the 1300 $\text{cm}^{-1}$ spectral region

DRICOT Nicolas

## Abstract

Spectroscopic study of atmospheric interest molecules, such as acetylene, allows the accurate determination of spectroscopic parameters, required for both the understanding of the inter- and intra-molecular interactions and the improvement of atmospheric pollutant concentration retrievals. Among these parameters, the absolute intensity and self-broadening coefficient of acetylene ro-vibrational lines were investigated during this master's thesis in the spectral region around 1300  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature. A cold vibrational band ( $\nu_4^0 + \nu_5^0$ ) as well as two hot vibrational bands ( $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  and  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$ ), which were rarely reported in the literature, were studied by dual-comb spectroscopy. These spectroscopic parameters were determined by fitting the theoretical Voigt profile on the experimental lineshapes for 43 transitions at 10 different pressures.

The measured absolute intensities and self-broadening coefficients were analysed in detail regarding to the spectroscopic theory and compared to the few available data in the literature. Although small systematic deviations for the absolute line intensities were observed, the measured spectroscopic parameters, thanks to an experimental setup specifically designed for these self-broadening coefficient measurements, are in good agreement with the literature.

The obtained results, as well as their consistency, demonstrate that the high-resolution dual-comb spectrometer, IRis-F1, which is the first of this type in the world, is an excellent instrument for the precise study of spectroscopic parameters. This study opens the door for further research on acetylene as well as other molecules.

Master's thesis in Physical Sciences

June 2023

**Promotors** : Prof. M. Lepère et Dr. B. Vispoel

# Remerciements

Arrivant au terme de cinq années de formation au sein de l'Université de Namur, je tiens à remercier l'ensemble des personnes, qui, de près ou de loin, m'ont accompagné, soutenu ou encadré lors de mon cursus, et dont la fin semble se ponctuer par ce document.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mes promoteurs de mémoire, le Professeur Muriel Lepère et le Docteur Bastien Vispoel. Cela fait près de deux ans que leur expertise et partage de connaissances ont eu, sans aucun doute, une influence considérable sur ma réussite, ainsi que de nombreux apports tant sur mes apprentissages en tant qu'étudiant que sur mon façonnement en tant que personne. Je suis également reconnaissant d'avoir eu l'opportunité de poursuivre un stage à l'Université de Kassel en Allemagne, où j'ai eu la chance d'élargir mes connaissances en spectroscopie en collaborant avec le groupe du Professeur Thomas Giesen.

Je remercie également Olivier Browet, qui m'a fait part de son expertise lors des campagnes de mesures, mais aussi lors de nos discussions des résultats. Je tiens aussi à remercier Jean Clément pour sa disponibilité et son aide précieuse.

Tout au long de ces cinq années, j'ai eu la chance de rencontrer nombreux étudiants, assistants, professeurs, techniciens, qui ont contribué tant à la réussite de mon cursus qu'à mon épanouissement au sein de l'Université. Je tiens à les remercier pour ces années qui laisseront une marque au-delà de ce mémoire.

Enfin, je remercie particulièrement ma famille, mes parents et ma sœur, de m'avoir soutenu et d'avoir cru en moi dès ma première année de bachelier et qui m'ont accompagné de près durant ma formation.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Acétylène</b>	<b>3</b>
1.1 Propriétés générales . . . . .	3
1.2 Production et domaines d'application . . . . .	4
1.3 L'acétylène dans l'atmosphère . . . . .	5
1.4 Niveaux d'énergie . . . . .	5
1.4.1 Énergie rotationnelle . . . . .	6
1.4.2 Énergie vibrationnelle . . . . .	8
1.4.3 Spectroscopie ro-vibrationnelle . . . . .	9
1.4.4 Population des niveaux . . . . .	12
<b>2 Profils spectraux</b>	<b>14</b>
2.1 Loi de Beer-Lambert . . . . .	14
2.2 Facteurs d'élargissement . . . . .	15
2.2.1 Largeur naturelle . . . . .	15
2.2.2 Largeur Doppler . . . . .	15
2.2.3 Largeur collisionnelle . . . . .	16
2.3 Profil théorique de Voigt . . . . .	17
2.4 Intensité . . . . .	18
2.4.1 Intensité absolue . . . . .	18
2.4.2 Spin nucléaire . . . . .	19
<b>3 Dispositif expérimental</b>	<b>20</b>
3.1 Introduction . . . . .	20
3.2 IRis-F1 . . . . .	21
3.2.1 Mode de <i>step-sweeping</i> . . . . .	22
3.3 Cellule d'absorption . . . . .	23
3.4 Acquisition de données . . . . .	24
<b>4 Mesures</b>	<b>25</b>
4.1 Longueur de cellule . . . . .	25
4.2 Mesures des paramètres spectraux de l'acétylène . . . . .	28
4.2.1 Acquisition de spectres . . . . .	28
4.2.2 Traitement de données . . . . .	30

4.3	Mesures supplémentaires . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Analyse des résultats</b>	<b>34</b>
5.1	Effets des conditions expérimentales . . . . .	34
5.2	Bande $\nu_4^0 + \nu_5^0$ . . . . .	35
5.3	Bande $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$ . . . . .	37
5.4	Bande $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$ . . . . .	41
<b>6</b>	<b>Comparaison avec la littérature</b>	<b>43</b>
6.1	État de l'art . . . . .	43
6.2	Bande $\nu_4^0 + \nu_5^0$ . . . . .	45
	6.2.1 Intensités absolues de raie . . . . .	45
	6.2.2 Coefficients d'auto-élargissement de raie . . . . .	47
6.3	Bande $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$ . . . . .	47
6.4	Bande $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$ . . . . .	49
6.5	Coefficients d'auto-élargissement . . . . .	49
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>51</b>
<b>A</b>	<b>Liste de spectres enregistrés</b>	<b>54</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>55</b>

# Introduction

La spectroscopie moléculaire consiste en l'étude de l'émission ou de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par les molécules de la matière. Plus particulièrement, au Laboratoire Lasers et Spectroscopies (LLS) de l'Université de Namur, des molécules gazeuses à intérêt atmosphérique, telles que le dioxyde de carbone, le méthane ou encore l'acétylène, sont étudiées grâce à un rayonnement infrarouge. L'étude de ces molécules permet l'approfondissement de nos connaissances théoriques en phase gazeuse, mais joue également un rôle important dans la problématique des gaz polluants ou l'étude d'atmosphères extra-terrestres.

Dans ce mémoire, la molécule d'acétylène est étudiée dans le domaine spectral de l'infrarouge moyen. C'est en effet dans cette gamme que la plupart des molécules d'intérêt atmosphérique présentent de très nombreuses transitions ro-vibrationnelles. Il est dès lors crucial de déterminer et caractériser les raies d'absorption de cette région spectrale. Les paramètres mesurés sont de grande utilité pour les atmosphéristes notamment, qui en font usage pour trouver les concentrations de gaz polluants. La détection de l'acétylène en dehors de l'atmosphère terrestre s'avère également riche en information. Dans les milieux interstellaire et proto-stellaire, l'acétylène est une "brique" élémentaire à la formation de molécules organiques complexes, qui pourraient par la suite permettre le développement de la vie sur d'autres planètes.

Les spectroscopistes partagent leurs mesures dans des bases de données spectroscopiques dans le but de compléter les connaissances sur ces molécules d'intérêt atmosphérique ; ces données sont ainsi mises à disposition de tous les scientifiques qui étudient les atmosphères, la composition des étoiles... La base de données HITRAN (High-transmission) est l'une des plus fournies. Cependant, certaines molécules, régions spectrales et paramètres spectroscopiques sont encore inconnus ou déterminés avec peu de précision. L'amélioration constante des dispositifs expérimentaux et technologies permettant la mesure de ces paramètres donne accès à une meilleure précision dans des gammes spectrales jusqu'alors difficilement atteignables. Les spectromètres à transformée de Fourier sont majoritairement utilisés dans la gamme de l'infrarouge moyen, au vu de leurs bonnes performances. La spectroscopie basée sur des lasers permet des mesures plus précises, grâce à sa très haute résolution et son excellent rapport signal-sur-bruit, mais pour un nombre très limité de raies. De récentes avancées technologiques ont permis le développement de spectromètres à double peigne de fréquence, dont le potentiel pourrait dépasser celui des spectromètres à transformée de Fourier.

Le spectromètre à double peigne de fréquence IRis-F1 est le seul spectromètre à double peigne de fréquence émettant dans l'infrarouge moyen. Il est basé sur deux lasers à cascade quantique.



IRis-F1 est utilisé dans ce travail dans le but d'affiner les mesures de paramètres spectroscopiques de l'acétylène autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Autour de cette région, plusieurs bandes vibrationnelles relativement intenses se manifestent. Trois de ces bandes, une bande froide et deux bandes chaudes, sont dès lors étudiées. Les intensités absolues et coefficients d'auto-élargissement de 43 raies sont mesurés grâce à l'ajustement du profil de Voigt sur le profil expérimental de raies.

Si la mesure des intensités individuelles de raies a pu être faite à l'aide d'une cellule d'absorption du laboratoire, la mesure des coefficients d'auto-élargissement a nécessité le développement d'une nouvelle cellule d'absorption ayant un très petit parcours optique.

Les résultats d'intensité absolue et de coefficient d'auto-élargissement sont analysés en profondeur en comparaison avec la théorie de la spectroscopie moléculaire, ainsi que discutés et comparés en détail avec les résultats existant de la littérature.

Ce manuscrit commence par introduire la molécule d'acétylène sous ses propriétés générales et domaines d'application. Les principes de base de la théorie de la physique moléculaire y sont ensuite appliqués pour décrire les niveaux d'énergie de cette molécule. Par la suite, les notions de profil spectral de raies sont développées afin de comprendre et déterminer les différents paramètres spectroscopiques. Une attention particulière est dévouée aux intensités absolues et aux coefficients d'auto-élargissement. Ensuite, le dispositif expérimental est présenté. Le spectromètre à double peigne de fréquence IRis-F1 est encore un instrument récent et peu connu dans le monde de la spectroscopie. Une description approfondie de son mécanisme de fonctionnement et de son potentiel d'utilisation est donc réalisée. La cellule d'absorption spécialement conçue pour ce travail est aussi présentée, ainsi que la méthodologie d'acquisition de données. Un chapitre est par la suite dédié aux différents types de mesures nécessaires et réalisées. Une analyse de ces données est effectuée pour chacune des bandes vibrationnelles étudiées. Enfin, les paramètres spectroscopiques mesurés sont comparés avec la littérature, ainsi que discutés en détail. Ce travail se termine par une conclusion et quelques propositions de perspectives possibles.

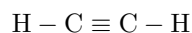
# Chapitre 1

## Acétylène

Ce premier chapitre présente la molécule d'acétylène, ses principales caractéristiques, ainsi que son utilité et intérêt atmosphérique. Il fait principalement usage des références suivantes : [1–7].

### 1.1 Propriétés générales

La molécule d'acétylène est le plus simple des alcynes. Linéaire et symétrique, sa configuration est très simple :



Comme sa classe chimique l'indique, une liaison triple relie les deux atomes de carbone centraux. Il s'agit d'une combinaison de deux liaisons  $\pi$  et d'une liaison  $\sigma$ . À chacun de ces atomes de carbone, un atome d'hydrogène forme une liaison covalente.

Cette liaison triple entre les atomes de carbone ( $811 \text{ kJ/mol}$  [7]) rend l'acétylène réactif. Il peut donc facilement se décomposer sous l'effet de la pression et de la température. Très inflammable, il produit des flammes de haute température dans une large plage de concentration (2,5 à 100 %) [1]. Cependant, dans des conditions normales de température et de pression, l'acétylène est inodore et incolore. L'acétylène est contenu dans des bonbonnes de gaz grâce à des solvants particuliers. Une matrice solide poreuse combinée à un solvant comme de l'acétone stabilise l'acétylène et donne au gaz une odeur semblable à celle de l'ail. Ses principales caractéristiques chimiques sont reprises dans la table 1.1.

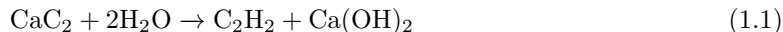
Masse molaire	26,0373 g/mol
T° fusion	-80,7 °C
T° ébullition	-84,7 °C
Solubilité dans l'eau à 20°C	0,12 g/100 mL
Point d'ébullition	188 K
Point de fusion	192 K
Tension de vapeur à 20°C	4460 kPa
Densité de vapeur relative (eau = 1)	0,907

TABLE 1.1 – Caractéristiques physico-chimiques élémentaires de la molécule d'acétylène. [1, 7]

La structure linéaire très simple de l'acétylène lui confère de nombreuses symétries. En effet, il existe une infinité de plans miroirs  $\sigma$  et d'axes de rotation  $C_\infty$  dans l'axe de la molécule. De plus, l'infinité d'axes de rotation  $C_2$ , le plan miroir  $\sigma_h$  ainsi que le centre d'inversion font que la molécule d'acétylène appartient au groupe de symétrie  $D_{\infty h}$ .

## 1.2 Production et domaines d'application

Plusieurs méthodes de production de l'acétylène coexistent, comme les méthodes de carbure de calcium (eq. 1.1), du craquage d'hydrocarbure, ou de l'oxydation partielle de méthane [8]. La première est historiquement la plus utilisée, car plus simple. Cependant, elle a un fort impact sur l'environnement à cause de sa grande consommation d'énergie de production de  $CO_2$ . Pour ces raisons, seule la Chine continue à utiliser cette méthode.



L'acétylène est une molécule aux applications nombreuses. Il est notamment utilisé dans l'industrie chimique pour souder des métaux grâce à sa haute chaleur de combustion dans un environnement d'oxygène pur [9]. La réaction de l'acétylène avec l'oxygène se passe en deux temps. Du monoxyde de carbone et de l'hydrogène vont d'abord être produits, pour ensuite réagir et former du dioxyde de carbone et de l'eau. Étant donné que le  $CO$  et le  $H_2$  sont des gaz réducteurs, l'acétylène trouve son application lors de la soudure d'acier, car ces réducteurs empêchent la formation d'oxydes de fer, améliorant donc ainsi la qualité de la soudure.

Par ailleurs, une autre application de l'acétylène est la synthèse de matériaux organiques plus complexes [10]. Puisqu'il s'agit de l'alcyne le plus simple, il peut servir de brique élémentaire à la synthèse d'autres molécules trouvant des applications dans les secteurs industriels et pharmaceutiques, par exemple. Sa triple liaison est exploitée pour ainsi synthétiser des aldéhydes, esters, éthers, etc.

L'acétylène est souvent utilisé comme additif dans les moteurs à combustion interne [11]. Il réagit avec les  $NO_x$  formés et le décompose en d'autres espèces plus simples moins toxiques (qui dépendent du catalyseur utilisé). Cependant, si trop peu de  $NO_x$  sont formés, un surplus en acétylène sera présent après combustion. Cela implique que la concentration en acétylène dans des milieux urbains est directement reliée à la présence de moteurs à combustion présents dans les voitures.

## 1.3 L'acétylène dans l'atmosphère

L'acétylène présent dans l'atmosphère terrestre est principalement produit par l'homme dans des contextes industriels. Son suivi de concentration atmosphérique permet de tracer l'amplitude de ces procédés industriels très polluants. Bien que cette molécule possède des bandes d'absorption infrarouge, elle n'est pas considérée comme étant un gaz à effet de serre, de par sa très faible concentration atmosphérique.

Au vu de la réactivité assez importante de l'acétylène, son temps de vie dans l'atmosphère est relativement court [12]. Les molécules atteignant une altitude suffisante vont réagir avec des radicaux OH<sup>.</sup>, issus de la photodissociation de l'eau ou d'oxydes d'azote, pour former d'autres composés comme le formaldéhyde (HCHO) ou l'acétaldéhyde (CH<sub>3</sub>CHO). Une mesure de la concentration atmosphérique en acétylène peut alors permettre un suivi dans la pollution issue des moteurs à combustion interne, mais aussi des autres sources de production d'acétylène industrielles.

D'autre part, l'acétylène est produit lors de la combustion de biomasse [13]. Ainsi, les incendies, feux de forêt et le brûlage de résidus agricoles contribuent de manière importante à la quantité d'acétylène présent dans l'atmosphère. Chimiquement, l'acétylène est issu de la combustion incomplète de matériaux organiques. Les hautes températures causent la décomposition de grosses molécules organiques par pyrolyse en de plus petites molécules telles que l'acétylène. Un suivi de la concentration atmosphérique en acétylène peut donc permettre de suivre les fumées des feux déviées par les vents.

En plus de sa présence sur Terre, l'acétylène existe aussi dans l'atmosphère d'autres astres. Il est présent dans celle de Encelade [14], un satellite de Saturne, mais aussi dans le milieu interstellaire. En effet, de l'acétylène a été détecté dans des disques protoplanétaires et protostellaires [15]. Il est très probable que l'acétylène joue un rôle important de précurseur à la formation de molécules organiques plus complexes. Sa détection dans ces milieux implique donc la présence de molécules possiblement utiles au développement de la vie en dehors de notre système solaire [16].

## 1.4 Niveaux d'énergie

Cette section présente les notions de base de niveaux d'énergie moléculaire et de spectroscopie dans le but de les appliquer à la molécule d'acétylène.

En spectroscopie, une hypothèse centrale permet d'expliquer mathématiquement, avec plus de facilité, les mouvements vibrationnels et rotationnels des atomes composant une molécule. Il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle consiste en la séparation du mouvement des électrons avec celui des noyaux. Cela se justifie par le fait que ces deux particules ont des masses très différentes. En effet, le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui du noyau, et l'on peut donc considérer le noyau comme immobile. Comme les électrons et les protons exercent des forces coulombiennes, le potentiel des électrons va agir sur la position du noyau de manière à minimiser l'énergie. Ce potentiel électronique est donc responsable de la forme de la molécule. Mathématiquement, l'hamiltonien non-relativiste s'exprime alors de la manière suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k \nabla_k^2 + \sum_i \sum_{j>i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \sum_k \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \sum_{k>l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} \quad (1.2)$$

où  $\hbar$  est la constante réduite de Planck,  $M_i$  la masse des particules,  $m_e$  la masse d'un électron,  $Z_i$  les numéros atomiques,  $e$  la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  la susceptibilité du vide,  $r_{ij}$  la distance entre particules, et les indices  $i, j$  faisant référence aux noyaux et  $k, l$  aux électrons.

Le premier terme exprime l'énergie cinétique des noyaux, le deuxième celle des électrons, le troisième exprime l'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux, le quatrième l'énergie d'attraction coulombienne entre les noyaux et électrons et le cinquième l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons. En spectroscopie moléculaire, il est supposé que les molécules sont au repos. De plus, dans le cadre de ce travail, seules les transitions ro-vibrationnelles sont considérées. La molécule est donc dans son état électronique fondamental. De ce fait, seules les énergies de rotation et de vibration sont décrites dans la suite de cette section. Dans ce cas, l'énergie d'une molécule peut s'écrire de manière simplifiée comme :

$$E = E_{rot} + E_{ro-vib} + E_{vib} \quad (1.3)$$

De manière générale, une transition énergétique est le changement d'état d'une molécule à partir d'un certain niveau énergétique vers un autre grâce à l'absorption ( $E_i < E_f$ ) ou l'émission ( $E_i > E_f$ ) d'un photon. Ces niveaux peuvent être électronique, vibrationnel, ou rotationnel. Lorsque la transition est provoquée par l'absorption (ou l'émission) d'un photon, la transition provoque l'apparition d'une raie d'absorption (ou raie d'émission) dont le nombre d'onde  $\nu_0$  est relié à la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie  $\Delta E$  par :

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{hc} \quad (1.4)$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $c$  est la vitesse de la lumière. La spectroscopie consiste donc en l'étude de ces raies dont les paramètres varient. Selon la gamme d'énergie considérée lors d'une transition, le type de spectroscopie varie. Ainsi, pour des transitions menant à des photons dans l'infrarouge moyen, la spectroscopie ro-vibrationnelle est notamment utilisée.

### 1.4.1 Énergie rotationnelle

Pour simplifier le mouvement rotationnel d'une molécule, l'approximation souvent réalisée est celle du rotateur rigide. Elle suppose que les atomes de la molécule ont un volume fini et délimité, et que la distance inter-atomique ne varie pas lors des mouvements de rotation. La première hypothèse vient du fait que l'on néglige la masse des électrons, 2000 fois plus légers que les protons, qui se meuvent autour du noyau. La deuxième hypothèse se justifie par le fait que la distorsion centrifuge est très faible pour des petites molécules simples (comme l'acétylène).

La rotation d'un corps rigide peut alors facilement être exprimée par la relation suivante :

$$\vec{L} = I\vec{\omega} \quad (1.5)$$

où  $\vec{L}$  est le moment angulaire,  $I$  le moment d'inertie et  $\vec{\omega}$  la vitesse angulaire. Le moment d'inertie d'une molécule peut être décrit par les symétries qu'elle montre. Grâce à la théorie des groupes, il est donc possible de calculer le moment d'inertie d'une molécule, souvent sous la forme d'un tenseur. En supposant que les axes d'inertie principaux ( $a, b, c$ ) sont également ceux de la molécule (référentiel  $x, y, z$ ), on peut écrire la relation suivante :

$$I_a \leq I_b \leq I_c \quad (1.6)$$

La molécule d'acétylène est linéaire, ce qui facilite grandement les calculs de moments d'inertie. Dans ce cas, l'axe  $a$  est celui traversant la molécule, tandis que les axes  $b$  et  $c$  sont perpendiculaires entre eux et à l'axe  $a$ . Du fait de la linéarité de l'acétylène, le moment d'inertie  $I_a$  est très faible :

$$I_a \ll I_b = I_c \quad (1.7)$$

$I_a$  sera pris comme étant nul, et l'on travaille seulement avec  $I_b$  étant donné l'équation 1.7. En spectroscopie moléculaire, ces moments d'inertie sont remplacés par des constantes rotationnelles (exprimées en Joule), qui peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\tilde{A}_e = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a}; \quad \tilde{B}_e = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b}; \quad \tilde{C}_e = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c} \quad (1.8)$$

Conventionnellement, les unités en spectroscopie sont en  $cm^{-1}$ . Pour exprimer  $\tilde{B}_e$  en  $cm^{-1}$ , il suffit de les multiplier par un facteur  $\frac{1}{hc} 10^{-2}$ . Ces constantes rotationnelles permettent de retrouver les niveaux d'énergie tel que décrit par le modèle du rotateur rigide :

$$E(J) = \tilde{B}_e J(J+1) \quad (1.9)$$

où  $J$  est le nombre quantique de rotation. Les règles de sélection infrarouge ( $\Delta J = \pm 1$ ) et l'équation 1.9 impliquent que la différence d'énergie entre deux niveaux rotationnels vaut simplement :

$$\Delta E = 2B(J+1) \quad (1.10)$$

Les transitions telles que  $\Delta J = +1$  et  $\Delta J = -1$  appartiennent aux branches R et P, respectivement.

En réalité, le modèle de rotateur rigide n'est pas parfait. Deux phénomènes vont donc contribuer au fait que les niveaux d'énergie rotationnels ne sont pas aussi régulièrement espacés qu'attendu. En effet, une certaine distorsion centrifuge peut exister, surtout pour les molécules les plus lourdes, car la force centrifuge repousse les atomes vers l'extérieur. Cela cause une augmentation du moment d'inertie, et donc une diminution de la constante rotationnelle associée. De plus, une interaction entre le mouvement de rotation et le mouvement de vibration de la molécule peut exister. Il s'agit de la force de Coriolis. En tenant compte de la distorsion centrifuge, l'équation 1.9 devient :

$$E(J) = \tilde{B}_e J(J+1) - \tilde{D}_e J^2(J+1)^2 \quad (1.11)$$

avec  $\tilde{D}_e$  la constante de distorsion centrifuge.

L'espacement entre les raies de transition n'est plus linéaire et dépend alors du cube du nombre quantique  $J$  :

$$\Delta E(J) = 2\tilde{B}_e (J+1) - 4\tilde{D}_e (J+1)^3 \quad (1.12)$$

Il est à noter que ces effets sont assez faibles pour la molécule d'acétylène, confirmant donc que le modèle de rotateur rigide reste correct en première approximation. Pour l'acétylène,  $\tilde{B}_e \approx 10 \text{ cm}^{-1}$  tandis que  $\tilde{D}_e \approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

## 1.4.2 Énergie vibrationnelle

Tout comme pour les mouvements rotationnels, des hypothèses simplificatrices permettent d'expliquer les mouvements vibrationnels des molécules. En considérant que les atomes des molécules se déplacent les uns par rapport aux autres par un mouvement harmonique, la résolution de l'équation de Schrödinger permet de trouver les énergies vibrationnelles d'une molécule :

$$E(v) = h\nu_{osc} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.13)$$

où  $\nu_{osc}$  est la fréquence d'oscillation, et  $v$  est le nombre quantique vibrationnel ( $v = 0, 1, 2, \dots$ ). Il est alors évident que l'énergie vibrationnelle ne peut jamais être nulle. Cependant, une difficulté se présente assez rapidement. L'équation 1.13 impliquerait que l'énergie croît vers l'infini avec la distance interatomique, ce qui est irréaliste. Il est donc nécessaire d'introduire le modèle d'oscillateur anharmonique, où l'énergie potentielle n'est plus une parabole. On utilise souvent le potentiel de Morse comme première approximation anharmonique, qui reste assez valable pour les molécules simples de petite taille. Le potentiel de Morse prend la forme suivante :

$$V(r) = D_e \left( 1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2 + V_e(r_e) \quad (1.14)$$

où  $D_e$  est l'énergie de dissociation de la liaison,  $r_e$  est la longueur de la liaison à l'équilibre,  $a$  est la constante de force de la liaison et  $V_e(r_e)$  est le potentiel à l'équilibre.

L'énergie des niveaux vibrationnels est alors donnée par :

$$E(v) = h\nu_{osc} \left( v + \frac{1}{2} \right) - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.15)$$

où  $\alpha_e$  est la constante d'anharmonicité. Comme pour le cas de l'énergie de rotation, un terme d'ordre supérieur peut être ajouté afin de mieux représenter la réalité physique, l'équation 1.15 devenant alors :

$$E(v) = h\nu_{osc} \left( v + \frac{1}{2} \right) - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \gamma_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 h\nu \quad (1.16)$$

En conséquence, le modèle d'oscillateur anharmonique revoit les niveaux d'énergie à la baisse par rapport au modèle plus simple d'oscillateur harmonique. Cela devient d'autant plus vrai que le nombre quantique vibrationnel augmente. Ces niveaux d'énergie ne sont également plus équidistants.

En spectroscopie, les modes vibrationnels sont représentés par les nombres quantiques vibrationnels  $v_i$ . Certains de ces modes peuvent toutefois être dégénérés, introduisant alors le nombre quantique de moment cinétique interne de la molécule  $l$ . La figure 1.1 montre un schéma des différents modes de vibration de l'acétylène. Les 5 modes de vibration illustrés sont donc  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  et  $\nu_5$ . Les modes  $\nu_4$  et  $\nu_5$  sont tous deux dégénérés. Pour représenter un mode vibrationnel, on utilisera donc la notation suivante :  $v_1 v_2 v_3 v_4^{l_4} v_5^{l_5}$ .

Ainsi, dans ce travail, plusieurs bandes de vibration sont étudiées. Principalement, la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ , consistant en la transition entre l'état fondamental  $00000^00^0$  et l'état excité  $0001^01^0$ , est la plus intense. La distribution de Maxwell-Boltzmann indique la population des niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule :

$$N = N_0 e^{-\frac{E_v}{k_B T}} \quad (1.17)$$

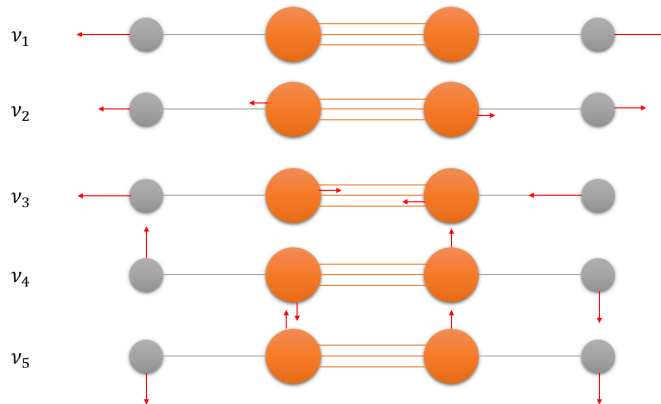


FIGURE 1.1 – Modes vibrationnels de l’acétylène.

où  $N$  est la population d’un niveau vibrationnel,  $N_0$  la population du niveau fondamental,  $E_v$  l’énergie vibrationnelle,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température vibrationnelle de la molécule.

En conséquence, les niveaux excités sont moins peuplés que le niveau fondamental à température ambiante. On appelle bandes chaudes les transitions ayant lieu entre deux niveaux excités. Ainsi, les autres bandes étudiées dans ce travail,  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  et  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$  sont moins intenses que la précédente.

### 1.4.3 Spectroscopie ro-vibrationnelle

Les sections précédentes traitent les cas de rotation et de vibration indépendamment. En réalité, une molécule peut à la fois subir un mouvement de rotation et de vibration. Les niveaux d’énergie peuvent alors être calculés en combinant les équations 1.11 et 1.16 :

$$E(v, J) = h\nu_{osc}(v + \frac{1}{2}) - \alpha_e(v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots \quad (1.18)$$

Les constantes d’anharmonicité  $\alpha_e$ , de rotation  $B_v$  et de distorsion centrifuge  $D_v$  varient selon les molécules considérées, mais aussi selon le nombre d’onde et les niveaux vibrationnels en jeu [5].

La spectroscopie ro-vibrationnelle, au vu des écarts énergétiques entre les niveaux, s’effectue dans le domaine de l’infrarouge. Cette région est très intéressante car elle comprend alors une grande quantité de transitions, permettant l’identification et l’analyse des molécules. D’autre part, la spectroscopie purement rotationnelle, entre niveaux rotationnels uniquement donc, demande de travailler avec une onde électromagnétique dans le domaine du micro-onde. La spectroscopie électronique, quant à elle, demande une onde dans le domaine UV-visible.

Dans ce cadre, la spectroscopie ro-vibrationnelle consiste en l’étude des transitions entre un certain mode vibrationnel (ou le niveau fondamental) vers un autre mode vibrationnel excité. Ces modes vibrationnels étant eux-mêmes sous-divisés en modes rotationnels, de nombreuses transitions



proches en énergie existent et forment ce que l'on appelle une bande de vibration (figure 1.2). Cependant, toutes les transitions entre niveaux rotationnels et vibrationnels ne sont pas permises à cause de certaines règles de sélection.

### Règles de sélection

Pour observer une transition dans le domaine infrarouge, la molécule doit subir une variation de moment dipolaire. Certains modes de vibration sont en effet inactifs en infrarouge, mais leur changement de polarisabilité les rend actifs en spectroscopie Raman. La probabilité d'une transition ro-vibrationnelle est directement proportionnelle au carré du moment dipolaire :  $P_{vib} \propto |\mu_{vib}|^2$ , où  $\mu_{vib}$  est le moment dipolaire.

En termes de nombres quantiques, cette condition prend la forme suivante :

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta l = 0, \pm 1 \quad (1.19)$$

où  $v$  et  $l$  sont les nombres quantiques vibrationnels et  $J$  le nombre quantique rotationnel.

La figure 1.2 illustre les transitions énergétiques issues de chacune des branches P ( $\Delta J = -1$ ), Q ( $\Delta J = 0$ ) et R ( $\Delta J = +1$ ).

### Parité

La parité d'une transition ro-vibrationnelle intervient lorsque l'on considère une opération de symétrie d'inversion de coordonnées  $\hat{i}$ . Le champ dans lequel les électrons se déplacent ne change pas, et donc les fonctions propres de rotation et de vibration restent inchangées ou changent de signe. Ainsi, on trouve :

$$\hat{i}\Psi = \pm\Psi \quad (1.20)$$

De manière générale, les niveaux d'énergie ayant un  $J$  pair sont symétriques (+) alors que les niveaux sont antisymétriques pour les  $J$  impairs. Cependant, lorsque  $l \neq 0$ , un dédoublement des niveaux d'énergie pour un même  $J$  est observé. Dans ce cas, la symétrie du niveau inférieur sera liée au nombre quantique  $J$  et sera étiquetée avec un "e", alors que le niveau supérieur aura la symétrie opposée et sera étiqueté avec un "f". Les règles de sélection lors de transitions entre deux niveaux ro-vibrationnels imposent un changement de parité :

$$+ \longleftrightarrow - \quad - \longleftrightarrow + \quad (1.21)$$

Le nombre quantique de moment cinétique  $l$  est directement lié au type de bande ro-vibrationnelle. Lorsque  $l = 0$  pour les états initial et final ( $\Delta l = 0$ ), on parle d'une transition  $\Sigma \longleftrightarrow \Sigma$ , et la bande vibrationnelle est alors dite parallèle car la variation de moment dipolaire se fait selon l'axe de la molécule. Lorsque la transition se fait d'un niveau  $l = 0$  vers un niveau  $l = 1$  ( $\Delta l = 1$ ), cette bande est appelée  $\Sigma \longleftrightarrow \Pi$ , ou encore bande vibrationnelle perpendiculaire car la variation de moment dipolaire se fait perpendiculairement à l'axe de la molécule. Quand  $l = 1$  pour les états final et initial ( $\Delta l = 0$ ), on parle de bande vibrationnelle  $\Pi \longleftrightarrow \Pi$ . Dans ce cas, tous les niveaux rotationnels sont dédoublés.

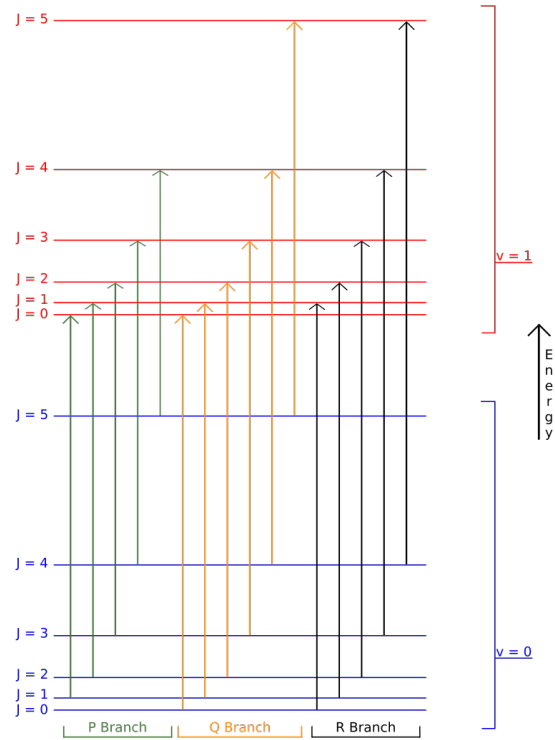


FIGURE 1.2 – Transitions énergétiques entre niveaux vibrationnels et rotationnels pour une molécule linéaire [17].

### Symétrie

En substituant la position de deux atomes identiques d'une molécule, le changement de signe de la fonction d'onde totale indique la symétrie de celle-ci. Si le signe ne change pas, on dit que le niveau est symétrique, tandis que s'il change, le niveau est asymétrique.

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) : \text{niveau symétrique (s)} \\ \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) : \text{niveau asymétrique (a)} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Les règles de sélection de symétrie sont :

$$s \longleftrightarrow s \quad a \longleftrightarrow a \quad (1.23)$$

### Résumé de parité et symétrie

On appelle un niveau vibrationnel *gerade* (g) un niveau pour lequel la parité est + et est symétrique, ou bien une parité - et antisymétrique. D'autre part, un niveau est *ungerade* (u) lorsqu'il est - et symétrique ou + et antisymétrique.

Les règles de sélection deviennent alors simplement :

$$g \longleftrightarrow u \quad u \longleftrightarrow g \quad (1.24)$$

Selon le type de bande vibrationnelle, les niveaux d'énergie (dédoublés dans le cas de bandes  $\Pi$  et  $\Delta$ ) présentent une parité et symétrie comme illustré à la figure 1.3.

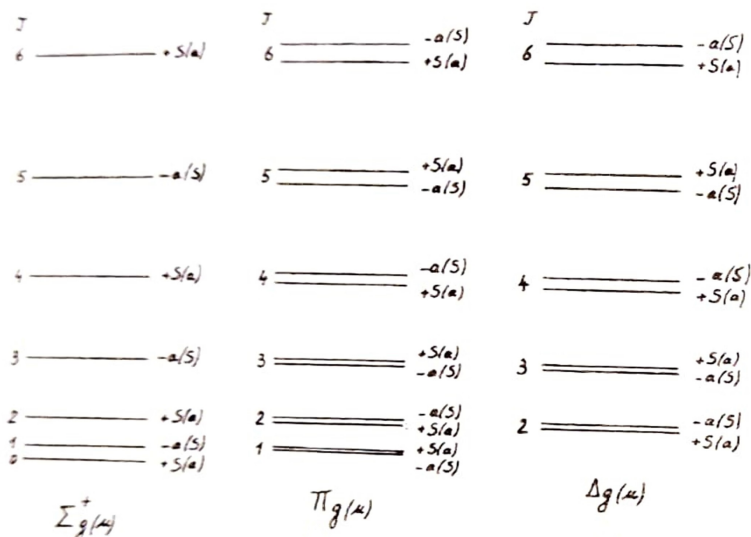


FIGURE 1.3 – Répartition de la parité et symétrie des niveaux rotationnels selon le type de bande vibrationnelle [3].

#### 1.4.4 Population des niveaux

La population des niveaux vibrationnels et rotationnels dépend de la température et, lors d'une transition, joue sur l'intensité mesurée de la raie d'absorption. Les populations des niveaux rotationnel et vibrationnel suivent la distribution de Maxwell-Boltzmann et s'écrivent respectivement :

$$N_J \propto (2J + 1) \exp\left(-\frac{F(J) - F(0)}{k_B T} hc\right) \quad (1.25)$$

$$N_v \propto \exp\left(-\frac{(G(v) - G(0))}{k_B T} hc\right)$$

où  $J$  est le nombre quantique rotationnel,  $F(J)$  l'énergie de rotation considérée,  $G(v)$  l'énergie de vibration considérée,  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière.

Les transitions ro-vibrationnelles sont donc à la fois influencées par les populations des niveaux rotationnels et vibrationnels. Les transitions avec le niveau vibrationnel fondamental forment les

bandes froides. A température ambiante, celles-ci dominent le spectre. A plus haute température cependant, les niveaux excités deviennent plus peuplés. Les transitions entre niveaux vibrationnels excités sont alors plus probables, et l'on observe plus aisément les bandes chaudes.

## Chapitre 2

# Profils spectraux

Les raies d'absorption, qui proviennent d'une transition entre deux niveaux d'énergie de la molécule, ne sont pas monochromatiques et ont une certaine forme qui résulte de phénomènes physiques. Ce chapitre aborde les principaux facteurs d'élargissement de raies ainsi que le profil théorique de raie utilisé dans ce travail. Il fait principalement usage des références suivantes : [5,6,18].

### 2.1 Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert décrit l'absorption que subit une onde électromagnétique lorsqu'elle traverse une quantité de matière supposée homogène :

$$I_t(\nu) = I_0 e^{-k(\nu)L} \quad (2.1)$$

où  $I_t$  est l'intensité de lumière transmise,  $I_0$  l'intensité incidente,  $k(\nu)$  le coefficient d'absorption et  $L$  la longueur du chemin optique d'absorption.

La transmittance est définie comme le rapport entre l'intensité de lumière transmise et l'intensité incidente :

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 1 - A \quad (2.2)$$

où  $A$  est l'absorption. La transmittance et l'absorption dépendent directement du nombre de molécules rencontrées par la lumière et donc à la fois de la pression et du parcours optique. Ainsi, à température fixée :

$$A \propto p.L \quad (2.3)$$

où  $p$  est la pression de gaz et  $L$  est la longueur du parcours optique.

L'argument de l'exponentielle  $k(\nu)L$  de l'équation 2.1 est parfois appelé absorbance  $\alpha$ . Cette absorbance peut donc être directement mesurée à partir de l'intensité incidente et transmise :

$$\alpha = -\ln \frac{I_t(\nu)}{I_0} = -\ln[T(\nu)] \quad (2.4)$$

L'équation 1.4 relie la différence d'énergie entre deux niveaux énergétiques à la fréquence d'un photon. Cependant, cette transition n'est pas parfaitement monochromatique. Certains phénomènes physiques influencent la forme de la raie d'absorption. Cette dernière dépend donc des conditions physiques des mélanges gazeux étudiés. L'expression analytique du coefficient d'absorption est le profil spectral :

$$k(\nu - \nu_0) = S\Phi(\nu - \nu_0) \quad \text{avec} \quad \int \Phi(\nu)d\nu = 1 \quad (2.5)$$

où  $\nu_0$  est la position centrale de la raie ( $cm^{-1}$ ),  $\Phi$  le profil spectral normalisé ( $cm^{-1}$ ) et  $S$  l'intensité de la raie ( $cm^{-2}$ ). L'intensité de la raie représente la surface sous la raie et est proportionnelle à la quantité de photons absorbés (émis) par la transition. Le profil spectral normalisé peut être modélisé par des profils théoriques de raies.

## 2.2 Facteurs d'élargissement

### 2.2.1 Largeur naturelle

La largeur naturelle est intrinsèque à la mécanique quantique, et donc inévitable. Heureusement, celle-ci est assez faible et négligeable par rapport aux autres élargissements. Cet élargissement naturel s'explique par le principe d'incertitude d'Heisenberg. En effet, le temps de vie  $\Delta t$  des niveaux d'énergie excités n'est pas infini. Cela implique que l'incertitude sur un niveau d'énergie  $i$  est :

$$\Delta E_i \Delta t_i \geq \hbar \quad (2.6)$$

En conséquence, il existe une incertitude sur  $\Delta E \approx \frac{\hbar}{\Delta t}$ . Les raies d'absorption ou d'émission provenant de ce niveau d'énergie subissent donc, statistiquement, un léger décalage autour de cette valeur centrale d'énergie, d'où l'élargissement naturel. En pratique, cette largeur naturelle est de l'ordre de  $10^{-7} cm^{-1}$ , et prend la forme d'une lorentzienne :

$$\Phi_N(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_N}{\gamma_N^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (2.7)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence centrale de la transition et  $\gamma_N$  la demi largeur à mi-hauteur du profil spectral.

### 2.2.2 Largeur Doppler

Toute phase gazeuse à une température supérieure au zéro absolu verra ses molécules se déplacer à certaines vitesses. La distribution de Maxwell-Boltzmann permet de décrire cette distribution de vitesses en fonction de la température :

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (2.8)$$

où  $v$  est la vitesse des molécules,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température du gaz et  $m$  est la masse moléculaire.

Ce déplacement de molécules va induire un effet Doppler. En effet, selon qu'une molécule se rapproche ou s'éloigne du détecteur (dans le cas d'une absorption), la fréquence  $\nu$  perçue par la molécule sera différente de celle du référentiel du détecteur. Cela implique que lorsque la molécule se rapproche du détecteur, elle perçoit une fréquence plus grande que celle émise par la source de rayonnement ( $\nu_0$ ), et inversement si elle s'en éloigne :

$$\begin{aligned}\Delta\nu = \nu - \nu_0 > 0 & : \text{ la molécule s'éloigne du détecteur} \\ \Delta\nu = \nu - \nu_0 < 0 & : \text{ la molécule se rapproche du détecteur}\end{aligned}\tag{2.9}$$

En considérant l'axe  $Oz$  comme étant celui selon lequel la molécule reçoit le rayonnement lumineux, alors la relation entre la vitesse de la molécule et le décalage en fréquence est :

$$\frac{v_z}{c} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0}\tag{2.10}$$

Le profil spectral Doppler, de forme gaussienne, vaut alors :

$$\Phi_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\Gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Gamma_D} \right)^2 \right]\tag{2.11}$$

où  $\Gamma_D = 3,584 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$  est la demi largeur à mi-hauteur avec  $T$  la température ( $K$ ),  $M$  la masse molaire du gaz ( $g/mol$ ) et  $\nu_0$  la fréquence centrale de la raie ( $cm^{-1}$ ). Cet effet est responsable d'un élargissement de l'ordre de  $10^{-3} cm^{-1}$  à température ambiante, pour une molécule d'environ 35 u.m.a. et dans l'infrarouge moyen.

### 2.2.3 Largeur collisionnelle

Le mélange gazeux ayant une température non-nulle, les molécules se déplacent. Inévitablement, lorsque la distance entre celles-ci diminue suffisamment, des interactions se produisent. On parle de "collision" lorsque deux molécules sont suffisamment proches l'une de l'autre et interagissent. Cette interaction va modifier la position des niveaux d'énergie, ce qui en conséquence affecte les raies d'émission et d'absorption. Dès lors, en plus d'un déplacement de la fréquence de la transition  $\nu_0$ , la raie subit un élargissement. Le profil spectral causé par les collisions est une lorentzienne et s'écrit :

$$\Phi_C(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_C}{\Gamma_C^2 + (\nu - \nu_0 - \Delta_C)^2}\tag{2.12}$$

où  $\Delta_C$  est le déplacement en fréquence de  $\nu_0$  ( $cm^{-1}$ ). La demi largeur à mi-hauteur collisionnelle  $\Gamma_C$  dépend de la pression :

$$\begin{aligned}\Gamma_C &= \gamma_0^{self} p & : \text{ pour un gaz pur} \\ \Gamma_C &= \gamma_0^{self} p_{self} + \sum_i \gamma_0^i p_i & : \text{ pour un mélange de } i \text{ gaz}\end{aligned}\tag{2.13}$$

où  $p$  est la pression du gaz et  $\gamma_0^{self}$  est le coefficient d'auto-élargissement collisionnel. Ce dernier représente la contribution des collisions entre molécules actives à l'élargissement collisionnel total d'une raie. Dans les bases de données spectroscopiques internationales (HITRAN [19], GEISA [20]),

la pression est souvent exprimée en  $atm$  et  $\gamma_0^{self}$  est exprimé en  $cm^{-1}atm^{-1}$ . Il est de l'ordre de  $0,1 cm^{-1}atm^{-1}$  à température ambiante dans le cas de l'acétylène. En effet,  $\gamma_0^{self}$  est fonction de la température également. Généralement, il est nécessaire de varier la température de plusieurs dizaines de  $K$  pour observer un changement significatif de  $\gamma_0^{self}$ . La loi de Gamache-Vispoel [21] permet de tenir compte de cette dépendance.

De l'équation 2.13 vient une dépendance linéaire en la pression : à très faible pression, l'élargissement collisionnel sera très faible, tandis qu'à plus haute pression, il sera largement dominant. Le tableau 2.1 présente, à titre indicatif, les effets contribuant à la forme de la raie en fonction du régime de pression.

Pression (mbar)	Effet dominant	Origine	Dépendance	Profil
$p \leq 0,5$	Doppler	Vitesse des molécules	$T, m, \nu_0$	Gauss
$0,5 \leq p \leq 1000$	Doppler + collisionnel	Vitesse + collisions		Gauss $\otimes$ Lorentz
$p \geq 1000$	Collisionnel	Collisions	$p, p_i$	Lorentz

TABLE 2.1 – Effets d'élargissement sur une raie selon le régime de pression [3].

Il est à noter qu'à pression intermédiaire, il devient en effet nécessaire de tenir compte simultanément des effets Doppler et collisionnel. Dès lors, une convolution entre les profils de Gauss et de Lorentz sera utilisée. Il s'agit du profil de Voigt.

## 2.3 Profil théorique de Voigt

Dans un régime de pression intermédiaire, les effets Doppler et collisionnel contribuent de manière significative à la forme de la raie. Le profil de Voigt [22] prend en compte ces deux effets de manière indépendante en représentant le profil de raie par une convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Généralement, il s'écrit en fonction de paramètres réduits :

$$\Phi_V(x, y, A) = A \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (2.14)$$

avec :  $A = \frac{S\sqrt{\ln 2}}{\Gamma_D\sqrt{\pi}}$ ,  $y = \sqrt{\ln 2} \frac{\Gamma_C}{\Gamma_D}$ ,  $x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0 - \delta_C}{\Gamma_D}$

où  $S$  est l'intensité ( $cm^{-2}$ ),  $\Gamma_D$  et  $\Gamma_C$  sont respectivement les demi-largeurs à mi-hauteur Doppler ( $cm^{-1}$ ) et collisionnelle ( $cm^{-1}$ ),  $\nu_0$  est le nombre d'onde du centre de la raie ( $cm^{-1}$ ) et  $\delta_C$  est le déplacement collisionnel ( $cm^{-1}$ ).

La figure 2.1 montre un profil de Voigt (bleu) ajusté sur un profil expérimental de raie (orange), avec les résidus faisant part de la différence entre le profil mesuré et le profil ajusté. La forme typique des résidus en "W" montre les limitations du profil purement mathématique de Voigt. En effet, des effets physiques plus fins, en plus des élargissements Doppler et collisionnel, ne sont pas considérés dans ce profil, par opposition à des profils plus élaborés tels que les profils théoriques de Rautian-Sobel'man ou Galatry.



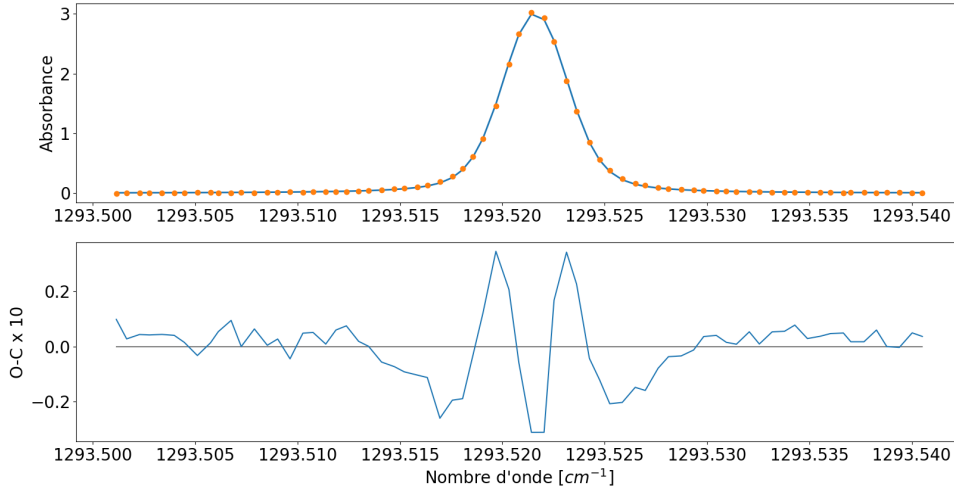


FIGURE 2.1 – Exemple d’ajustement du profil de Voigt sur un profil de raie expérimental. La figure inférieure présente les résidus, soit la différence entre le profil mesuré (O) et le profil théorique ajusté (C), multipliés par 10 pour mieux les visualiser.

## 2.4 Intensité

### 2.4.1 Intensité absolue

L’équation 2.5 relie le coefficient d’absorption au produit entre le profil spectral normalisé et l’intensité. La quantité absorbée de photons dépend de la quantité de gaz traversée par le faisceau de lumière, exprimée en unités de pression, densité ou de masse volumique. Cependant, il est possible de déterminer l’intensité absolue  $S_0$  d’une raie en normalisant l’intensité  $S$  mesurée par la quantité de gaz. En unités de pression ou de densité moléculaire,  $S_0$  est lié à  $S$  par :

$$\begin{aligned}
 S_0 &= \frac{S}{p} \quad [cm^{-2} atm^{-1}] \\
 S_0 &= \frac{S}{\rho} \quad \left[ \frac{cm^{-1}}{molécule \ cm^{-2}} \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.15}$$

La deuxième équation est surtout utilisée dans les bases de données telles que HITRAN [19] et GEISA [20] dans lesquelles les intensités absolues sont exprimées dans ces unités. Cela permet de mettre en évidence le fait que l’intensité peut être comprise comme nombre d’onde par colonne de densité, unité utile dans les domaines d’application atmosphérique.

L’équation 2.5 devient alors :

$$S = S_0 p \Phi \tag{2.16}$$

Connaissant la pression de gaz, il devient possible de mesurer l’intensité absolue d’une raie.

Conventionnellement, les intensités absolues sont mesurées à température ambiante  $T_{ref}$ , c'est-à-dire 296 K. Pour convertir une intensité absolue à une température différente  $S_0(T_{mes})$ , il est nécessaire de considérer les fonctions de partitions internes totales de la molécule  $Q(T)$  [23] qui peuvent être calculées grâce au programme TIPS [23].  $S_0(T_{mes})$  est donné par :

$$S_0(T_{mes}) = S_0(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref}) \exp(-c_2 E''/T_{mes}) [1 - \exp(-c_2 \nu_0/T_{mes})]}{Q(T_{mes}) \exp(-c_2 E''/T_{ref}) [1 - \exp(-c_2 \nu_0/T_{ref})]} \quad (2.17)$$

avec  $E''$  et  $c_2$  qui sont, respectivement, l'énergie de l'état inférieur de la transition et la seconde constante radiative. Le premier dépend des transitions étudiées et le deuxième est égal à 1,4387769  $cmK$ . La valeur de  $E''$  peut être trouvée pour chaque transition dans une base de données spectroscopiques.

L'intensité absolue, en unités de nombre d'onde par densité de colonne  $\left[ \frac{cm^{-1}}{molécule\ cm^{-2}} \right]$ , peut être calculée par la relation suivante [24] :

$$S_{ij} = I_a \frac{A_{ij}}{8\pi c \nu_{ij}^2} \frac{g' e^{-c_2 E''/T} (1 - e^{-c_2 \nu_{ij}/T})}{Q(T)} \quad (2.18)$$

où  $A_{ij}$  [ $s^{-1}$ ] est le coefficient d'Einstein pour une émission spontanée,  $g'$  est le poids statistique du niveau supérieur,  $\nu_{ij}$  est le nombre d'onde du centre de la raie,  $I_a$  est l'abondance isotopique naturelle de la molécule et  $Q(T)$  est la fonction de partition interne totale. Les divers coefficients requièrent tout de même des mesures préalables pour être déterminés. Le chapitre 6 détaillera davantage les données provenant de cette détermination d'intensité.

## 2.4.2 Spin nucléaire

La molécule d'acétylène subit les effets de son spin nucléaire, et sont visibles lorsque l'on s'intéresse aux intensités des raies. L'isotope  $^{12}C_2H_2$  possède deux atomes de carbone dont le spin est nul (boson) et deux atomes d'hydrogène ayant un spin nucléaire de  $\frac{1}{2}$  (fermions). La molécule possède donc un nombre impair de paires (1) de fermions. Elle suit donc la statistique de Fermi. Dans ce cas, le rapport des poids statistiques entre les niveaux symétriques et anti-symétriques vaut :

$$\frac{s}{a} = \frac{I}{I+1} = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{3}{2}} = \frac{1}{3} \quad (2.19)$$

Les niveaux symétriques sont donc trois fois moins peuplés que les niveaux anti-symétriques. Cette distribution est visible sur les spectres enregistrés durant ce travail (section 5.2).

# Chapitre 3

## Dispositif expérimental

### 3.1 Introduction

Les mesures réalisées dans le cadre de ce travail ont été principalement réalisées avec le spectromètre à double peigne de fréquence *IRis-F1*. Des mesures complémentaires, décrites dans la section 4.3, ont également été réalisées avec un spectromètre basé sur des diodes lasers à cascade quantique (QCL). Ce dernier ne sera pas décrit dans le cadre de ce travail, mais le lecteur est invité à se référer au travail de T. Roland [25].

Le spectromètre *IRis-F1* est un spectromètre infrarouge moyen à double peigne de fréquence conçu par *IRsweep*, une spin-off de l'école polytechnique de Zurich (ETH), codéveloppé par le Laboratoire Lasers et Spectroscopies (LLS). Il permet des mesures de haute résolution dans le moyen infrarouge pour des plages spectrales larges de 50 à 100  $cm^{-1}$  dans un temps d'acquisition court ( $< 20$  minutes). La méthode de *step-sweeping*, ainsi que la mesure précise de la longueur d'onde centrale d'émission des lasers et de la fréquence de répétition permettent d'atteindre une résolution en nombre d'onde de l'ordre de  $10^{-4}cm^{-1}$ .

Basé sur le prix Nobel de 2005 [26], IRis-F1 a initialement été conçu pour une haute résolution temporelle [27], permettant d'étudier des phénomènes très rapides ( $\mu s$ ) en phase liquide ou solide. C'est le seul spectromètre à double peigne de fréquence émettant dans l'infrarouge moyen. En effet, si cette région spectrale est très intéressante de par le grand nombre de vibrations moléculaires présentes, l'infrarouge moyen s'avère être un énorme défi technologique tant pour les sources à la base du peigne que pour les détecteurs. IRis-F1 a parfaitement relevé ce défi et est utilisé dans de nombreuses applications (par exemple, [28]). Récemment IRsweep s'est lancé un nouveau défi, celui de la haute résolution spectrale nécessaire à l'étude de la phase gazeuse. La version *step-sweep*, co-développée par IRsweep et le Laboratoire Lasers et Spectroscopies, permet d'atteindre cette haute résolution spectrale tout en ayant une excellente calibration relative en fréquence des spectres. Le spectromètre IRis-F1 du LLS [29] est le premier au monde dans cette nouvelle version. Actuellement, il est toujours unique en Belgique. Dès lors, la méthodologie d'acquisition des données est encore actuellement en train d'être peaufinée [30]. Les sections suivantes décrivent le principe de fonctionnement du spectromètre, la cellule d'absorption contenant le gaz ainsi que la méthode d'acquisition.

## 3.2 IRis-F1

Le spectromètre à double peigne de fréquence IRis-F1 en mode *step-sweep* est caractérisé par une haute résolution spectrale et un temps d’acquisition court tout en permettant d’effectuer des mesures sur une grande plage de fréquence. Son temps d’acquisition est un avantage par rapport aux spectromètres à transformée de Fourier et sa large gamme de mesure lui confère de sérieux atouts sur les spectromètres lasers.

Le spectromètre à double peigne de fréquence, dont le schéma est donné à la figure 3.1, est basé sur le principe de l’hétérodyne [29]. Deux sources de peignes de fréquence, un oscillateur local et un peigne d’échantillonnage, émettent chacune un spectre de multiples fréquences, étroites et régulièrement espacées. Les deux peignes sont identiques et cohérents au détail près que l’espacement en fréquence entre les “dents” des peignes sont différents. Les dents de l’oscillateur local sont espacées d’une fréquence  $f_{rep,LO}$  et celles du peigne d’échantillonnage d’une fréquence  $f_{rep,S}$ . Ainsi,

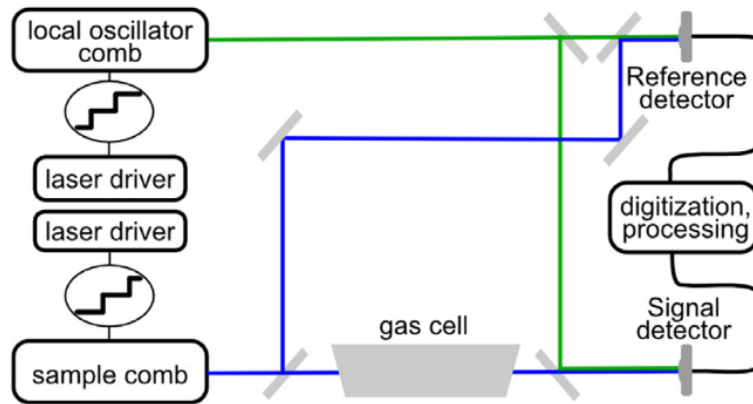


FIGURE 3.1 – Schéma simplifié du spectromètre à double peigne de fréquence IRis-F1 [29].

lors de la recombinaison des deux peignes de fréquence, des battements de fréquences égales à la différence entre chacune des dents des deux peignes seront produits. Puisque l’espacement entre les dents des deux peignes sont différents, les battements résultant seront tous produits à des fréquences légèrement différentes. Plus la différence de fréquence croît, c’est-à-dire que les dents sont des modes d’émission plus élevés, plus la fréquence du battement sera importante. Le signal multi-hétérodyne résultant de l’ensemble de ces battements présente donc des dents espacées de  $\Delta f_{rep} = f_{rep,LO} - f_{rep,S}$ . La figure 3.2 montre les spectres des peignes de l’oscillateur local et d’échantillonnage ainsi que le signal multi-hétérodyne produit. Des diodes laser à cascade quantique (QCL) sont responsables de l’émission des deux peignes de fréquence. Dans ce travail, leur fréquence d’émission est centrée autour de  $1308\text{ cm}^{-1}$ , résultant en une envergure de  $50\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences de répétition de l’oscillateur local et du peigne d’échantillonnage sont  $9,891\text{ GHz}$  ( $0,3299\text{ cm}^{-1}$ ) et  $9,894\text{ GHz}$ , respectivement. Il est à noter que peu de sources laser QCL peuvent actuellement émettre à une telle fréquence dans l’infrarouge moyen. Seul le peigne d’échantillonnage traverse l’échantillon gazeux, avant que les deux signaux n’atteignent un détecteur *HgCdTe* ayant une bande passante de  $1\text{ GHz}$ . Le signal brut est traité pour obtenir la phase et l’amplitude de chacune des

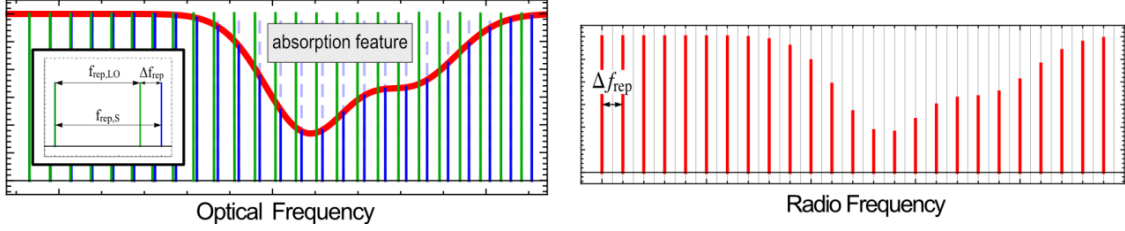


FIGURE 3.2 – A gauche : spectres des peignes de fréquence de l’oscillateur local (vert) et d’échantillonnage (bleu). L’encadré illustre les fréquences de répétition respectives résultant en la différence  $\Delta f_{rep}$  dans le signal multi-hétérodyne produit dans la figure de droite. Les intensités plus faibles proviennent de l’absorption par l’échantillon de certains pics du peigne d’échantillonnage. Seul le peigne d’échantillonnage traverse l’échantillon, l’absorbance observée est donc divisée de moitié [29].

dents du signal du peigne d’échantillonnage. Les deux peignes n’ayant pas leurs modes verrouillés entre eux, de légères fluctuations sont présentes et doivent être atténuées. Cela est réalisé par un détecteur de référence, mesurant les deux peignes sans traverser l’échantillon.

### 3.2.1 Mode de *step-sweeping*

La fréquence de répétition  $f_{rep}$  des peignes de fréquence est certes très élevée, mais tout de même insuffisante que pour permettre des mesures de haute résolution. C’est pourquoi la méthode de *step-sweeping* est utilisée. En effet, en ajustant une à une la fréquence d’émission de chacun des deux peignes, il devient possible d’atteindre une résolution proche de  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Un autre avantage conséquent du fonctionnement de ce spectromètre est qu’il a été prouvé que la fonction d’appareil est négligeable [29].

En appliquant un courant électrique supplémentaire aux QCL, la fréquence d’émission change. Suivant le schéma de la figure 3.3, un ajustement très fin du signal multi-hétérodyne est produit.

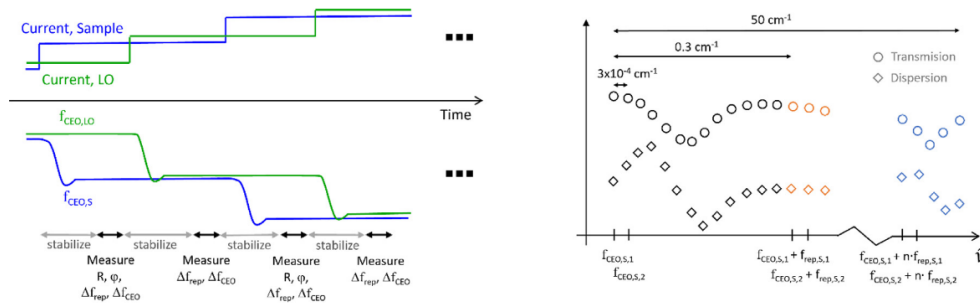


FIGURE 3.3 – Illustration de la méthode de *step-sweeping*. A gauche : balayage en fréquence des peignes de fréquence par application d’un courant. A droite : schéma de spectres de transmission et dispersion. [29]

En ajustant la fréquence d'émission d'un peigne puis de l'autre, il est possible de connaître précisément cet ajustement. En effet, puisque l'autre peigne reste fixe, il peut être utilisé comme référence. Ainsi, en observant le signal multi-hétérodyne, il est possible de précisément calculer le décalage en fréquence effectué lors d'un pas.

Les dents des peignes sont espacées régulièrement autour d'une fréquence centrale :

$$\begin{aligned} f_{i,LO} &= f_{CEO,LO} + i \cdot f_{rep,LO} \\ f_{j,S} &= f_{CEO,S} + j \cdot f_{rep,S} \end{aligned} \quad (3.1)$$

où  $f_{CEO}$  sont les fréquences centrales d'émission des peignes, et les indices  $i$  et  $j$  représentent le nombre de dents de chaque peigne (compris entre -90 et 90). Il est possible de décrire le signal multi-hétérodyne de la même manière :

$$f_{j,het} = \Delta f_{CEO} + j \cdot \Delta f_{rep} \quad (3.2)$$

où  $\Delta f_{CEO} = f_{CEO,S} - f_{CEO,LO}$  est la fréquence centrale du signal multi-hétérodyne, et où  $\Delta f_{rep} = f_{rep,S} - f_{rep,LO}$  est toujours la différence de fréquence de répétition des deux peignes. Une mesure de la phase et de l'amplitude du signal est donc réalisée par un détecteur de référence. Un pas en courant électrique appliqué à la QCL entraîne un décalage de  $f_{rep,S}$  et  $f_{CEO,S}$ , et donc de  $\Delta f_{CEO}$  et  $\Delta f_{rep}$ .

Après stabilisation du signal et mesure de  $\Delta f_{CEO}$  et  $\Delta f_{rep}$ , le peigne suivant est accordé. Ainsi, le signal multi-hétérodyne retrouve des valeurs très proches de  $\Delta f_{CEO}$  et  $\Delta f_{rep}$  initiales. En répétant ce processus d'incrémentatation d'un peigne de fréquence puis de l'autre, l'écart entre les dents reste pratiquement constant, ce qui permet de mesurer avec précision le long de l'axe des nombres d'onde.

### 3.3 Cellule d'absorption

La cellule d'absorption est un volume cylindrique contenant le gaz d'analyse. Le faisceau laser passe au travers de celle-ci grâce à des fenêtres de part et d'autre. Dans ce travail, l'objectif principal est de déterminer avec précision l'auto-élargissement de l'acétylène. Pour cela, il est nécessaire de travailler dans des conditions expérimentales favorisant l'élargissement collisionnel. Une pression importante est donc nécessaire, puisque l'élargissement collisionnel, et donc l'auto-élargissement, dépend directement de la pression de gaz.

Dans ce cadre, une cellule de petite taille a été fabriquée. En effet, l'équation 2.3 montre que plus le chemin optique est long, plus l'absorption est grande. En conséquence, l'absorption tend rapidement vers 100 % et la transmittance vers 0 %. Physiquement, les raies vont alors saturer, ce qui va limiter la précision de la mesure. Une cellule d'absorption avec un parcours optique plus faible permet donc de limiter la hauteur des raies (et éviter la saturation) tout en permettant l'utilisation de pression plus élevées.

La cellule d'absorption utilisée dans ce travail a donc été fabriquée avec un parcours optique d'environ 1,5 cm. Elle est faite d'inox et a deux fenêtres en KBr, épaisses de 1 mm, pour que le laser la traverse. La section 4.1 décrit en détail la mesure exacte de longueur de la cellule d'absorption.

Les pressions de gaz ont été mesurées au moyen de jauges MKS Baratron (jauges de types capacitives). Ce type de jauge présente l'avantage de mesurer la pression absolue et de ne pas dépendre du type de gaz mesuré. Le Laboratoire Lasers et Spectroscopies dispose de plusieurs jauges opérant dans les domaines de 0-1, 0-100 et 0-1000 *mbar* avec une précision de 0,05 %. L'acétylène utilisé dans ce travail est fourni par la société *Air Liquide* dont la pureté est renseignée comme égale à 99,6 %.

### 3.4 Acquisition de données

Afin de mesurer avec la plus grande précision les paramètres spectroscopiques de l'acétylène lors de ce travail, la méthodologie expérimentale utilisée durant le projet de recherche [30] a été améliorée.

En effet, des difficultés avaient été observées dans la séquence d'enregistrement des données. Pour obtenir un spectre en transmittance, deux enregistrements sont nécessaires : un spectre acquis sans gaz dans la cellule d'absorption ( $I_0$  de l'eq. 2.1) - appelé background, et un spectre enregistré pour le mélange gazeux ( $I_t$  de l'eq. 2.1). Précédemment, un background était enregistré et utilisé pour tous les spectres suivants de la journée de mesures. Il en résultait que le temps écoulé entre le background et les derniers spectres enregistrés était trop long, et que la légère dérive des peignes de fréquence, ainsi que les faibles variations de température et d'humidité, réduisaient la qualité des données expérimentales.

Pour palier à cette difficulté, la méthodologie expérimentale a été améliorée. Ainsi, pour chaque mesure de spectre à une pression donnée, un background est mesuré auparavant. De cette manière, le temps écoulé entre le background et le spectre mesuré est court, conservant des conditions de température et d'humidité très proches.

En plus de cette amélioration au niveau de l'acquisition des spectres, une nouvelle méthode de calibration de l'axe en nombres d'onde a été mise au point. Lorsque les peignes de fréquences sont accordés suivant l'incrémentaire décrite dans la section précédente, ces derniers ne sont pas parfaitement réguliers. Ainsi, de légères variations de  $\Delta f_{CEO}$  et  $\Delta f_{rep}$  vont se produire, ce qui compromet la calibration en nombre d'onde. Cependant, en réalisant un *pickle*, c'est-à-dire qu'un nombre important de backgrounds est acquis (environ 80), les légères variations de  $\Delta f_{CEO}$  et  $\Delta f_{rep}$  vont être amorties et la calibration en nombre d'onde sera par conséquent beaucoup plus stable et précise.

Ces améliorations considérables dans la méthodologie permettent une meilleure certitude quand à la qualité des mesures. Ainsi, les résultats présentés dans les chapitres suivants ont été acquis selon cette nouvelle méthode. Les mesures du projet de recherche [30] précédent ne seront donc pas discutées et comparées.

# Chapitre 4

## Mesures

Ce chapitre rapporte les différentes mesures effectuées au cours de ce travail. Dans un premier temps, la longueur de la cellule a été déterminée. Ensuite, les paramètres spectroscopiques de l'acétylène à proprement parler ont été mesurés. La méthodologie expérimentale ainsi que les codes utilisés pour le traitement de données sont décrits en détail. Enfin, des mesures supplémentaires avec un autre instrument ont été réalisées dans le but de confirmer celles effectuées avec IRis-F1 et sont donc décrites en fin de ce chapitre.

### 4.1 Longueur de cellule

L'équation 2.3 indique que l'absorption dépend tout autant de la longueur de chemin optique que de la pression. Pour cette raison, une mesure précise du chemin optique (appelé longueur de cellule par abus de langage) est cruciale.

Le chemin optique peut en réalité légèrement différer de la longueur de la cellule. En effet, le faisceau laser peut traverser la cellule avec un angle par rapport à la normale, allongeant le chemin optique. Une mesure précise de la longueur de cellule via des mesures spectroscopiques est donc préférée à celle réalisée avec un simple pied à coulisse, par exemple.

À partir de la définition de l'absorbance et de l'équation. 2.15, on peut réécrire :

$$\alpha(\nu) = k(\nu)L = S_0\rho\Phi(\nu)L \quad (4.1)$$

L'absorbance dépend du nombre d'onde considéré. Pour une raie entière, il est nécessaire d'intégrer sur le domaine fréquentiel. On obtient alors :

$$\alpha = S_0\rho L = SL \quad (4.2)$$

où  $L$  est la longueur de parcours optique ( $cm$ );  $\rho$  la densité moléculaire ( $molécule/cm^{-3}$ ) et  $S_0$  l'intensité absolue de la raie pour la température de mesure ( $cm^{-1}/molécule.cm^{-2}$ ).

En déterminant expérimentalement la valeur de l'intégrale sur une plage de nombre d'onde ( $\alpha$ ), il est possible de déterminer la longueur du parcours optique sur base de la valeur de l'intensité absolue de la raie  $S_0$  qui est tabulée dans des bases de données spectroscopiques internationales.



À partir de l'équation 4.2, il est possible de relier l'intensité mesurée  $S_{mes}$  au paramètre spectroscopique qu'est l'intensité absolue  $S_0$  par :

$$S_0(T_{mes}) = \frac{S_{mes}(T_{mes})}{\rho \cdot L} \quad (4.3)$$

La longueur de cellule est donc déduite via :

$$L_{cell} = \frac{1}{\rho} \frac{S_{mes}(T_{ref})}{S_0(T_{ref})} \quad (4.4)$$

où les indices “*ref*” font référence au fait que l'intensité  $S(T_{mes})$  et l'intensité absolue  $S_0(T_{mes})$  mesurées sont converties vers la température de référence via l'équation 2.17.

La densité moléculaire de gaz dans la cellule est déterminée à partir de la pression mesurée au moyen de la loi des gaz parfaits :  $PV = nRT$ , où  $P$  est la pression du gaz,  $V$  est le volume,  $n$  est le nombre de moles de gaz,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température.

La détermination de la longueur de cellule se fait donc au travers de l'intégrale de l'absorbance mesurée. Ces mesures demandent des précautions particulières. En effet, la pression de gaz doit être choisie judicieusement. Si la pression est trop faible, l'absorption sera faible et la précision de la mesure sera diminuée. Tandis qu'une pression trop élevée mènera à un élargissement important de la raie, ce qui peut entraîner un recouvrement entre raies voisines. Pour pouvoir travailler à faible pression, des raies intenses sont donc choisies. De plus, les intensités absolues de ces raies doivent être connues dans la littérature avec précision. Dans la région spectrale d'IRis-F1 autour de  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , le méthane présente des raies dont les caractéristiques sont conformes aux besoins. Le spectre de méthane de la figure 4.1 montre plusieurs raies intenses et suffisamment espacées. La

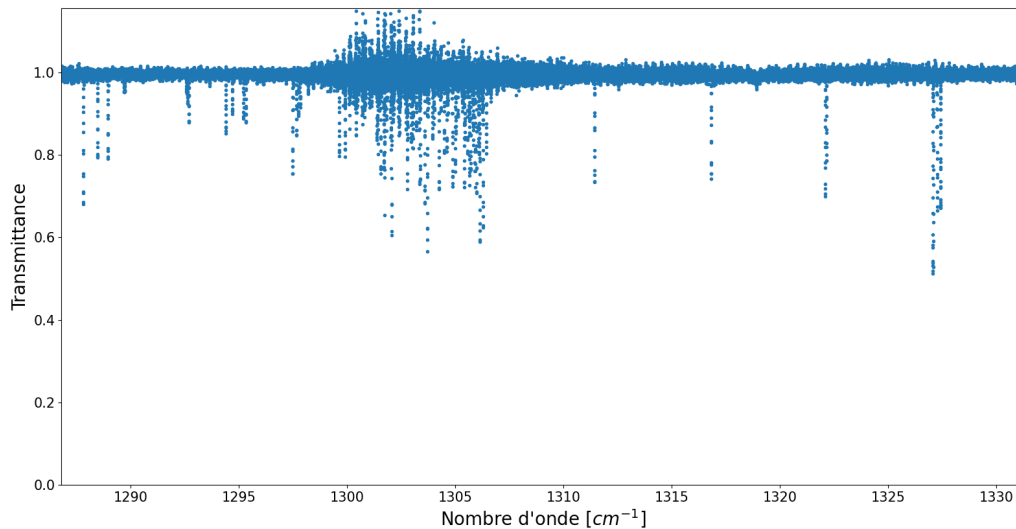


FIGURE 4.1 – Spectre du méthane pour une pression de 0,96138 *mbar*.

zone bruitée autour de  $1308\text{ cm}^{-1}$  est intrinsèque au spectromètre, et rend impossible l'utilisation des raies dans cette région. Trois spectres, à trois pressions de 0,9614, 5,026 et 10,02 *mbar* ont été enregistrés. De ces spectres, 7 raies présentant des caractéristiques idéales d'intensité et d'isolation par rapport à leurs voisines ont été retenues pour calculer la longueur de la cellule via l'équation 4.4.

Le tableau 4.1 donne les longueurs de cellule déterminées pour les trois pressions, ainsi que la moyenne cumulative des mesures aux trois pressions.

<b>Moyennes individuelles et cumulative de longueur de cellule</b>		
Pressions	Moyennes (cm)	Écart-types (cm)
10,02 mbar	1,39	0,02
5,026 mbar	1,40	0,02
0,9614 mbar	1,40	0,03
3 pressions	1,39	0,02

TABLE 4.1 – Moyennes et écarts-types de la longueur de cellule déterminées en sélectionnant les raies suffisamment intenses et isolées. Les trois premières lignes correspondent aux mesures de longueur de cellule à chacune de ces pressions. La dernière ligne est la moyenne de ces trois pressions.

Les résultats aux trois pressions sont pratiquement identiques, confirmant le fait que les raies observées ont des conditions idéales de mesure. Grâce à ces mesures, la cellule d'absorption a été caractérisée comme ayant une longueur de chemin optique de 1,39 cm ( $\pm 1,4\%$ ). Cette longueur est donc utilisée comme référence pour les mesures d'intensité absolue de raies d'acétylène dans la section suivante.

## 4.2 Mesures des paramètres spectraux de l'acétylène

Cette section décrit les mesures réalisées sur la molécule d'acétylène. Plusieurs spectres, à des pressions différentes, ont été acquis dans le but de déterminer le coefficient d'auto-élargissement ainsi que l'intensité absolue des raies observées dans cette région spectrale.

### 4.2.1 Acquisition de spectres

Chaque spectre (en transmittance) utilisé dans le cadre de cette étude est obtenu par deux enregistrements successifs avec IRis-F1. Un premier est enregistré lorsqu'il n'y a aucun gaz dans la cellule (background) et le deuxième l'est lorsque la cellule est remplie avec la pression de gaz actif choisie. Dans la procédure expérimentale, une attention particulière a été portée pour réduire au maximum le temps entre les deux enregistrements qui composent un spectre. Ceci permet d'éviter autant que possible ces légères variations d'intensité des peignes de fréquence au cours de la journée. Toutefois, un délai entre les deux mesures est nécessaire afin de permettre au gaz injecté d'atteindre son équilibre. Ce temps est variable en fonction de la pression souhaitée.

Dans ce travail, 11 spectres ont été enregistrés. Une première partie a consisté en la mesure des raies de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ . Cette bande froide présente en effet des raies dont l'intensité est assez importante, de l'ordre de  $10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$  (ou de l'ordre de  $1 \text{ cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$ ). En effet, ces transitions ont lieu entre le niveau vibrationnel fondamental et un niveau vibrationnel excité. A température ambiante, mesurée à 295 K ( $\pm 1 \text{ K}$ ) pour l'ensemble des enregistrements, ces transitions sont donc très probables, d'où les raies intenses observables à la figure 4.2. Un total de 16 raies de cette bande ont été étudiées.

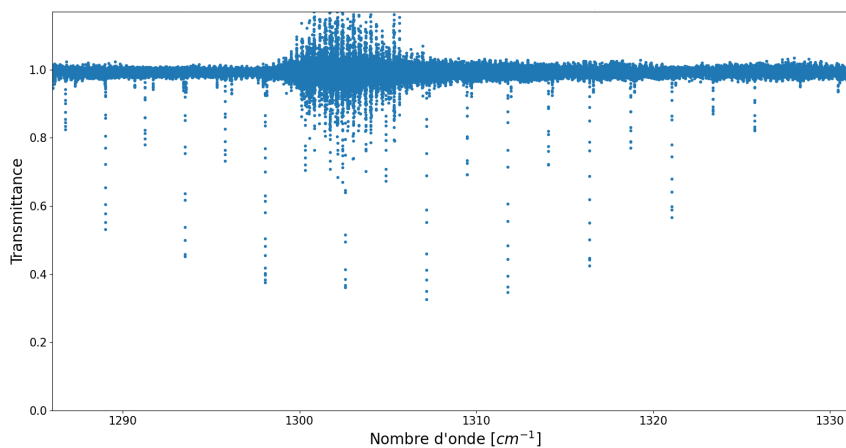


FIGURE 4.2 – Spectre de l'acétylène à une pression de 1 *mbar*. Les raies intenses correspondent à la branche P de la bande vibrationnelle  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ .

En plus des raies intenses visibles sur la figure 4.2, des raies supplémentaires, provenant de bandes chaudes, ont été mesurées. En effet, dans cette même région spectrale, des raies beaucoup moins

intenses (de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ ) sont présentes. Ces raies d'absorption proviennent de deux bandes différentes : d'une part, les transitions de  $\nu_4^1$  vers  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1}$ , et de  $\nu_5^1$  vers  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0$ . 16 raies ont été mesurées pour la première de ces bandes, tandis que 11 raies ont été mesurées pour la seconde. La figure 4.3 montre, à l'extrême gauche, une raie de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  ainsi que deux raies moins intenses de la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$ . L'attribution des nombres quantiques de vibration et rotation provient de la base de données spectroscopiques HITRAN [19].

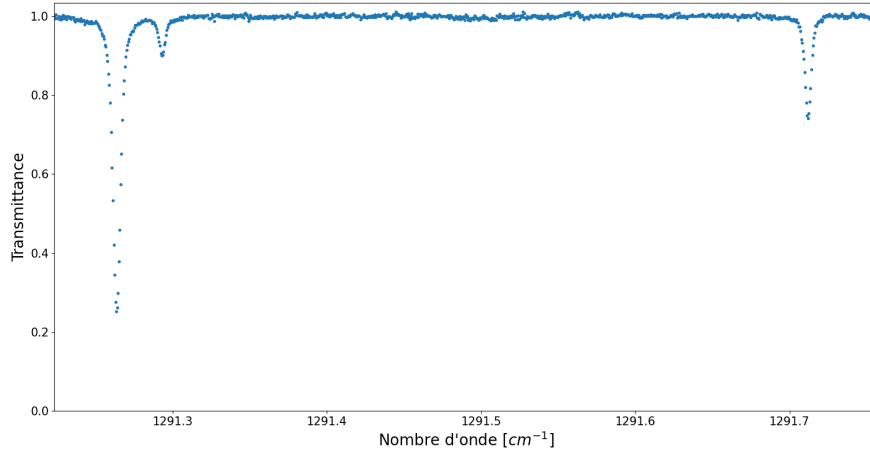


FIGURE 4.3 – Agrandissement du spectre de l'acétylène autour de  $1291,5 \text{ cm}^{-1}$ . La raie de gauche intense fait partie de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ , alors que la raie à l'extrême droite fait partie de la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$ . La raie juste à la droite de la raie intense appartient encore à une autre bande de vibration.

Pour toutes les raies étudiées, que ce soit dans la bande vibrationnelle  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ ,  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  ou  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$ , le profil théorique de Voigt a été ajusté sur le profil expérimental de raies et cela pour chaque pression considérée. Ces ajustements ont permis la détermination de l'intensité absolue et de la largeur de raie. Le tableau 4.2 résume le nombre de raies mesurées à chaque pression pour chacune des bandes de vibration.

Bande de vibration	Pressions (mbar)									
	0,5078	1,001	1,997	5,002	10,05	14,94	20,11	25,18	59,5	100,3
$\nu_4 + \nu_5$	9	12	11	11	10	4	16	16	16	15
$2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$	0	0	0	0	13	11	12	13	14	8
$\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$	0	0	0	0	10	6	11	13	9	5
Total	9	12	11	11	33	21	39	42	39	28

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif du nombre de raies mesurées, avec leur appartenance à leur bande vibrationnelle respective, pour chaque spectre enregistré à une pression particulière.

Le choix des pressions auxquelles chaque raie a été mesurée n'est pas anodin. Une large gamme de pressions, comprises entre 0,5 mbar et 100 mbar, permet d'étudier un grand nombre de raies

(même peu intenses) dans les meilleures conditions expérimentales possibles. La plage de pressions utilisées permet en outre la détermination du coefficient d’auto-élargissement collisionnel. Il est à noter que pour chaque raie et chaque pression, le choix ou non de déterminer les paramètres de raie doit être fait manuellement. Selon les conditions de pression, une raie peut être trop peu ou trop intense. La proximité avec des raies voisines peut également compromettre la mesure précise de ces paramètres. Ce dernier point est discuté en détail dans la section suivante.

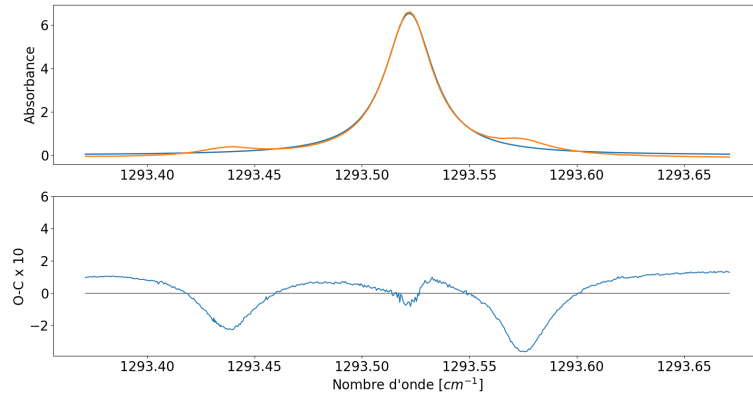
## 4.2.2 Traitement de données

Pour chaque pression considérée, un spectre en transmittance a été construit au moyen d’un spectre enregistré pour une pression d’acétylène et du background correspondant. Pour chaque raie étudiable (tableau A.1 en annexe), le profil théorique de Voigt a été ajusté sur le profil expérimental. Pour ce faire, un code Python a spécialement été conçu sur base de travaux effectués durant le projet de recherche [30]. Ce dernier a été amélioré afin de prendre en compte la contribution des raies voisines. En effet, le régime de pression utilisé a pour conséquence un élargissement des raies important. Dans la section 2.2.3, il a été montré que le profil spectral causé par les collisions entre molécules est de type lorentzien. Celui-ci présente des ailes très larges qui peuvent se superposer à celles de raies suffisamment proches.

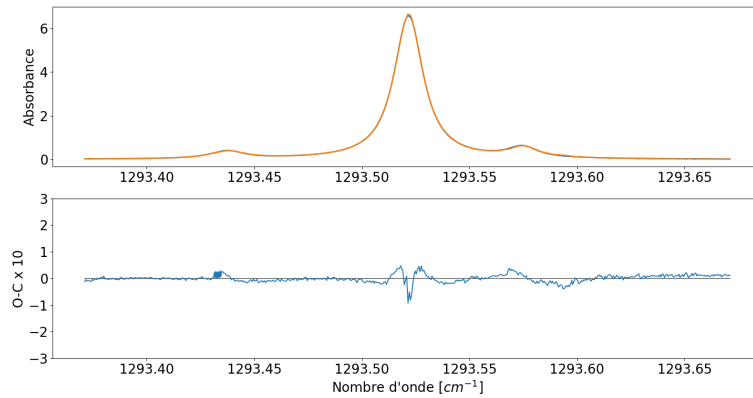
Afin de prendre en compte la contribution des raies voisines issues d’autres bandes de vibration, le programme calcule leurs contributions en utilisant le profil de Voigt et les données spectroscopiques de HITRAN [19] (position centrale, intensité absolue de raie, auto-élargissement collisionnel et niveau d’énergie inférieur). La figure 4.4 montre un exemple d’ajustement du profil de Voigt sur le profil expérimental pour la raie P(15) de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  de l’acétylène lorsque la contribution des raies voisines est prise (ou non) en compte. Notons que pour certaines de ces raies voisines, les données de la base de données HITRAN ne sont pas suffisamment précises. Ainsi, il arrive que les paramètres d’élargissement ou d’intensité ne correspondent pas à la réalité observée sur le spectre. Dès lors, l’ajustement du profil théorique sur la raie étudiée est faussé par les mauvaises données des raies voisines. C’est également pour cette raison qu’une sélection arbitraire des raies et pressions a été réalisée, visible dans le tableau A.1 en annexe.

Pour chaque pression considérée et chaque raie étudiée, le programme d’ajustement de profil expérimental détermine l’intensité  $S$  (en  $cm^{-2}$ ) et la demi-largeur à mi-hauteur collisionnelle  $\Gamma_C$  (en  $cm^{-1}$ ). Le coefficient d’auto-élargissement collisionnel  $\gamma_0^{self}$  (eq. 2.13) est déterminé par la pente de la droite de régression linéaire de  $\Gamma_C$  en fonction de la pression. Un exemple de régression linéaire est présenté à la figure 4.5 pour la raie P(14) de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  de l’acétylène. Les incertitudes expérimentales sont déterminées comme étant 2 fois l’écart-type de la régression linéaire auquel on ajoute 2 % du paramètre d’auto-élargissement collisionnel lui-même. Ce pourcentage supplémentaire permet de prendre en compte les principales sources d’erreurs expérimentales non chiffrables : incertitude de la ligne de base, légère dérive des peignes de fréquence, etc. De plus, il faut s’assurer que la température est la même pour toutes les mesures. Sinon, il est possible d’utiliser la loi empirique en puissance pour retrouver  $\gamma_0^{self}$  à une température  $T$  :

$$\frac{\gamma_0^{self}(T)}{\gamma_0^{self}(T_{ref})} = \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{-n} \quad (4.5)$$



(a)



(b)

FIGURE 4.4 – Ajustement de profil (bleu) sur les données expérimentales (orange) de la raie P(15) de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ . Les figures du dessous présentent les résidus, pris comme la différence entre le profil mesuré (O) et le profil théorique ajusté (C). Ils sont multipliés par 10 afin de mieux les visualiser. (a) L'ajustement de profil ne peut se faire correctement sur la raie centrale étudiée à cause des raies voisines la recouvrant partiellement. (b) Les raies voisines sont considérées lors de l'ajustement du profil théorique, réduisant les résidus.

où  $n$  est un paramètre déterminé expérimentalement. Dès lors que  $T$  diffère trop de  $T_{ref}$ , cette loi n'est plus valable. Il est alors nécessaire de se référer à la loi de Gamache-Vispoel, est basée sur les processus physiques qui ont lieu lors de collisions.

Les intensités absolues des raies ont, quant à elles, été déterminées pour chaque raie étudiée en effectuant la moyenne des intensités ajustées par unité de pression. La valeur obtenue est ensuite convertie en  $cm^{-1}/moléculecm^{-2}$ . Les incertitudes expérimentales sont déterminées comme étant

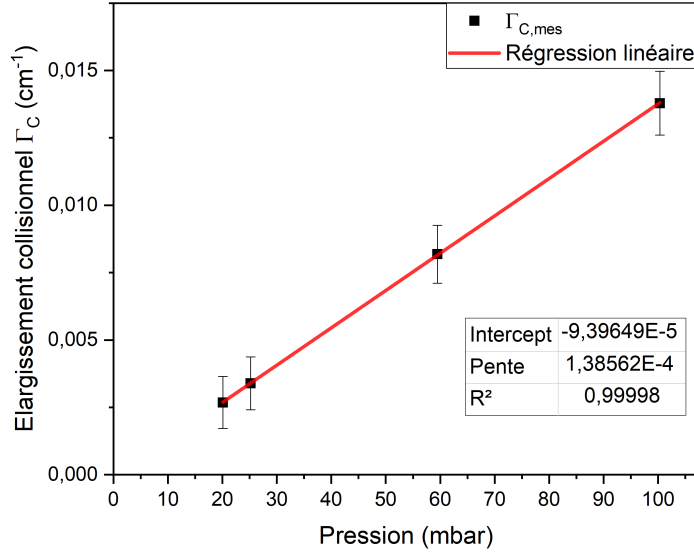


FIGURE 4.5 – Régression linéaire des largeurs collisionnelles mesurées de la raie P(14) de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ . La pente de cette droite correspond au coefficient d’auto-élargissement  $\gamma_0^{self}$ .

2 fois l’écart-type par rapport à la moyenne plus 2 % de la valeur de l’intensité absolue pour des raisons identiques au coefficient d’auto-élargissement. Un exemple est présenté à la figure 4.6 pour la raie P(13)f de la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  de l’acétylène à 295 K.

La mesure des paramètres spectroscopiques de raies demande d’ajuster un profil théorique sur les données expérimentales. Dans ce travail, c’est le profil de Voigt qui a été choisi, puisqu’il est adapté à ce régime de pression et est relativement simple à mettre en place.

D’autre part, il est nécessaire de prendre en compte du ratio isotopique lors de la mesure des intensités absolues de raies. En pratique, les mesures en laboratoire utilisent un gaz de haute pureté (>99%) mais présentant une abondance isotopique naturelle. Ainsi, dans le cas de l’acétylène, l’isotope principal  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  a une abondance de 97,7599 %.

Les raies mesurées dans ce travail proviennent de cet isotope principal. Dès lors, l’intensité absolue, intrinsèque à la transition considérée, doit être mesurée en pondérant la concentration de gaz par l’abondance naturelle en l’isotope principal. Il suffit de multiplier la pression de gaz mesurée dans la cellule d’absorption par cette abondance isotopique, en plus de la pureté du gaz.

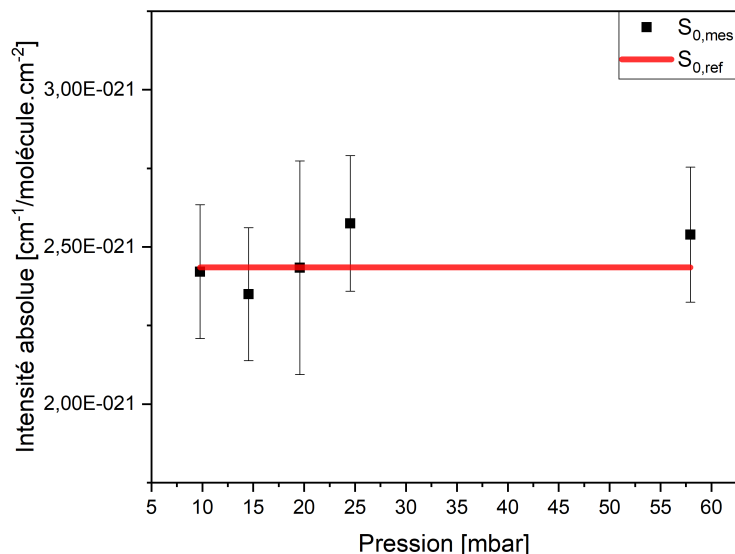


FIGURE 4.6 – Intensités absolues mesurées de la raie P(13)f de la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  pour 5 pressions différentes, et comparées à la valeur de référence [19].

### 4.3 Mesures supplémentaires

Cette étude étant la première du genre à être effectuée avec le spectromètre à double peigne de fréquence IRis-F1, des mesures additionnelles avec un spectromètre utilisant des diodes laser à cascade quantique (QCL) ont été réalisées à des fins de comparaison. Seules ses caractéristiques principales sont présentées, mais une description plus complète peut être trouvée dans le mémoire de T. Roland [25]. Ce spectromètre QCL a une résolution légèrement supérieure à IRis-F1 pouvant atteindre  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, sa plage spectrale utile est bien plus faible (1 à  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). Il a une haute sensibilité, ce qui en fait un instrument de choix à des fins de comparaison.

Le domaine d'émission de la diode à cascade quantique limite le nombre de raies étudiables. Seules 3 raies du méthane ont ainsi été mesurées. Les résultats correspondent exactement à ceux de IRis-F1 : la longueur de cellule mesurée via les paramètres spectroscopiques de ces trois raies a également été déterminée comme égale à 1,39 cm ( $\pm 0,2 \text{ cm}$ ).

De plus, une raie de l'acétylène a pu être mesurée dans la région spectrale couverte par la diode laser. Les résultats de cette mesure sont discutés brièvement dans le chapitre suivant.



# Chapitre 5

## Analyse des résultats

Dans ce chapitre, les résultats sont présentés et discutés. 43 raies ont été mesurées : 16 appartiennent à la bande vibrationnelle fondamentale  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ , 16 autres appartiennent à la bande chaude  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$ , tandis que 11 raies appartiennent à la bande chaude  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$ .

Une première section est dédiée aux différents effets que les conditions expérimentales, à savoir la pression et la longueur de cellule, peuvent avoir sur le profil de raie, principalement l'intensité et la largeur. Par la suite, nous discutons des résultats d'intensité absolue et de coefficient d'auto-élargissement obtenus pour chacune des bandes vibrationnelles étudiées.

Avant cela, il est important de noter que les raies issues des bandes chaudes sont intrinsèquement plus difficiles à mesurer. De par leur faible intensité, une pression plus importante est nécessaire pour augmenter l'absorption. Cependant, le but principal de ce travail est de mesurer les coefficients d'auto-élargissement grâce à une cellule d'absorption de petite taille. Dès lors, les raies des bandes chaudes ne sont pas dans des conditions idéales pour que leur intensité absolue soit mesurée avec précision. Les sections suivantes présentent tout de même une analyse de ces résultats malgré une incertitude expérimentale assez importante.

### 5.1 Effets des conditions expérimentales

Le choix des conditions expérimentales (pression d'acétylène, longueur de cellule d'absorption) est crucial pour une mesure précise des paramètres spectroscopiques. L'absorption étant directement proportionnelle au produit  $p \times L$  (eq. 2.3), il convient de les choisir de manière adéquate afin d'étudier des raies ayant une absorption (et donc hauteur) idéale, c'est-à-dire en évitant la saturation mais suffisamment supérieure au bruit. La figure 5.1 illustre un exemple de raie dans les bonnes conditions expérimentales (gris), de hauteur insuffisante entraînant une perte de sensibilité (bleu) et une raie saturée ne permettant pas une étude correcte (orange).

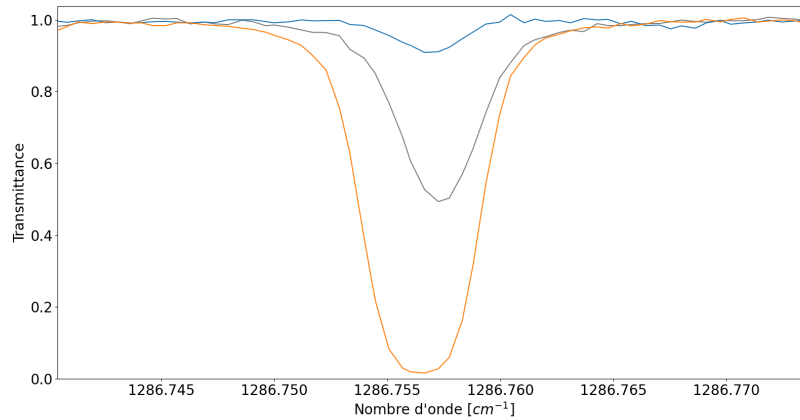


FIGURE 5.1 – Raie P(18) de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  dans des conditions expérimentales différentes : en bleu  $L = 1,39 \text{ cm}$  et  $p = 0,5078 \text{ mbar}$ , en gris  $L = 1,39 \text{ cm}$  et  $p = 5,0018 \text{ mbar}$  et en orange  $L = 16,7 \text{ cm}$  et  $p = 2,0075 \text{ mbar}$ .

Les conditions expérimentales doivent également être adaptées au paramètre spectroscopique étudié. Ainsi, pour mesurer l’auto-élargissement collisionnel, il convient d’utiliser des pressions de gaz suffisantes pour que les effets des collisions soient dominants par rapport à l’effet Doppler. C’est dans ce but que la petite cellule de  $1,39 \text{ cm}$  a été développée. En effet, celle-ci permet d’introduire une quantité de gaz plus importante sans saturer les raies (en comparaison à la cellule de  $16,7 \text{ cm}$ , voir figure 5.1). Il apparaît clairement que la raie d’absorption serait complètement saturée si une pression de  $5 \text{ mbar}$  avait été utilisée dans la cellule de  $16,7 \text{ cm}$ , rendant celle-ci non étudiable.

Il sera remarqué qu’une longueur de cellule importante est dès lors idéale pour la mesure de position et d’intensité de raie. Le faible effet des collisions permet d’éviter le recouvrement entre raies voisines ainsi que le déplacement collisionnel du centre de la raie.

## 5.2 Bande $\nu_4^0 + \nu_5^0$

La bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  est une bande vibrationnelle assez intense ( $2,597 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$  [31]), puisque les transitions se font avec le niveau fondamental de la molécule. A température ambiante, les transitions ayant le niveau fondamental comme niveau inférieur sont en effet les plus probables. Le tableau 5.1 donne les résultats des mesures d’intensité absolue et du coefficient d’auto-élargissement des raies appartenant à cette bande qui ont pu être mesurées. Les raies entre P(13) et P(9) n’ont pas pu être mesurées à cause de la zone bruitée du spectromètre (figure 4.1).

Raie	$\nu_0$ [19] [ $cm^{-1}$ ]	$S_0$ [ $10^{-20} \frac{cm^{-1}}{molécule.cm^{-2}}$ ]	$\gamma_0^{self}$ [ $10^{-3} cm^{-1} atm^{-1}$ ]
P(17)	1289,008551	6,80 ± 0,20	129,6 ± 10,5
P(16)	1291,263236	2,55 ± 0,07	136,0 ± 8,58
P(15)	1293,521104	8,57 ± 0,21	137,5 ± 11,3
P(14)	1295,782729	3,19 ± 0,09	140,3 ± 10,2
P(13)	1298,048655	10,9 ± 0,76	138,9 ± 10,6
P(9)	1307,176496	12,0 ± 0,35	152,3 ± 14,3
P(8)	1309,459238	3,94 ± 0,12	154,0 ± 11,3
P(7)	1311,760274	11,3 ± 0,29	155,3 ± 10,3
P(6)	1314,06833	3,50 ± 0,11	161,2 ± 10,6
P(5)	1316,383626	9,37 ± 0,27	166,1 ± 11,0
P(4)	1318,706339	2,76 ± 0,14	188,9 ± 13,0
P(3)	1321,036604	6,25 ± 0,20	181,9 ± 11,7
P(2)	1323,374509	1,44 ± 0,07	190,0 ± 15,0
P(1)	1325,720103	2,22 ± 0,09	211,1 ± 14,1
R(0)	1330,434328	0,736 ± 0,02	211,1 ± 18,4

TABLE 5.1 – Intensités absolues  $S_0$  et coefficients d’auto-élargissement  $\gamma_0^{self}$  étudiés pour les différentes raies de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  de l’acétylène.

Ces données sont comparées avec la littérature dans le chapitre suivant. Cependant, des observations peuvent déjà être faites. Les coefficients d’auto-élargissement croissent lorsque le nombre quantique rotationnel  $J$  diminue. Des arguments théoriques justifiant cette tendance permettent de confirmer ces observations pour d’autres molécules linéaires, mais dépassent le cadre de ce travail. La branche R n’a pas pu être observée, mais une tendance similaire aurait été obtenue.

Les mesures d’intensité absolue de raies de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  de l’acétylène données dans le tableau 5.1 sont présentées à la figure 5.2 (carrés noirs). La première observation qui peut être faite est l’alternance d’intensité absolue entre les transitions ayant un  $J$  pair et impair. À la section 2.4.2, il a été décrit le fait que les niveaux dont le nombre quantique rotationnel  $J$  est impair ont une intensité 3 fois supérieure à celle des niveaux dont  $J$  est pair. Les points en rouge (figure 5.2) correspondent à l’intensité absolue des raies ayant un  $J$  pair multiplié par 3 afin de mieux visualiser l’influence du poids statistique induit par le spin nucléaire. L’enveloppe caractéristique de la distribution des intensités dans une branche apparaît clairement. Ceci montre également la cohérence des mesures sur l’ensemble de la plage de nombre d’onde considérée. La zone centrale sans données correspond à la région bruitée du spectromètre dans laquelle il n’était pas possible, au moment des mesures, d’étudier les raies avec précision.

La raie P(13) a une barre d’incertitude légèrement supérieure par le fait que cette raie se situe à l’intersection entre deux battements du spectromètre où le recouvrement n’est pas parfait.

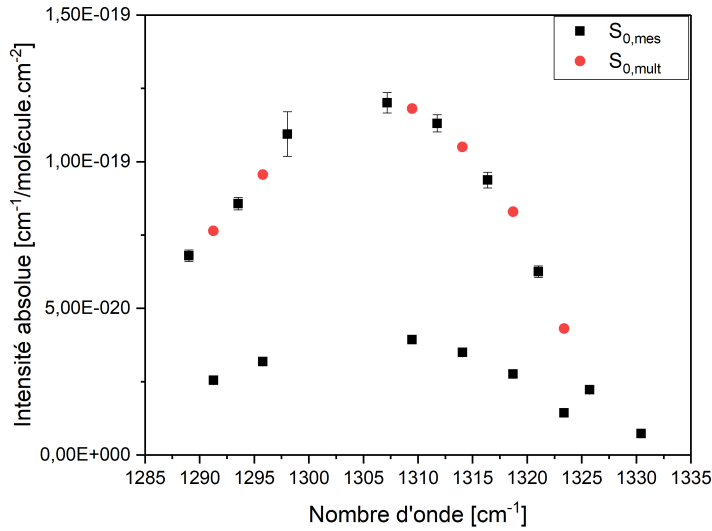


FIGURE 5.2 – Intensités absolues mesurées de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  de l’acétylène. Les points noirs sont les valeurs mesurées tandis que les points rouges sont les raies possédant un  $J$  pair et dont l’intensité a été multipliée par 3. Les incertitudes expérimentales sont fixées à 2 fois l’écart-type par rapport à la moyenne + 2% de l’intensité absolue mesurée.

### 5.3 Bande $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$

Le tableau 5.2 donne les résultats des mesures de la bande chaude  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$ . A température ambiante, les niveaux vibrationnels excités sont moins peuplés que le niveau fondamental. Dès lors, les transitions ro-vibrationnelles entre ces niveaux excités sont moins intenses. C’est pourquoi l’intensité absolue de ces raies est environ un ordre de grandeur inférieur à celles de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  ( $10^{-20}$  contre  $10^{-21}$ ). Les coefficients d’auto-élargissement conservent le même ordre de grandeur car ils sont indépendants de la population des niveaux d’énergie. Une tendance similaire à la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  est observée, à savoir une augmentation du coefficient d’auto-élargissement lorsque le nombre quantique rotationnel  $J$  diminue.

Raie	$\nu_0$ [19] [ $cm^{-1}$ ]	$S_0$ [ $10^{-21} \frac{cm^{-1}}{molécule.cm^{-2}}$ ]	$\gamma_0^{self}$ [ $10^{-3} cm^{-1} atm^{-1}$ ]
P(18)f	1287,292751	$4,16 \pm 0,16$	$128,5 \pm 4,56$
P(17)f	1289,499468	$1,60 \pm 0,14$	$136,2 \pm 11,2$
P(16)f	1291,7119	$5,50 \pm 0,39$	$135,7 \pm 4,95$
P(15)f	1293,932545	$2,05 \pm 0,21$	$133,3 \pm 6,89$
P(13)f	1298,39521	$2,43 \pm 0,21$	$155,8 \pm 6,25$
P(9)e	1307,34006	$8,61 \pm 0,64$	$158,5 \pm 5,00$
P(9)f	1307,4237	$2,76 \pm 0,09$	$147,6 \pm 8,16$
P(7)e	1311,96338	$8,06 \pm 0,29$	$169,8 \pm 7,71$
P(7)f	1311,99389	$2,99 \pm 0,06$	$190,0 \pm 8,54$
P(6)e	1314,28308	$3,00 \pm 0,38$	$233,3 \pm 24,7$
P(6)f	1314,29358	$7,7 \pm 0,58$	$173,1 \pm 5,68$
P(5)ef	1316,60546	$9,05 \pm 0,63$	$179,6 \pm 9,58$
P(3)f	1321,25398	$1,39 \pm 0,48$	$233,1 \pm 19,2$
P(3)e	1321,27035	$4,07 \pm 0,19$	$195,7 \pm 5,73$
P(2)f	1323,59439	$2,26 \pm 0,30$	$224,7 \pm 10,7$
P(2)e	1323,61045	$7,47 \pm 0,02$	$170,4 \pm 24,4$

TABLE 5.2 – Intensités absolues  $S_0$  et coefficients d’auto-élargissement  $\gamma_0^{self}$  étudiés pour les différentes raies de la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  de l’acétylène.

La raie P(5) à  $1316,60546 cm^{-1}$  n’a pu être mesurée avec précision. En effet, à cette position, se trouvent à la fois les raies P(5)e et P(5)f. Expérimentalement, il est donc impossible de les séparer. Les paramètres spectroscopiques de ces raies ne peuvent être que calculés. Les mesures d’intensité absolue et du coefficient d’auto-élargissement correspondent à la contribution de ces deux raies.

Des tendances similaires à la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  sont observées, avec quelques nuances cependant. En effet, certaines de ces transitions possèdent le même nombre quantique rotationnel  $J$ , mais différent de par leur parité. C’est parce que la bande étudiée se fait entre niveaux vibrationnels dégénérés, d’où les exposants dans la notation de la bande. Pour le mode  $\nu_4^1$ ,  $l = 1$  donc c’est obligatoirement un mode  $\Pi$ . Pour le niveau vibrationnel final, qui est la combinaison de modes vibrationnels fondamentaux, il est nécessaire de déterminer expérimentalement si l’on a affaire à une bande  $\Sigma$ ,  $\Pi$ , ou  $\Delta$ . En l’occurrence, une raie P(2) existe mais pas de P(1). Cela veut dire que la transition se fait entre un niveau  $J=2$  de  $\nu_4^1$  et un niveau  $J=1$  de  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1}$ . S’il existe un niveau  $J=1$  mais pas de niveau  $J=0$ , il s’agit donc d’un mode  $\Pi$ .

En pratique, pour déterminer si les niveaux vibrationnels sont *ungerade* ou *gerade*, il faut regarder à leur parité et symétrie. En se référant à la figure 1.1, et se rappelant des définitions de parité et de symétrie 1.4.3, il vient que le mode  $\nu_4$  est anti-symétrique et pair. Dès lors, il s’agit d’un niveau  $\Pi_g$ . Le mode  $\nu_5$ , en revanche, est symétrique et impair. Il est donc  $\Pi_u$ . On peut donc déduire que la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1}$  est forcément *ungerade* et donc  $\Pi_u$ .

De plus, pour expliquer l’alternance en intensité des raies (figure 5.3), il faut considérer les niveaux rotationnels dégénérés. Les niveaux rotationnels au sein d’un niveau vibrationnel ont une parité et symétrie particulières selon le fait que  $J$  soit pair ou impair (figure 1.3).

Connaissant les parité et symétrie des niveaux vibrationnels de cette bande, et se rappelant de l’influence du poids statistique sur les intensités absolues selon la symétrie des niveaux, il vient que l’alternance en intensité absolue des raies mesurées suit le comportement attendu. Par exemple, nous observons un rapport d’intensité entre les deux raies P(9)e et P(9)f est de 3,12. Cela représente une différence d’environ 4%. Le tableau 5.3 donne les rapports d’intensité des raies issues d’un même niveau rotationnel dédoublé, afin de vérifier l’influence du spin nucléaire sur le poids statistique des niveaux symétriques et antisymétriques.

Raies	Rapport d’inten- sité	Différence (%)
P(9)e-f	3,12	4,00
P(7)e-f	2,70*	-10,0
P(6)e-f	2,49 *	-17,0
P(3)e-f	2,93	-2,33
P(2)e-f	3,31*	10,3

TABLE 5.3 – Rapport d’intensité selon la symétrie des niveaux et différence par rapport au rapport d’intensité égal à 3 attendu pour les différentes raies étudiées de la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  de l’acétylène. Les raies marquées d’une astérisque ont une incertitude expérimentale plus importante sur au moins une des deux mesures d’intensité absolue, compromettant le rapport d’intensité.

Cinq paires de raies ont pu être mesurées. Parmi celles-ci, seules 2 paires possèdent une incertitude de mesure acceptable. Ainsi, les raies P(7)f, P(6)e, P(2)e et P(2)f ont une incertitude assez importante inhérente à la difficulté de mesures de ces raies. Les raies P(5)e-f sont au même nombre d’onde et donc indistinguables. Le rapport d’intensité n’est donc pas mesurable.

Le faible nombre de points de mesure avec une faible incertitude expérimentale rend l’interprétation de ces résultats difficile. Dans le cas où l’incertitude est suffisamment faible, pour les raies P(3) et P(9), le rapport est proche de trois. Cela semble indiquer une bonne cohérence des mesures d’intensité, c’est-à-dire que bien que ces raies soient séparées de respectivement  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,08 \text{ cm}^{-1}$ , les rapports d’intensité sont proches de la valeur attendue. Il est à noter que la vérification du rapport d’intensité donne une indication quant à la cohérence des mesures, mais n’est pas le seul critère à prendre en compte pour juger de la qualité des paramètres spectraux mesurés. En effet, les incertitudes sur la température, la pression, la pureté du gaz ou encore la longueur de cellule influencent toutes les intensités absolues avec la même amplitude relative. Une mesure du rapport d’intensité ne permet donc pas de s’assurer que ces incertitudes sont faibles. De plus, avec seulement 2 points de mesure, aucune conclusion ne peut être tirée. La bande  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$  permet la mesure d’un rapport d’intensité supplémentaire. Par ailleurs, il est bon de souligner que ces mesures de rapports d’intensité sont très rarement réalisées dans la littérature. Ce travail permet donc de mettre en évidence l’influence du spin nucléaire sur les poids statistiques des niveaux symétriques et antisymétriques.

Il est tout de même important de rappeler le fait que ces raies sont très peu intenses. Les raies les plus intenses, ayant une intensité absolue aux alentours de  $8 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$  atteignent une transmittance de 45 % à 100 mbar. A cette pression, il est cependant très difficile de mesurer les intensités avec précision au vu des recouvrement avec les raies voisines. A plus faible pression (10 mbar), les raies peu intenses atteignent difficilement 15 % de transmittance. Cela met en valeur la bonne sensibilité du spectromètre.

Les résultats des mesures d'intensités absolues de raies de la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  de l'acétylène sont présentés à la figure 5.3. Les points noirs sont les intensités absolues mesurées, alors que les

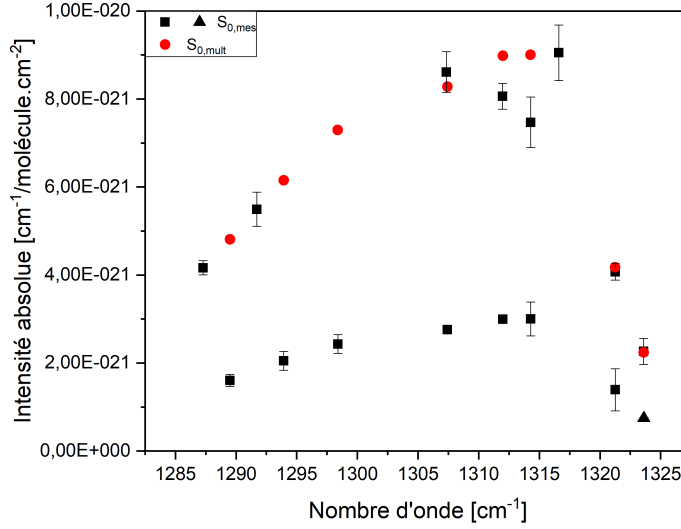


FIGURE 5.3 – Intensités absolues mesurées de la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  de l'acétylène. Les points noirs sont les valeurs mesurées tandis que les points rouges sont les raies où le niveau inférieur est symétrique et dont l'intensité a été multipliée par 3 pour mieux visualiser l'influence du poids statistique induit par le spin nucléaire.

points rouges sont les intensités des niveaux symétriques multipliées par 3 pour tenir compte de l'influence du spin nucléaire sur les poids statistiques et ainsi mieux visualiser la branche. L'incertitude sur les mesures de certaines de ces raies, discutées dans le paragraphe précédent, explique le fait que certains de ces points ne suivent pas aussi bien la forme de la branche P que pour la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ , par exemple. De plus, les raies P(5)e et P(5)f à environ  $1316 \text{ cm}^{-1}$  sont indiscernables. L'intensité absolue mesurée est donc la somme de ces deux raies, d'où le fait qu'elle semble sortir de la tendance générale des autres raies de la branche P. L'unique raie appartenant à la branche R est marquée d'un symbole triangulaire afin de la différencier des autres raies de la branche P.

## 5.4 Bande $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$

Tout comme la bande précédente, la bande  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$  est une bande chaude et est donc moins intense à température ambiante. Le tableau 5.4 donne les résultats des mesures de cette bande.

Raie	$\nu_0$ [19] [ $cm^{-1}$ ]	$S_0$ [ $10^{-21} \frac{cm^{-1}}{molécule.cm^{-2}}$ ]	$\gamma_0^{self}$ [ $10^{-3} cm^{-1} atm^{-1}$ ]
P(13)e	1288,362928	$1,39 \pm 0,13$	$147,6 \pm 11,4$
P(12)e	1290,681883	$4,52 \pm 0,23$	$147,8 \pm 6,59$
P(11)e	1293,00396	$1,59 \pm 0,25$	$158,4 \pm 9,77$
P(10)e	1295,327579	$4,94 \pm 0,34$	$152,3 \pm 9,08$
P(9)f	1297,921786	$5,06 \pm 0,42$	$164,4 \pm 7,38$
P(4)e	1309,32883	$3,21 \pm 0,36$	ND
P(4)f	1309,35008	ND	$178,4 \pm 38,2$
R(1)f	1323,48487	$1,49 \pm 0,17$	ND
R(2)e	1325,79837	$2,62 \pm 0,47$	ND
R(4)e	1330,52976	$4,03 \pm 0,15$	$189,7 \pm 13,1$
R(4)f	1330,72334	$1,38 \pm 0,14$	$192,5 \pm 38,5$

TABLE 5.4 – Intensités absolues  $S_0$  et coefficients d’auto-élargissement  $\gamma_0^{self}$  étudiés pour les différentes raies de la bande  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$  de l’acétylène.

Il faut à nouveau déterminer le type de niveaux vibrationnels entre lesquels les transitions se produisent. Il vient que le mode  $\nu_5^1$  est une bande  $\Pi_u$ . Le mode de combinaison  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0$ , tout comme  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1}$ , possède une transition P(2) mais pas de P(1). On déduit donc qu’il s’agit d’un mode  $\Pi$  également, et, puisque le mode initial est *ungerade*, celui-ci doit être *gerade* (pair et antisymétrique) donc  $\Pi_g$ . Tous les niveaux sont alors dédoublés.

En suivant de nouveau les règles de sélection et l’influence du poids statistique, on comprend l’alternance en intensité absolue des raies de la bande  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$ , visibles à la figure 5.4. Les carrés noirs sont les valeurs mesurées et les points rouges sont les raies (dont le poids statistique est plus faible) multipliées par trois. Les raies issues de la branche R sont représentées par un symbole triangulaire afin de les différencier des raies de la branche P.

Sur la gauche de la figure, les intensités semblent bien suivre la forme de la branche P. Le manque de mesures rend difficile l’observation de la partie droite de la branche P. Le début de la branche R est visible à partir de la raie R(1)f.

Seule une paire de raies issues d’un même niveau rotationnel J a été mesurée. Le rapport d’intensité entre les raies R(4)e et R(4)f est égal à 2,92, soit un écart de -2,67 % par rapport au ratio de 3 attendu. Il est difficile de pouvoir tirer des conclusions par rapport à la cohérence et reproductibilité des mesures avec ce seul point de comparaison.



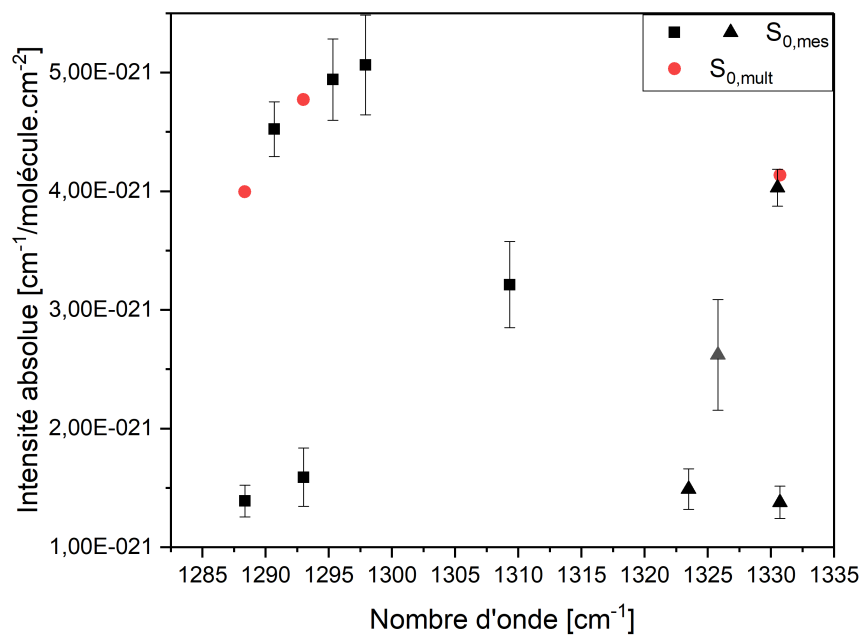


FIGURE 5.4 – Intensités absolues mesurées de la bande  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$  de l'acétylène. Les points gris sont les valeurs mesurées tandis que les points rouges sont les raies où le niveau inférieur est symétrique et dont l'intensité a été multipliée par 3 pour mieux visualiser l'influence du poids statistique induit par le spin nucléaire.

Les coefficients d'auto-élargissement, quant à eux, ont un ordre de grandeur comparable aux bandes de vibration présentées auparavant, et suivent toujours relativement bien une augmentation lorsque le nombre quantique rotationnel  $J$  diminue.

# Chapitre 6

## Comparaison avec la littérature

### 6.1 État de l'art

Dans la littérature, peu d'études expérimentales sont dédiées à la mesure de l'intensité absolue et au coefficient d'auto-élargissement dans la région spectrale de  $1300\text{ cm}^{-1}$ . À notre connaissance, seuls 4 articles scientifiques reportent des mesures et/ou calculs pour les intensités absolues et/ou des coefficients d'auto-élargissement dans la région spectrale considérée dans ce travail : Vander Auwera [31], Jacquemart *et al.* [32], Lepère *et al.* [33] et Gomez *et al.* [34].

Dans ce chapitre, nous comparons les données d'intensité absolue et de coefficient d'auto-élargissement avec la littérature existante. Chaque bande étudiée est traitée individuellement. Les méthodes et mesures de chaque source sont discutées.

Il est déjà bon de noter que les valeurs de la littérature ne sont pas toutes issues de mesures directes. En effet, l'intensité absolue d'une raie, tout comme son auto-élargissement, peuvent être prédits à l'aide de modèles théoriques et de mesures complémentaires de raies appartenant à la même bande de vibration.

Les travaux de Vander Auwera [31] ont fait l'étude de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  ainsi que de la bande interdite  $\nu_4^2 + \nu_5^2$ . Comme son nom l'indique, cette dernière provient en réalité du fait que les règles de sélection ne sont pas respectées. En effet, ici, le nombre quantique  $l$  varie de 0 à 2, ce que les règles de sélection interdisent. Cependant, en pratique, ces raies peuvent toutefois être observées malgré leur très faible intensité grâce à des phénomènes de résonance (en l'occurrence de type  $l$ ).

Le but principal du travail de J. Vander Auwera [31] était de mettre en évidence la résonance de type  $l$  et le couplage de Coriolis. Nous n'allons pas nous attarder sur les détails de ce travail, mais il est utile de savoir que les intensités absolues peuvent être calculées. En effet, à partir des modèles théoriques d'une résonance de type  $l$  présente dans les bandes étudiées, il est possible de trouver le moment dipolaire de transition des raies. Dès lors, l'intensité absolue peut être calculée. Les observations de J. Vander Auwera [31] ont donc permis de calculer ce moment dipolaire de transition de certaines raies. Des mesures directes des raies de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  ont également été

réalisées par spectroscopie à transformée de Fourier et sont comparées dans la section suivante. Le modèle de Voigt a été choisi comme profil théorique d'ajustement. Les incertitudes sur les mesures sont estimées à  $\pm 2$  %.

L'étude de Jacquemart *et al.* [32] portent sur la mesure par spectroscopie à transformée de Fourier des intensités absolues, les coefficients d'auto-élargissement ainsi que les auto-déplacements collisionnels de nombreuses raies de l'acétylène grâce à une méthode d'ajustement multi-spectres. Cette méthode consiste à ajuster simultanément plusieurs spectres à différentes pressions au moyen d'un profil théorique. L'utilisation d'une méthode multi-spectres et d'une large gamme de pression permet de mieux contraindre les paramètres ajustés et, généralement, mène à une détermination plus précise des paramètres spectroscopiques. De plus, le profil de Rautian a été utilisé dans cette étude. Il permet de mieux rendre compte du profil de la raie car il prend en compte un effet physique fin : l'effet Dicke. Ce dernier consiste en le cintrage des raies, causé par le fait que les collisions entre molécules diminuent l'effet Doppler. Ainsi, le profil de Rautian considère cet effet Dicke pour un modèle de collisions dures (où la vitesse des molécules après collision est indépendante de la vitesse avant collision). Les paramètres spectroscopiques mesurés avec ce profil sont donc plus proches de la réalité physique par rapport au profil de Voigt. Dans le travail de Jacquemart *et al.* [32], les incertitudes expérimentales sont estimées à  $\pm 5$  %. Les valeurs de cette étude se retrouvent dans la base de données spectroscopique HITRAN [19].

Contrairement à Vander Auwera [31], le but de l'article de Jacquemart *et al.* [32] n'était pas d'étudier la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  à proprement parler. Cependant, elle a toutefois été mesurée dans le but de vérifier la pureté du gaz utilisé dans leurs autres mesures. Ainsi, ils mesurent les intensités absolues de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  et la compare aux résultats de J. Vander Auwera [31], pour s'assurer que l'échantillon d'acétylène était effectivement à la pureté et à l'abondance isotopique naturelle renseignée par le vendeur. Les conclusions de l'auteur sont qu'un léger décalage systématique de  $-1,5$  % ( $\pm 3,0$  %) existe pour les intensités absolues. Cet écart peut s'expliquer par des impuretés dans l'échantillon d'acétylène. Comme le but de ce travail n'était pas de vérifier la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ , et que les différences sont en accord avec les incertitudes statistiques, la source précise de l'écart n'a pas été approfondie. De plus, Jacquemart *et al.* [32] fournit des mesures d'intensité absolue pour des raies non mesurées par J. Vander Auwera [31].

Bien que les 3 bandes étudiées dans notre travail ne sont pas celles étudiées dans Jacquemart *et al.* [32], il est possible de comparer les coefficients d'auto-élargissement. Au vu de la faible quantité de mesures de coefficients d'auto-élargissement de l'acétylène dans la littérature, le but de cet article [32] était aussi de trouver une relation polynomiale permettant de les prédire. Ainsi, ils ont utilisé toutes les données disponibles de la littérature, indépendamment de la bande de vibration, pour les comparer aux leurs. L'ajustement polynomial sur leurs mesures de 3 bandes de vibration donnent des coefficients très similaires à ceux des autres mesures de la littérature réalisées sur d'autres bandes de vibration [35,36]. Les auteurs en concluent que la dépendance vibrationnelle du coefficient d'auto-élargissement est très faible, et proposent donc le polynôme suivant, purement empirique, pour prédire les valeurs de  $\gamma_0^{self}$  pour toutes les raies de tous les modes de vibration de l'acétylène :

$$\gamma_0^{self}(T) = [0,2039 - 0,00642|m| + 0,000167m^2 - 2,48 \times 10^{-6}|m|^3](T_0/T)^{0,75} \quad (6.1)$$

où la dépendance en température est ici rendue compte par la loi empirique en puissance (eq. 4.5). Les valeurs comparées dans la section suivante sont donc issues de ce polynôme empirique.

Les travaux de Lepère *et al.* [33] se sont concentrés sur la mesure par spectroscopie à transformée de Fourier et diode-laser d'intensités absolues et surtout de coefficients d'auto-élargissement de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ . En plus des mesures, le coefficient d'auto-élargissement a été calculé grâce au modèle semi-classique de Robert et Bonamy [37].

Les modèles de Voigt et Rautian ont été tous les deux utilisés pour ajuster les profils expérimentaux. Les intensités absolues obtenues par chacun des profils théoriques semblent être en bon accord. Toutefois, un léger écart systématique de l'ordre de 1 % (en défaveur du profil de Voigt) se présente. Bien que le profil de Rautian ait une meilleure signification physique, ce sont les mesures du profil de Voigt qui seront comparées, puisque c'est ce profil qui a également été utilisé dans nos travaux.

Les mesures du coefficient d'auto-élargissement sont en bon accord avec le calcul semi-classique. Les auteurs notent tout de même que de légères différences sont notables, attribués selon eux à une surestimation des mesures du moment dipolaire. Il est donc plus judicieux de comparer les mesures de ce travail avec celles de [33], plutôt qu'à leurs calculs.

L'article de Gomez *et al.* [34] a pour objectif de mesurer les intensités absolues des toutes les raies connues dans la région de  $1300\text{ cm}^{-1}$  de l'acétylène. Jusqu'alors, seuls les travaux de Vander Auwera [31], Jacquemart *et al.* [32] et Lepère *et al.* [33] avaient étudié quelques bandes de vibration dans cette région. Gomez *et al.* [34] s'est donc concentré sur le reste de 9 bandes de vibration existantes dans cette région, dont les raies ont été attribuées par Kabbadj *et al.* [38]. Tout comme Jacquemart *et al.* [32], une méthode d'ajustement multi-spectres a été utilisée pour trouver les paramètres spectroscopiques de toutes les raies. A cause de recouvrements entre raies voisines, beaucoup n'ont pas pu être mesurées. Cependant, les coefficients d'Herman-Wallis et les moments dipolaires de transition au carré ont pu être déterminés, leur permettant de déterminer les intensités pour des raies non mesurées. C'est ainsi qu'ont été calculées les raies qui sont comparées dans les sections suivantes, car elles n'ont pas été directement mesurées.

## 6.2 Bande $\nu_4^0 + \nu_5^0$

### 6.2.1 Intensités absolues de raie

Le tableau 6.1 compare les données d'intensités absolues mesurées avec les mesures présentes dans la littérature pour les raies de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  étudiées dans ce mémoire. La différence avec la littérature est présentée pour chaque raie ainsi que la moyenne pour chaque référence. Il est à noter que les valeurs des moyennes et écarts-types excluent les mesures de la raie R(0). Celle-ci étant significativement moins intense et proche de la zone de bruit du spectromètre, les mesures sont plus difficiles et l'incertitude de mesure est plus grande.

Raie	$\nu_0$ [ $cm^{-1}$ ]	$S_0$ [ $10^{-20} \frac{cm^{-1}}{molécule.cm^{-2}}$ ]	Diff. [31] (%)	Diff. [32] (%)	Diff. [33] (%)	Diff. [31]* (%)	Diff. [34]* (%)
P(17)	1289,008551	$6,80 \pm 0,20$					-0,23
P(16)	1291,263236	$2,55 \pm 0,07$		-3,54	-2,36		-2,1
P(15)	1293,521104	$8,57 \pm 0,21$		1,42	-4,82		-2,55
P(14)	1295,782729	$3,19 \pm 0,08$	-1,29	-3,48	-2,90	-2,03	-2,02
P(13)	1298,048655	$10,9 \pm 0,76$		5,22	0,77		2,85
P(9)	1307,176496	$12,0 \pm 0,35$		0,92	-4,87		-3,77
P(8)	1309,459238	$3,94 \pm 0,12$	-3,25		-1,47	-3,92	-3,97
P(7)	1311,760274	$11,3 \pm 0,29$			-4,25		-4,11
P(6)	1314,06833	$3,50 \pm 0,11$	-1,91	-6,68	-2,56	-4,11	-4,12
P(5)	1316,383626	$9,37 \pm 0,27$			-3,31		-4,07
P(4)	1318,706339	$2,76 \pm 0,14$		2,72			0,15
P(3)	1321,036604	$6,25 \pm 0,19$			-2,75		-3,80
P(2)	1323,374509	$1,44 \pm 0,07$		-2,19	-2,42	-3,76	-3,77
P(1)	1325,720103	$2,22 \pm 0,09$		-4,19	-1,16		-3,02
R(0)	1330,434328	$0,736 \pm 0,02$		-12,28		-4,76	-4,74
		Moyenne	-2,42	-2,21	-2,67	-3,46	-2,47
		Écart-type	0,84	3,63	1,53	0,83	2,00

TABLE 6.1 – Intensités absolues  $S_0$  de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  de l’acétylène comparées à la littérature. Les deux dernières colonnes (\*) font part des différences avec des valeurs d’intensité absolue calculées à partir d’autres mesures de raie. En-dessous, moyennes et écarts-types des différences avec la littérature.

À la vue du tableau 6.1, une tendance se dégage. En effet, les différences moyennes sont toutes aux alentours de -2,5 %. Cet écart systématique est difficile à expliquer. Plusieurs sources d’incertitude peuvent en effet expliquer ces écarts systématiques. Une longueur de cellule légèrement surestimée pourrait s’avérer être la source de cet écart, au vu de l’équation 4.4, mais aussi des incertitudes sur la mesure de température du gaz et de sa pression. De plus, la pureté de l’échantillon d’acétylène est assez incertaine. Le fabricant renseigne une pureté de 99,6 % et une abondance isotopique naturelle, mais, comme Jacquemart *et al.* [32] le remarque, il est possible que la pureté soit inférieure aux valeurs renseignées.

Pour vérifier cela, une mesure supplémentaire avec le spectromètre QCL (présentée brièvement à la section 4.3) a été réalisée. Les contraintes de temps et techniques de cet instrument n’ont permis que de mesurer une seule raie de l’acétylène, P(13), à 6 pressions différentes. L’intensité absolue moyenne mesurée est de  $10,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$ , soit -2,8 % de moins qu’avec le spectromètre à double peigne de fréquence IRis-F1. Puisque seule cette raie a pu être mesurée avec le spectromètre QCL, il est difficile de pouvoir tirer une conclusion. Il est toutefois à noter que la raie P(13) est l’une des seules mesures où IRis-F1 semble indiquer une intensité absolue supérieure ou égale à celle de la littérature.

De plus, il est à noter que le profil de Voigt utilisé pour ces mesures n’est pas parfait non plus. Comme expliqué précédemment, ce profil fonctionne très bien pour les régimes de pression

étudiés, mais de légères sous-estimations d'intensité absolue de l'ordre de 1 % sont systématiquement observées par rapport à des profils théoriques plus évolués, tel que le profil de Rautian.

### 6.2.2 Coefficients d'auto-élargissement de raie

Les coefficients d'auto-élargissement des raies étudiées de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  sont comparés avec la littérature dans le tableau 6.2. On peut voir que résultats de ce travail sont en bon accord avec les valeurs de la littérature au regard des difficultés expérimentales de la mesure des auto-élargissements collisionnels. Pour la plupart de ces raies, nos mesures semblent être situées entre les valeurs de la littérature avec des écarts-types relativement faibles, confirmant donc la bonne qualité des mesures.

Raie	$\nu_0$ [ $cm^{-1}$ ]	$\gamma_0^{self}$ [ $cm^{-1}atm^{-1}$ ]	Diff. [33] (%)	Diff. [32]* (%)
P(17)	1289,008551	129,6 ± 10,5		-1,78
P(16)	1291,263236	136,0 ± 8,58	3,46	0,77
P(15)	1293,521104	137,5 ± 11,3	2,92	-0,36
P(14)	1295,782729	140,3 ± 10,2	0,96	-0,48
P(13)	1298,048655	138,9 ± 10,6	-0,62	-3,52
P(9)	1307,176496	152,3 ± 14,3	2,00	3,60
P(8)	1309,459238	154,0 ± 11,3	3,29	-4,94
P(7)	1311,760274	155,3 ± 10,3	1,62	-6,46
P(6)	1314,068330	161,2 ± 10,6	3,58	-5,20
P(5)	1316,383626	166,1 ± 11,0	2,26	-5,11
P(4)	1318,706339	188,9 ± 13,0		4,95
P(3)	1321,036604	181,9 ± 11,7	4,32	-1,65
P(2)	1323,374509	190,0 ± 15,0	2,33	-0,51
P(1)	1325,720103	211,4 ± 14,1	3,35	7,18
R(0)	1330,434328	211,1 ± 18,4		7,14
		Moyenne	2,45	-0,42
		Écart-type	1,30	4,29

TABLE 6.2 – Coefficients d'auto-élargissement  $\gamma_0^{self}$  de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  de l'acétylène comparés à la littérature. La dernière colonne (\*) fait part des différences avec des valeurs de coefficients d'auto-élargissement issues de calculs.

### 6.3 Bande $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$

De par leur faible intensité à température ambiante, les bandes chaudes sont moins étudiées. C'est pourquoi le tableau 6.3 compare les mesures des intensités absolues et des coefficients d'auto-élargissement avec la littérature.

Raie	$\nu_0$ [ $cm^{-1}$ ]	$S_0$ [ $10^{-21} \frac{cm^{-1}}{molécule.cm^{-2}}$ ]	Diff. [34] (%)	$\gamma_0^{self}$ [ $cm^{-1}atm^{-1}$ ]	Diff. [32] (%)
P(18)f	1287,292751	4,21 ± 0,16	1,42	128,5 ± 3,56	-0,36
P(17)f	1289,499468	1,62 ± 0,14	0,91	136,2 ± 11,2	3,20
P(16)f	1291,7119	5,55 ± 0,39	0,90	135,7 ± 4,95	0,51
P(15)f	1293,932545	2,07 ± 0,21	0,30	133,3 ± 6,89	-3,34
P(13)f	1298,39521	2,46 ± 0,21	-1,16	155,8 ± 6,25	8,20
P(9)e	1307,34006	8,72 ± 0,46	1,22	158,5 ± 5,00	0,28
P(9)f	1307,4237	2,79 ± 0,09	-3,61	147,6 ± 8,16	-6,61
P(7)e	1311,96338	8,16 ± 0,29	1,13	169,8 ± 7,71	2,28
P(7)f	1311,99389	3,03 ± 0,06	11,71	190,0 ± 8,54	14,4*
P(6)e	1314,28308	3,04 ± 0,38	22,54*	233,3 ± 24,7	37,2*
P(6)f	1314,29358	7,56 ± 0,58	0,86	173,1 ± 5,68	1,81
P(5)ef	1316,60546	9,16 ± 0,63	4,37**	179,6 ± 9,58	2,63
P(3)f	1321,25398	1,41 ± 0,48	4,23	233,1 ± 19,21	26,0*
P(3)e	1321,27035	4,12 ± 0,19	2,09	195,7 ± 5,73	5,79
P(2)f	1323,59439	2,29 ± 0,30	-2,86	224,7 ± 10,7	17,7*
P(2)e	1323,61045	7,56 ± 0,02	-3,49	170,4 ± 24,4	-10,8
		Moyenne*	0,98		1,63
		Écart-type*	3,66		6,65

TABLE 6.3 – Intensités absolues  $S_0$  et coefficients d’auto-élargissement  $\gamma_0^{self}$  de la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  de l’acétylène comparés à la littérature. Les valeurs d’intensité et d’auto-élargissement de la littérature ont été calculées à partir d’autres mesures de raies. (\*) Les moyennes et écarts-types des différences avec la littérature excluent les mesures où l’incertitude expérimentale est trop grande. (\*\*) L’écart en intensité pour la raie P(5)e est en réalité celui avec la somme des intensités des raies P(5)e et P(5)f car leur position (et donc intensité) est indiscernable.

Les intensités absolues des raies de cette bande chaude n’ont auparavant jamais été mesurées directement dans la littérature. Seules les valeurs de Gomez *et al.* [34] et de Jacquemart *et al.* [32], déterminées par le polynôme semi-empirique, sont présentes dans la base de données HITRAN [19], permettant de fournir les valeurs d’auto-élargissement collisionnel pour un grand nombre de raies non mesurées. Il vient que les écarts des mesures sont assez proches de ceux calculés. Cependant, les incertitudes expérimentales sont plus importantes, du fait que ces raies sont en effet intrinsèquement plus faiblement intenses. Par rapport à la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ , les mesures ne semblent pas sous-estimer systématiquement l’intensité absolue. De nombreuses pistes ont été investiguées pour tenter d’expliquer les différences entre la bande froide et les bandes chaudes. Notamment, des mesures supplémentaires de la raie P(13) de la bande  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  de l’acétylène ont été réalisées sur un spectromètre QCL. Ces résultats complémentaires sont en accord avec les résultats de ce travail. A l’heure actuelle, il est donc encore difficile d’isoler la cause de ces écarts.

Les coefficients d’auto-élargissement sont en accord avec les valeurs calculées par Jacquemart *et al.* [32]. Les écarts sont en moyenne assez faibles, et sont largement compris dans les incertitudes expérimentales. Il est à noter que les coefficients dont les différences avec la littérature sont grandes ont tous une incertitude expérimentale assez importante. De plus, l’intensité absolue mesurée de la raie P(5) comprend à la fois celle de la raie P(5)e et celle de la P(5)f, étant donné qu’elles sont à

la même position. L'intensité ici mesurée est donc la somme de celles des deux raies. A contrario, il n'est pas possible d'additionner les largeurs respectives des deux raies.

## 6.4 Bande $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$

Le tableau 6.4 compare nos mesures de l'intensité absolue et du coefficient d'auto-élargissement avec la littérature pour 11 raies de la bande  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$  de l'acétylène à température ambiante.

Raie	$\nu_0$ [ $cm^{-1}$ ]	$S_0$ [ $10^{-21} \frac{cm^{-1}}{molécule.cm^{-2}}$ ]	Diff. [34] (%)	$\gamma_0^{self}$ [ $cm^{-1}atm^{-1}$ ]	Diff. [32] (%)
P(13)e	1288,362928	1,41 ± 0,13	-2,77	147,6 ± 11,4	2,48
P(12)e	1290,681883	4,57 ± 0,23	-1,68	147,8 ± 5,60	0,52
P(11)e	1293,00396	1,61 ± 0,25	-1,39	158,4 ± 9,77	5,62
P(10)e	1295,327579	4,99 ± 0,34	-0,81	152,3 ± 9,08	-1,12
P(9)f	1297,921786	5,12 ± 0,42	-0,92	164,4 ± 7,38	4,05
P(4)e	1309,32883	3,25 ± 0,36	1,53	ND	
P(4)f	1309,35008	ND		178,4 ± 38,2	-0,91
R(1)f	1323,48487	1,39 ± 0,17	6,34	ND	
R(2)e	1325,79837	2,42 ± 0,47	7,20	ND	
R(4)e	1330,52976	4,02 ± 0,15	-0,87	189,7 ± 13,1	8,38
R(4)f	1330,72334	1,33 ± 0,37	2,70	192,5 ± 38,5	9,99
		Moyenne	3,95		3,63
		Écart-type	3,58		3,90

TABLE 6.4 – Intensités absolues  $S_0$  et coefficients d'auto-élargissement  $\gamma_0^{self}$  de la bande  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$  de l'acétylène comparés à la littérature. Les valeurs d'intensité et d'auto-élargissement de la littérature ont été calculées à partir d'autres mesures de raies.

Tout comme pour la bande chaude précédemment étudiée, les écarts sont en moyenne en bon accord avec les valeurs de la littérature. Les intensités sont ici même supérieures, mais l'écart-type est du même ordre de grandeur. Il va de même pour les coefficients d'auto-élargissement. Cette bande chaude est en effet encore moins intense, ce qui rend encore plus difficile la mesure précise de ces paramètres.

## 6.5 Coefficients d'auto-élargissement

Les coefficients d'auto-élargissement méritent une analyse plus en détail. La figure 6.1 compare les coefficients d'auto-élargissement mesurés, en fonction de leur nombre quantique rotationnel, avec les coefficients calculés à partir du polynôme empirique proposé par [32]. Ceci a été réalisé pour toutes les raies de l'acétylène indépendamment de la bande de vibration. Le nombre  $m$  permet de comparer les raies issues de branches différentes avec un nombre quantique  $J$  similaire. Ainsi,  $m = -J$  pour la branche P,  $m = J$  pour la branche Q et  $m = J+1$  pour la branche R.

De cette figure, il vient que la bande froide  $\nu_4^0 + \nu_5^0$  suit assez bien les prédictions du polynôme proposé par Jacquemart *et al.* [32]. De légers écarts sont cependant présents. Pour les J (et donc



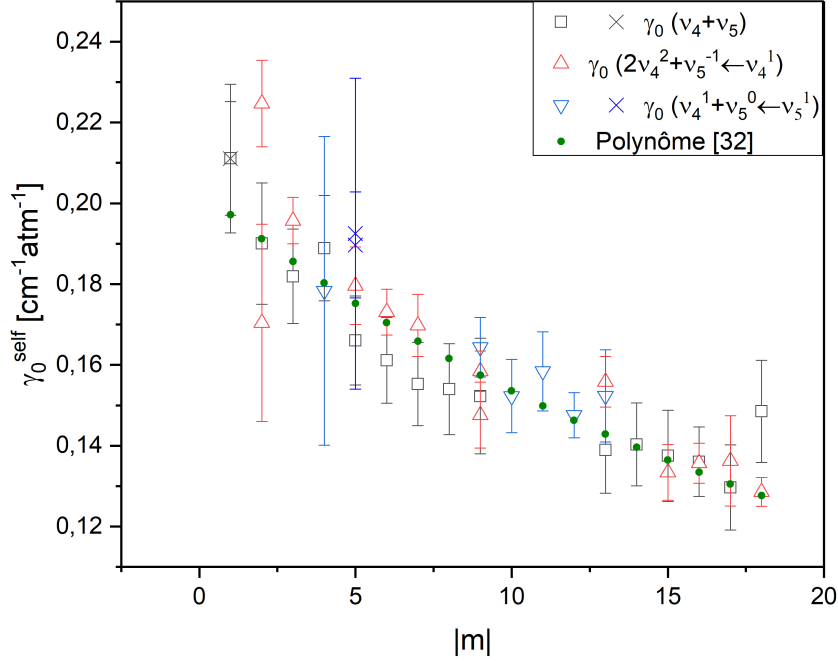


FIGURE 6.1 – Comparaison des coefficients d’auto-élargissement mesurés en fonction de  $|m|$  avec les valeurs calculées à l’aide du polynôme proposé par [32]. Les croix correspondent aux raies des branches R, alors que tous les autres symboles appartiennent aux branches P de leurs modes respectifs.

$|m|$ ) proches des extrémités des branches, les incertitudes expérimentales sont plus grandes étant donné que les raies sont moins intenses. En moyenne, les mesures sont 0,16 % ( $\pm 5,41\%$ ) supérieures aux valeurs prédites par le polynôme. Cela semble indiquer que le polynôme fonctionne assez bien. Étant donné que le nombre de quanta de vibration est faible (0 0 0 1 1), aucune dépendance vibrationnelle significative n’est attendue et le polynôme empirique est bien adapté. Pour des modes vibrationnels impliquant un grand nombre de quanta échangés, aucune certitude ne peut être formée quant à la bonne prédiction des coefficients d’auto-élargissement car il se peut qu’une dépendance vibrationnelle des coefficients d’auto-élargissement se présente. Cependant, ces modes présentent des raies dont l’intensité est très faible, et demandent donc un dispositif expérimental adapté et qui dépasse le cadre de ce travail.

De plus, les raies de la bande chaude  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  semblent également être en bon accord avec le polynôme empirique. L’écart moyen avec le polynôme vaut 1,58 % ( $\pm 6,32\%$ ). Une remarque peut cependant être soulevée. Les raies P(2)f et P(2)e s’écartent significativement des valeurs prédites par le polynôme, avec toutefois des incertitudes expérimentales relativement importantes. Cepen-

dant, les autres raies, avec des  $J$  plus grands, sont relativement proches du polynôme. Une étude plus approfondie des raies dédoublées avec un faible nombre quantique rotationnel  $J$  permettrait de déterminer si des différences significatives de coefficient d'auto-élargissement entre les niveaux inférieur et supérieur existent.

Les coefficients d'auto-élargissement mesurés pour la bande  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  suivent également assez bien les prédictions du polynôme. En moyenne, ils sont légèrement plus grands de 3,95 % ( $\pm 3,58\%$ ). Les raies de la branche R, R(4)e et R(4)f, ont ici des coefficients assez similaires. Comme pour l'autre bande chaude précédemment décrite, certaines des raies sont proches d'autres raies plus intenses menant à un recouvrement. Ceci explique le fait que les raies P(4) et P(5) ont des incertitudes importantes sur les mesures de  $\gamma_0^{self}$ .

# Conclusion et perspectives

Dans ce travail, le spectromètre à haute résolution à double peigne de fréquence IRis-F1 a été utilisé pour mesurer l'intensité absolue et le coefficient d'auto-élargissement de 43 raies de l'acétylène dans la région spectrale autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$ . C'est la première fois qu'un tel spectromètre est utilisé pour la mesure de coefficients d'auto-élargissement, et la seconde pour la mesure d'intensité absolue [30].

La région spectrale étudiée comprend notamment la bande froide  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ , ainsi que les deux bandes chaudes  $2\nu_4^2 + \nu_5^{-1} \leftarrow \nu_4^1$  et  $\nu_4^1 + 2\nu_5^0 \leftarrow \nu_5^1$ . Grâce à une nouvelle méthode d'enregistrement des spectres qui améliore ceux-ci et une cellule d'absorption ayant un faible parcours optique, 11 spectres ont été enregistré couvrant une plage de pression allant de  $0,5078$  à  $100,32\text{ mbar}$ . Les paramètres spectroscopiques d'intensité et d'auto-élargissement collisionnel de raies ont été déterminés par ajustement individuel du profil de Voigt sur le profil expérimental.

Les résultats montrent une bonne cohérence des mesures effectuées : poids statistique induit par le spin nucléaire, évolution du coefficient d'auto-élargissement en fonction du nombre quantique rotationnel  $J$ . Nos mesures ont également été comparées avec les quelques études existantes dans la littérature. Pour la bande froide  $\nu_4^0 + \nu_5^0$ , des écarts systématiques en intensité absolue sont présents. Plusieurs pistes ont été formulées pour expliquer ces écarts. Ces différences ne sont cependant pas présentes dans les bandes chaudes et des mesures complémentaires avec un spectromètre haute résolution basé sur des lasers à cascade quantique indiquent une déviation similaire. D'autre part, les coefficients d'auto-élargissement sont en très bon accord avec ces valeurs de la littérature. De plus, une analyse poussée de la répartition des intensités absolues ainsi que des coefficients d'auto-élargissement a été réalisée, dans le but de mettre en évidence les prédictions théoriques de la physique moléculaire.

Plusieurs perspectives s'ouvrent à la suite de ce travail. D'abord, des mesures supplémentaires des raies des bandes chaudes dédoublées peuvent s'avérer utiles à la vérification du rapport d'intensité entre les raies symétriques et asymétriques. Ensuite, la mesure du coefficient d'auto-élargissement de ces raies dédoublées permettrait de vérifier l'adéquation du polynôme de Jacquemart *et al.* [32] avec les données expérimentales. De plus, celles-ci pourraient également servir à une meilleure détermination du potentiel d'interaction nécessaire pour le calcul des paramètres collisionnels.

Afin de vérifier les écarts d'intensité absolue, une mesure de ce paramètre d'un autre gaz, tel que le  $\text{N}_2\text{O}$ , permettrait de confirmer les mesures de ce travail. Enfin, pour palier à la difficulté des faibles intensités des bandes chaudes, des mesures supplémentaires mais à une température

supérieure permettraient d'augmenter leur intensité, et donc de mesurer avec plus de précision ces raies. L'utilisation d'une cellule d'absorption plus longue permettrait également de mesurer avec plus de certitude les intensités.

# Annexe A

## Liste de spectres enregistrés

TABLE A.1 – Liste des raies étudiées. La première colonne est l’attribution des raies, la seconde est la position du centre des raies [19], alors que le reste des colonnes correspond aux pressions auxquelles les paramètres spectroscopiques des raies ont été mesurés.

Raie	$\nu_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	Pressions [mbar]									
		0,5078	1,001	1,997	5,002	10,05	14,94	20,11	25,18	59,5	100,3
P(18)	1286,756446							×	×	×	×
P(18)f	1287,292751					×	×	×	×	×	×
P(13)e	1288,362928					×			×	×	
P(17)	1289,008551							×	×	×	×
P(17)f	1289,499468					×		×	×		×
P(12)e	1290,681883					×	×	×	×	×	×
P(16)	1291,263236							×	×	×	×
P(16)f	1291,7119					×	×	×	×	×	×
P(11)e	1293,00396					×	×	×	×	×	
P(15)	1293,521104		×	×	×	×	×	×	×	×	×
P(15)f	1293,932545					×	×	×	×	×	×
P(10)e	1295,327579					×	×	×	×	×	×
P(14)	1295,782729		×	×	×	×	×	×	×	×	×
P(9)f	1297,921786					×	×	×	×	×	×
P(13)	1298,048655							×	×	×	×
P(13)f	1298,39521					×	×	×	×	×	
P(9)	1307,16496		×	×	×	×	×	×	×	×	×
P(9)e	1307,34006					×	×	×	×	×	
P(9f)	1307,4237					×			×	×	
P(4)e	1309,32883					×		×	×	×	
P(4)f	1309,35008							×	×	×	
P(8)	1309,459238	×	×	×	×	×		×	×	×	×
P(7)	1311,760274	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
P(7)e	1311,96338					×	×	×	×	×	

Suite à la page suivante

Table A.1 – Suite de la page précédente

Raie	$\nu_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	Pressions [mbar]										
		0.5078	1.001	1.997	5.002	10.05	14.94	20.11	25.18	59.5	100.3	
P(7)f	1311,99389										×	
P(6)	1314,06833	×	×	×	×	×		×	×	×	×	
P(6)e	1314,28308									×	×	
P(6)f	1314,29358					×	×	×	×	×	×	
P(5)	1316,383626	×	×	×	×	×		×	×	×	×	
P(5)f	1316,60546					×	×	×	×	×	×	
P(5)e	1316,60546											
P(4)	1318,706339	×	×					×	×	×	×	
P(3)	1321,036604	×	×	×	×	×		×	×	×	×	
P(3)f	1321,25398									×		
P(3)e	1321,27035					×	×	×	×	×	×	
P(2)	1323,374509	×	×	×	×	×		×	×	×	×	
R(1)f	1323,48487							×	×			
P(2)f	1323,59439					×	×	×	×	×	×	
P(2)e	1323,61045									×		
P(1)	1325,720103	×	×	×	×	×		×	×	×	×	
P(5)f	1325,79837					×		×	×			
R(0)	1330,434328	×	×	×	×	×		×	×	×	×	
R(4)e	1330,52976					×	×	×	×			
R(4)f	1330,72334					×		×	×		×	

# Bibliographie

- [1] Air Liquide Gas Encyclopedia Online. <https://encyclopedia.airliquide.com/>, 2022.
- [2] M. Lepère. Cours de physique atomique et moléculaire. *Université de Namur*, 2021.
- [3] M. Lepère. Cours de physique moléculaire et environnement. *Université de Namur*, 2022.
- [4] Libretexts. Selection rules and transition moment integral. <https://chem.libretexts.org/Bookshelves>, 2023.
- [5] H. G. Herzberg. *Molecular Spectra And Molecular Structure, IV. Constants Of Diatomic Molecules*. D. VAN NOSTRAND COMPANY, 1950.
- [6] C. K. Ingold. Molecular spectra and molecular structure. *Nature*, 147(3715) :36–37, 1941.
- [7] National Institute of Standards and Technology : WebBook de chimie NIST, SRD 69. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=74-86-2>.
- [8] S. Zhang, J. Li, G. Li, Y. Nie, L. Qiang, B. Bai, and X. Ma. Life cycle assessment of acetylene production from calcium carbide and methane in china. *Journal of Cleaner Production*, 322 :129055, 2021.
- [9] R. P. Singh, S. Kumar, S. Dubey, and A. Singh. A review on working and applications of oxy-acetylene gas welding. *Materials Today : Proceedings*, 38 :34–39, 2021.
- [10] V. V. Voronin, M. S. Ledovskaya, A. S. Bogachenkov, K. S. Rodygin, and V. P. Ananikov. Acetylene in organic synthesis : Recent progress and new uses. *Molecules*, 23(1010) :2442, 2018.
- [11] S. Naha and S. K. Aggarwal. Fuel effects on NOx emissions in partially premixed flames. *Combustion and Flame*, 139(1) :90–105, 2004.
- [12] R. A. Whitby and E. R. Altwicker. Acetylene in the atmosphere : Sources, representative ambient concentrations and ratios to other hydrocarbons. *Atmospheric Environment (1967)*, 12(6) :1289–1296, 1978.
- [13] H. K. Chagger, A. Kendall, A. McDonald, M. Pourkashanian, and A. Williams. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. *Applied Energy*, 60(2) :101–114, 1998.
- [14] D. L. Matson, J. C. Castillo, J. Lunine, and T. V. Johnson. Enceladus' plume : Compositional evidence for a hot interior. *Icarus*, 187(2) :569–573, 2007.
- [15] E. Herbst. Chemistry in the interstellar medium. *Annual Review of Physical Chemistry*, 46(1) :27–54, 1995.
- [16] A. G. G. M. Tielens. *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

- [17] Wikipedia. Rotational–vibrational spectroscopy — Wikipedia, the free encyclopedia. <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Rotational%E2%80%93vibrational%20spectroscopy&oldid=1110230280>, 2023. [Online; accessed 30-May-2023].
- [18] M. Lepère. Cours de profils spectraux. *Université de Namur*, 2023.
- [19] I. E. Gordon, L. S. Rothman, R. J. Hargreaves, R. Hashemi, E. V. Karlovets, F. M. Skinner, E. K. Conway, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. Weislo, A. A. Finenko, K. Nelson, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. V. Chance, A. Coustenis, B. J. Drouin, J. –M. Flaud, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Jacquemart, E. J. Mlawer, A. V. Nikitin, V. I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G. C. Toon, H. Tran, V. G. Tyuterev, E. M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Canè, A. G. Császár, A. Dudaryonok, O. Egorov, A. J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J. J. Harrison, J. –M. Hartmann, V. –M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassi, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia–Tchana, N. N. Lavrentieva, T. J. Lee, D. A. Long, A. A. Lukashchuk, O. M. Lyulin, V. Yu. Makhnev, W. Matt, S. T. Massie, M. Melosso, S. N. Mikhailenko, D. Mondelain, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. Perrin, O. L. Polyansky, E. Raddaoui, P. L. Raston, Z. D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tóbiás, I. Sadiq, D. W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S. A. Tashkun, J. Vander Auwera, I. A. Vasilenko, A. A. Viganin, G. L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, and S. N. Yurchenko. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 277 :107949, 2022.
- [20] T. Delahaye, R. Armante, N. A. Scott, N. Jacquinet–Husson, A. Chédin, L. Crépeau, C. Crevoisier, V. Douet, A. Perrin, A. Barbe, V. Boudon, A. Campargue, L. H. Coudert, V. Ebert, J. M. Flaud, R. R. Gamache, D. Jacquemart, A. Jolly, F. Kwabia Tchana, A. Kyuberis, G. Li, O. M. Lyulin, L. Manceron, S. Mikhailenko, N. Moazzen–Ahmadi, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. Nikitin, V. I. Perevalov, C. Richard, E. Starikova, S. A. Tashkun, V. G. Tyuterev, J. Vander Auwera, B. Vispoel, A. Yachmenev, and S. Yurchenko. The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 380 :111510, 2021.
- [21] R. R. Gamache and B. Vispoel. On the temperature dependence of half-widths and line shifts for molecular transitions in the microwave and infrared regions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 217 :440–452, 2018.
- [22] W. Voigt. Über das gesetz der intensitätsverteilung innerhalb der linien eines gasspektrums. *Sitzungsberichte*, 1912.
- [23] R. R. Gamache, B. Vispoel, M. Rey, A. Nikitin, V. Tyuterev, O. Egorov, I. E. Gordon, and V. Boudon. Total internal partition sums for the HITRAN2020 database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 271 :107713, 2021.
- [24] M. Šimečková, D. Jacquemart, L. S. Rothman, R. R. Gamache, and A. Goldman. Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 98(1) :130–155, 2006.
- [25] T. Roland. Caractérisation d’un spectromètre laser à cascade quantique à haute résolution spectrale. *Mémoire de master en physique : Université de Namur*, 2022.
- [26] R.J. Glauber, J.L. Hall, and T.W. Hänsch. Quantum-mechanical theory of optical coherence - Laser-based precision spectroscopy and optical frequency comb techniques. *Advanced information on the Nobel Prize in Physics 2005*, 2005.
- [27] A. Hugi, G. Villares, S. Blaser, H. C. Liu, and J. Faist. Mid-infrared frequency comb based on a quantum cascade laser. *Nature*, 492(74287428) :229–233, 2012.



- [28] L. Schubert, P. Langner, D. Ehrenberg, V. A. Lorenz-Fonfria, and J. Heberle. Protein conformational changes and protonation dynamics probed by a single shot using quantum-cascade-laser-based ir spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 156(20) :204201, 2022.
- [29] 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 :108239, 2022.
- [30] N. Dricot. Détermination de l’intensité absolue de raies de la bande  $\nu_4 + \nu_5$  de l’acétylène par spectroscopie à double peigne de fréquence. *Projet de recherche en physique : Université de Namur*, 2022.
- [31] J. Vander Auwera. Absolute intensities measurements in the  $\nu_4 + \nu_5$  band of  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  : Analysis of Herman–Wallis effects and forbidden transitions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 201(1) :143–150, 2000.
- [32] D. Jacquemart, J. Y. Mandin, V. Dana, L. Régalia-Jarlot, X. Thomas, and P. Von der Heyden. Multispectrum fitting measurements of line parameters for  $5\mu\text{m}$  cold bands of acetylene. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 75(4) :397–422, 2002.
- [33] M. Lepère, G. Blanquet, J. Walrand, J.-P. Bouanich, M. Herman, and J. Vander Auwera. Self-broadening coefficients and absolute line intensities in the  $\nu_4 + \nu_5$  band of acetylene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 242(1) :25–30, 2007.
- [34] L. Gomez, D. Jacquemart, N. Lacombe, and J. Y. Mandin. New line intensity measurements for  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  around  $7.7\mu\text{m}$  and HITRAN format line list for applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(15) :2256–2264, 2010.
- [35] Daniel Lambot. Etude de l’élargissement collisionnel de raies d’absorption infrarouge en phase gazeuse : application à la bande  $\nu_5$  de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . *Mémoire : Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix*, 1993.
- [36] P. Varanasi, L. P. Giver, and F. P. J. Valero. Infrared absorption by acetylene in the 12–14  $\mu\text{m}$  region at low temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 30(6) :497–504, 1983.
- [37] D. Robert and J. Bonamy. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations. *Journal de Physique*, 40(10) :923–943, 1979.
- [38] Y. Kabbadj, M. Herman, G. Di Lonardo, L. Fusina, and J. W. C. Johns. The bending energy levels of  $\text{C}_2\text{H}_2$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 150 :535–565, 1991.