

ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

Simulation des spectres

But du TP : Synthétiser des spectres moléculaires dans l'infrarouge grâce à des outils informatiques.

1. Principe et manipulation

Dans un premier temps, nous synthétisons des raies moléculaires de N_2O grâce au logiciel IDL. Nous faisons varier différents paramètres tels que la pression, la température, la propriété de la fonction d'appareillage (Gaussienne ou Lorentzienne), le produit des deux nous donne la fonction d'appareillage.

Nous étudions chaque changement de paramètres sur la morphologie des spectres. Notamment l'élargissement naturel des spectres, l'effet doppler, l'effet de la pression et enfin l'effet de la température.

L'effet d'élargissement naturel des spectres n'a pas d'influence primordiale sur la morphologie des spectres. C'est en effet le plus faible par rapport à l'effet doppler et l'effet de la pression. Nous ne pourrions en aucun cas l'éliminer.

L'effet Doppler est le phénomène dans lequel la fréquence de la radiation est déplacée quand la source se rapproche ou s'éloigne de l'observateur. L'observateur ici est notre détecteur, la source est notre molécule. Dans la vie de tous les jours, l'effet Doppler est observable pour une sirène de pompier par exemple, le son est plus aigu lorsque le véhicule s'approche, et plus grave lorsqu'il s'éloigne.

Au niveau moléculaire l'effet Doppler peut être traduit par ces équations :

$$v = v_0 \times \frac{v}{1 + v/c}$$

où c est la célérité de la lumière. Cette équation peut se mettre sous la forme suivante pour une température T et une molécule de masse m donnée :

$$\Delta\nu = \left(\frac{2\nu}{c} \right) \times \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}$$

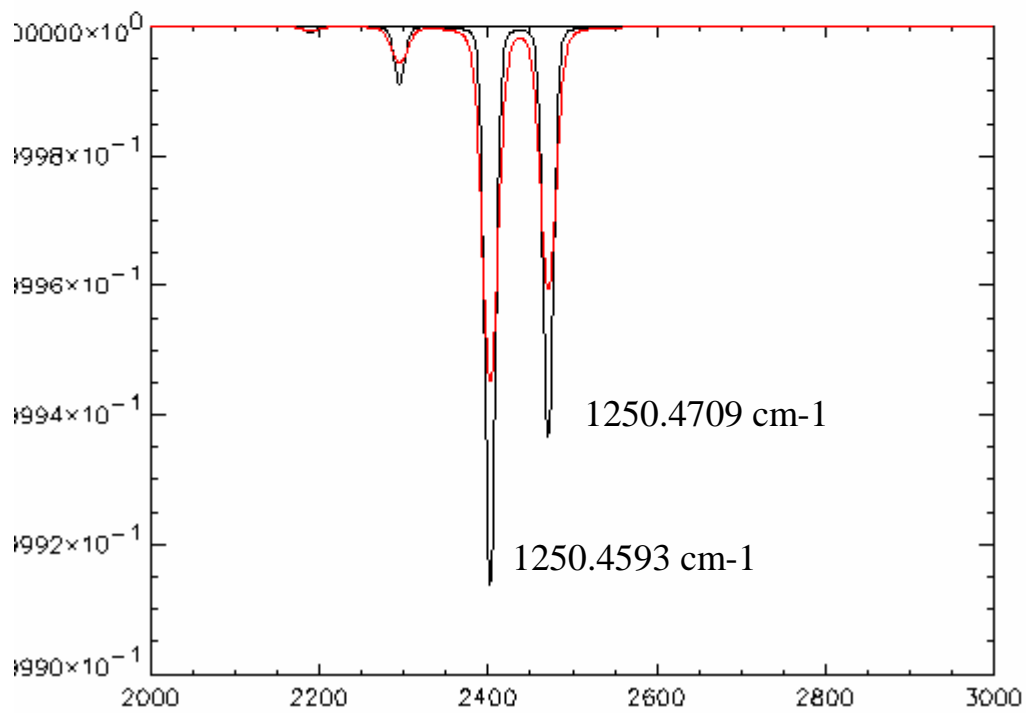
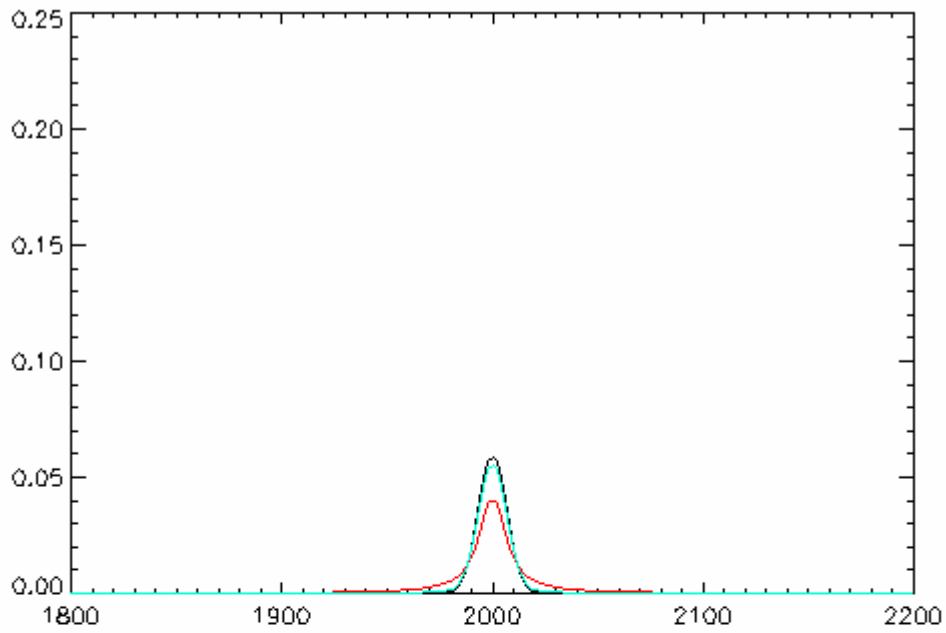
On voit donc bien sous cette forme que l'effet de température intervient à la puissance $1/2$ sur l'élargissement des pics des spectres infrarouges.

La deuxième partie du TP consiste à synthétiser les spectres d'absorption de molécules observées dans le TP intitulé "absorption dans l'infrarouge, partie expérimentale". Nous utilisons le programme 'base3.pro', nous introduisons les paramètres suivants : Concentration, température et pression.

2. Résultats

2.1. Synthèse de raies moléculaires

Nous choisissons d'étudier la molécule d' N_2O . La courbe rouge est de type lorentzien, la courbe noire de type gaussien, enfin la courbe turquoise est la convolution entre les deux.

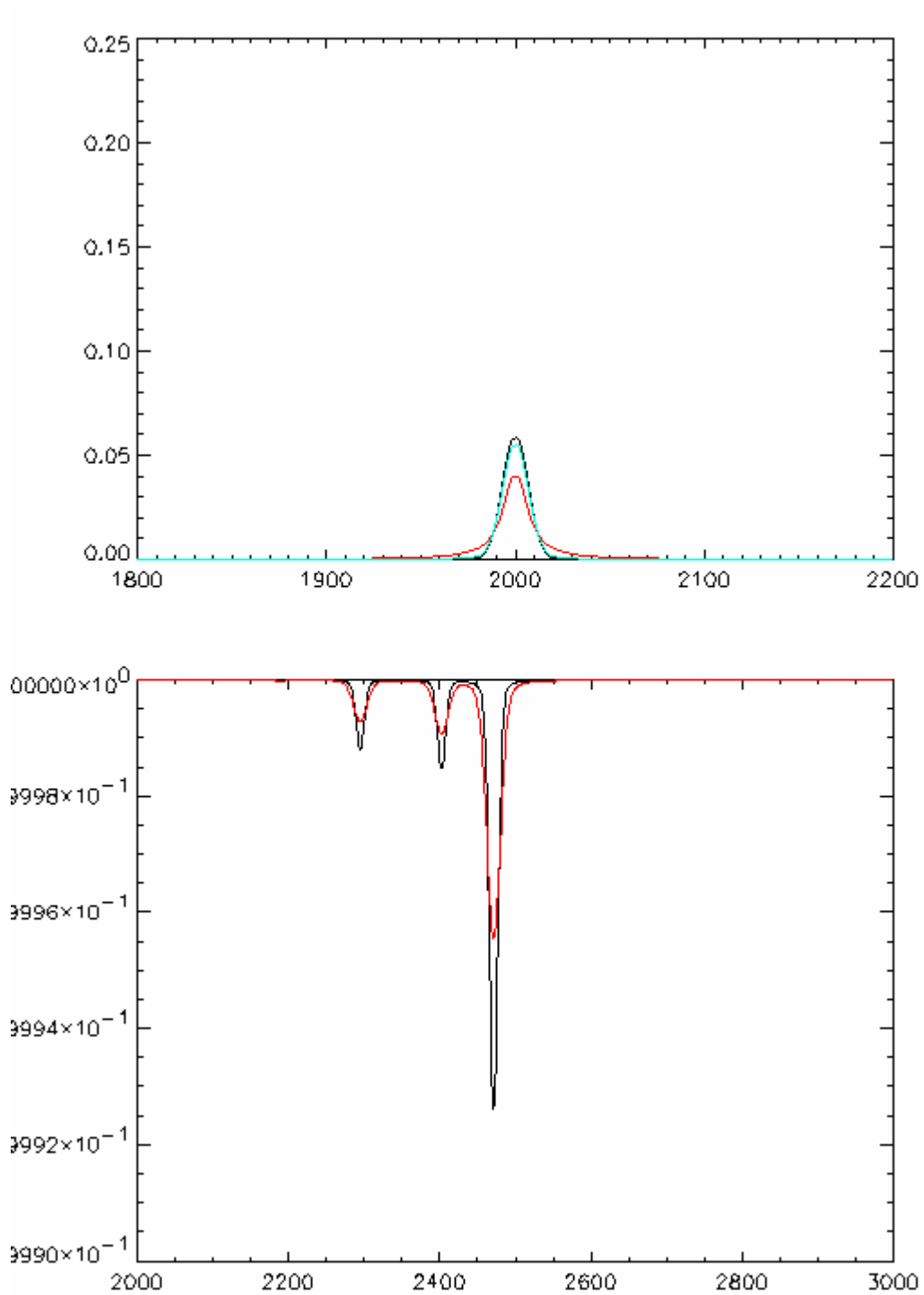


Ce spectre a été réalisé avec les paramètres suivants :

- T=20°C,
- P=2 hPa
- laser : 40/40
- Fonction d'appareil 80/20

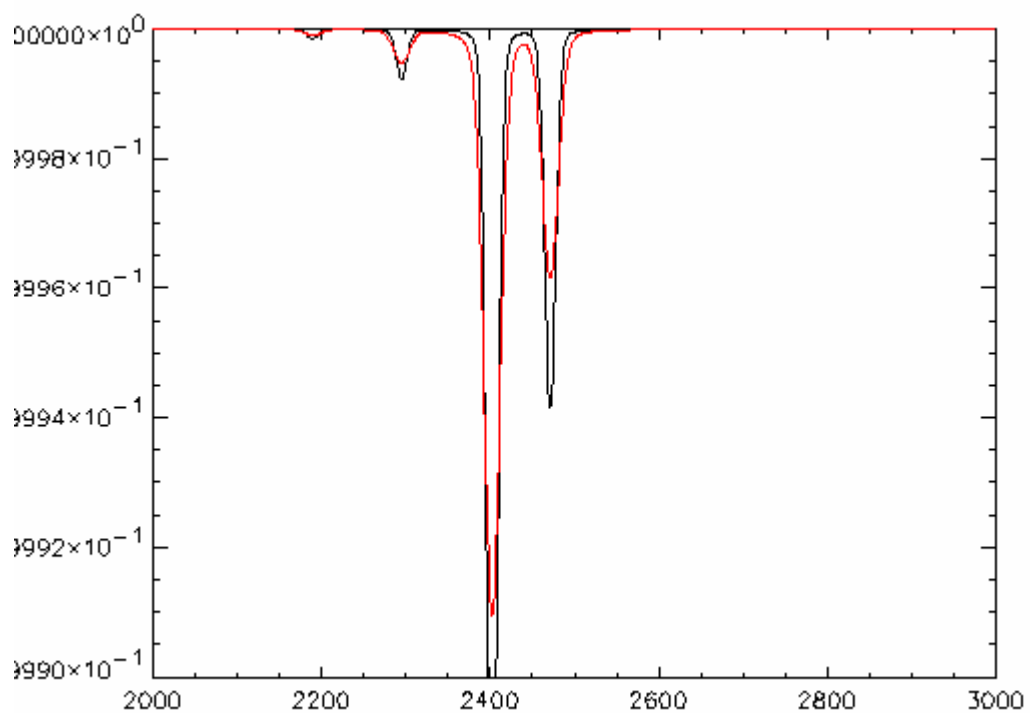
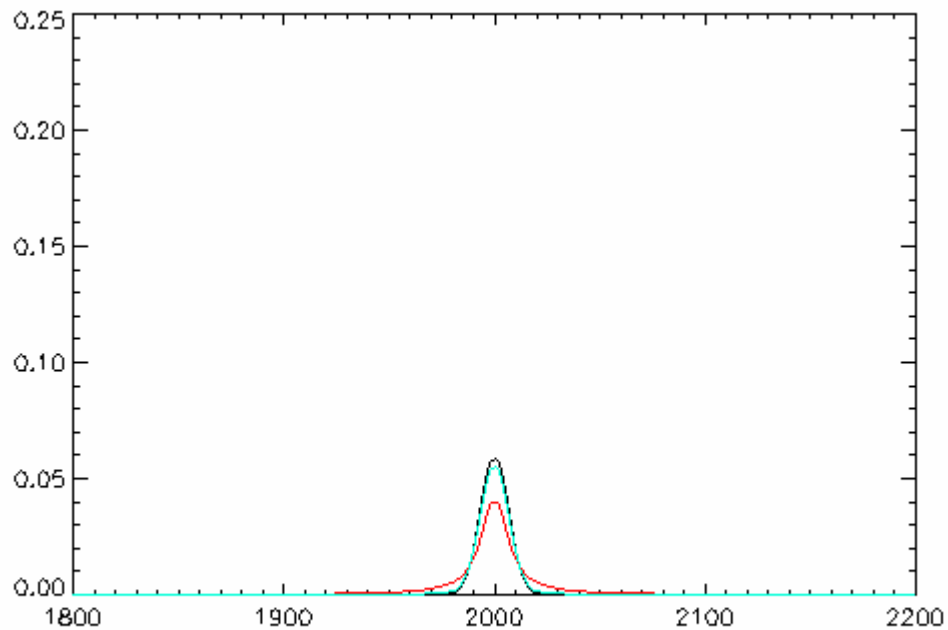
- *Influence de la température*

Nous nous plaçons à $T=-50^{\circ}\text{C}$ avec les même paramètres que précédemment et nous obtenons le spectre suivant :



Nous remarquons que la température a une influence directe sur l'absorbance des pics. En effet nous remarquons que le pic situé à $1250,4593\text{ cm}^{-1}$ baisse radicalement d'intensité. La température joue essentiellement sur l'absorbance des hauts niveaux d'énergie.

En effet, en traçant le même spectre à 50°C , nous remarquons que l'intensité de notre pic augmente de façon importante.

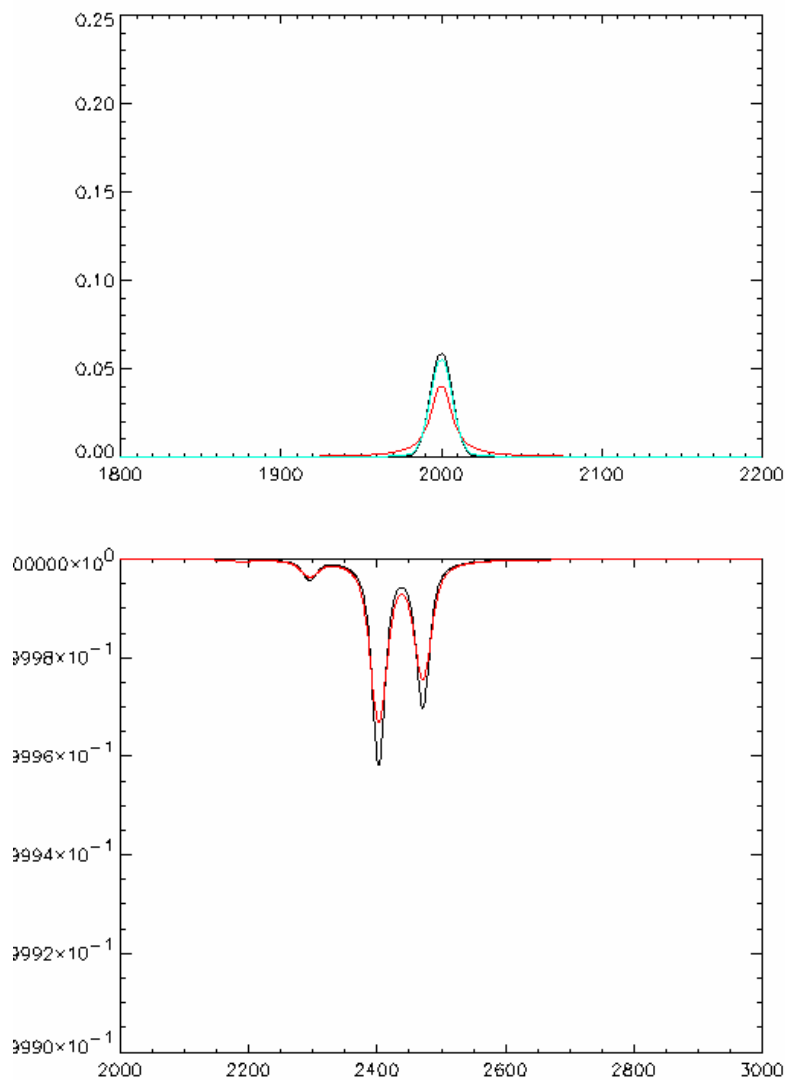


Nous remarquons que les pics les plus fins se trouvent pour une température très basse. En effet, nous pouvons observer une légère augmentation de la largeur des pics avec la température. Les pics du spectre tracé à 50°C sont les plus larges que nous avons obtenues. Nous en déduisons donc qu'il sera difficile d'obtenir des pics plus fin bien qu'en diminuant la température ou la pression. Le spectre tracé à -50°C, nous montre donc l'élargissement naturel des raies qu'on ne peut diminuer.

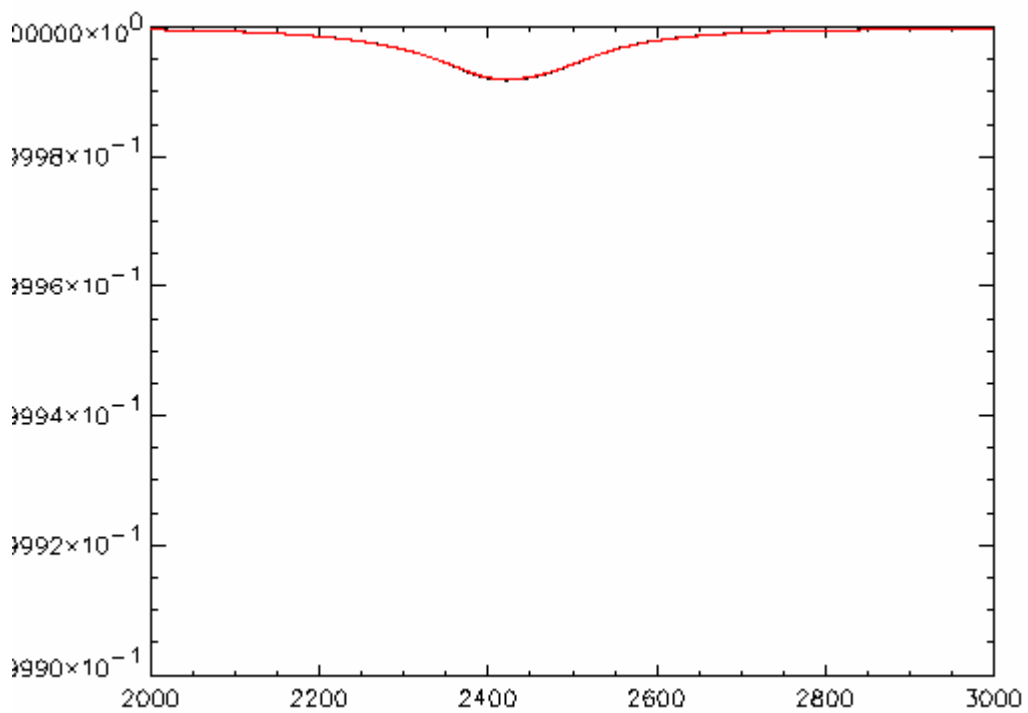
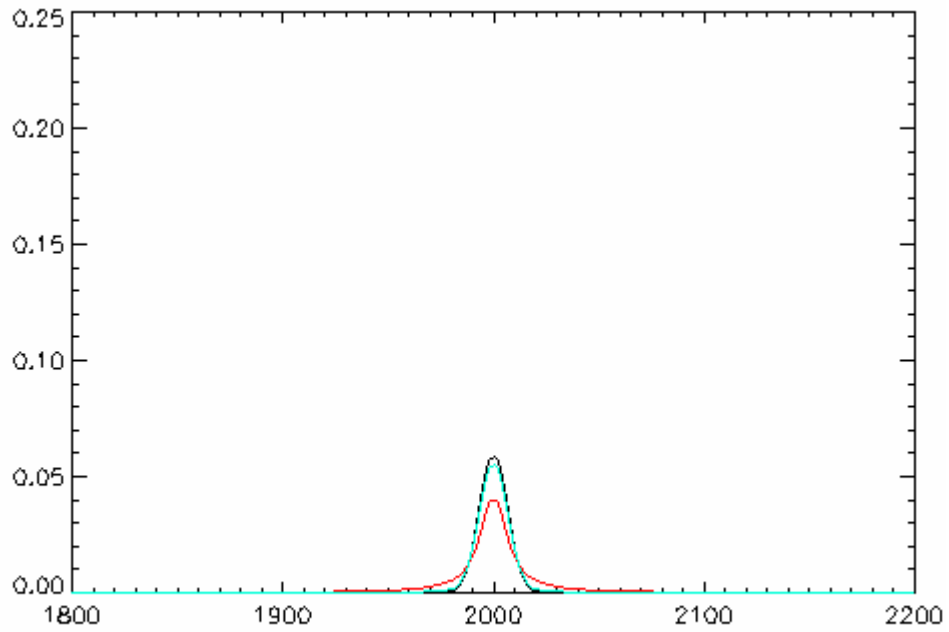
- *Influence de la pression*

Nous réglons nos paramètres de façon à ne faire varier uniquement la pression.

Nous obtenons les spectres suivants :



T=20°C, P=20 hPa, laser 40/40 80/20



T=20°C, P=200 hPa, laser: 40/40 80/20

L'effet de la pression est beaucoup plus remarquable que l'effet de la température, on remarque une grande différence dans la morphologie des pics.

Les spectres ont été réalisés en augmentant la pression à chaque fois, nous observons bien l'élargissement dû à la pression. On remarque qu'avec des pressions élevées ($P > 50 \text{ hPa}$) qu'il devient difficile de distinguer les différentes raies du spectres.

Lorsque la pression augmente, nous savons que la probabilité de choc entre les molécules augmente, en effet le volume diminue pour un nombre de molécule identique. Ainsi une augmentation de la pression aura pour effet de diminuer la durée de vie « Δt » de l'état excité des molécules. Lorsque les molécules se rencontrent celle-ci retourne à l'état fondamental. Or l'élargissement des raies peut se traduire de la façon suivante :

$$\Delta \nu = (2\pi\Delta t)^{-1}$$

Si Δt diminue, nous avons un élargissement des raies ($\Delta \nu$).

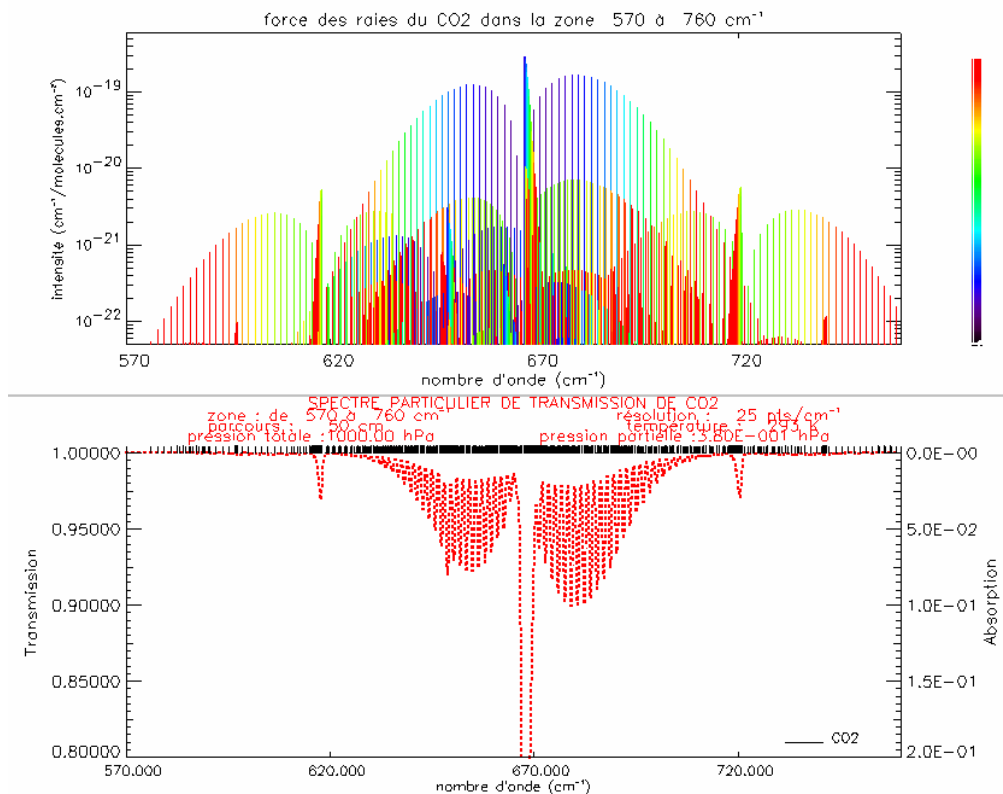
Pour travailler dans des conditions optimales, nous devons donc nous trouver dans des conditions de basse température et de basse pression. Ainsi la largeur des raies sera minimale.

Pour des conditions de température élevée, les raies adoptent un profil de courbe plutôt Gaussien. En ce qui concerne les basses pressions, les raies adoptent un profil de courbe Lorentzien.

2.2. Synthèse de spectre d'absorption

Nous utilisons maintenant le programme 'base3.pro' pour synthétiser les spectres de molécule que nous avons observés dans le TP précédent celui-ci.

Nous commençons par le spectre du CO₂. Le spectre obtenu est quasi identique à celui que nous avons tracé dans le TP IR1.



Le premier spectre met en relation l'intensité d'absorption en fonction du nombre d'onde. Il met en évidence les bandes de rotation.

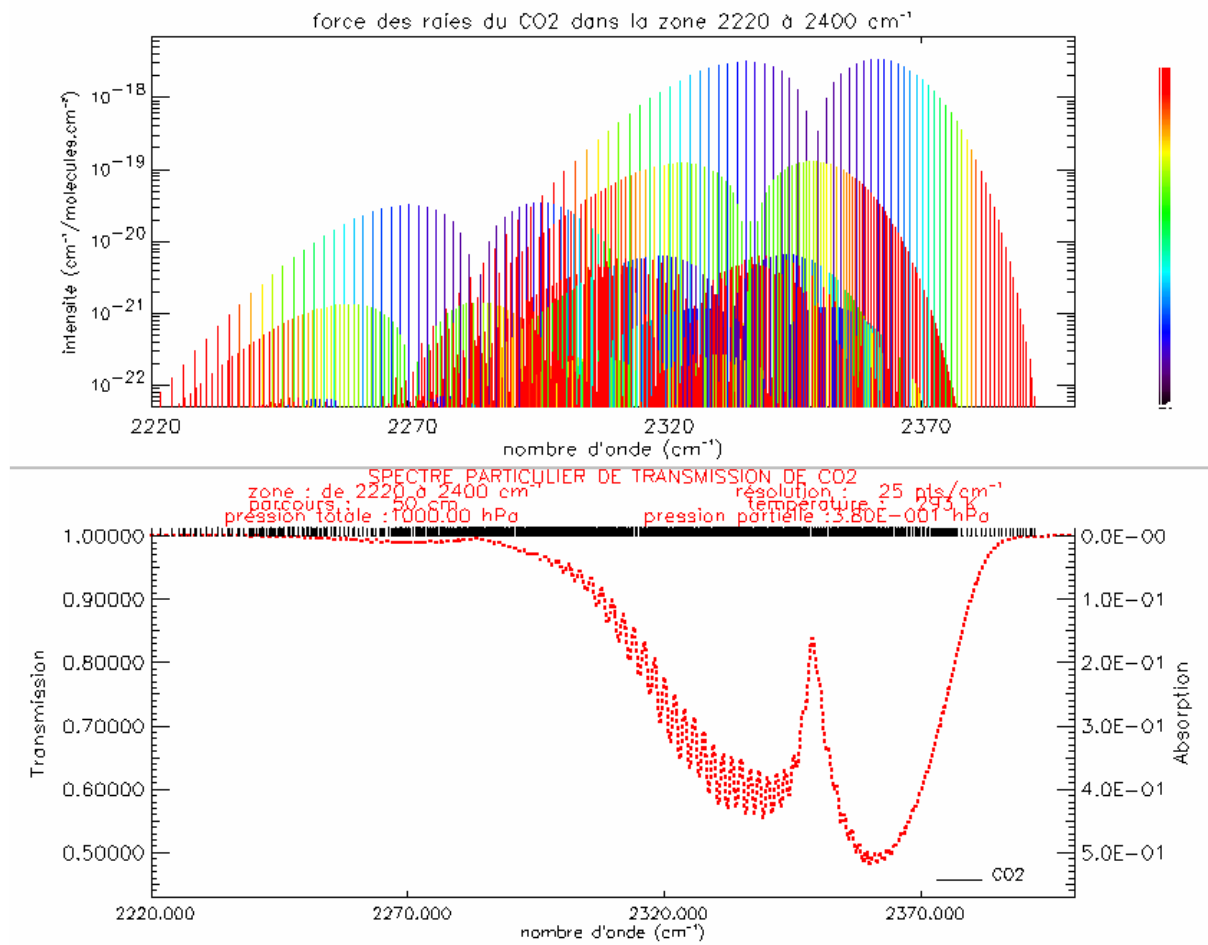
Le deuxième spectre est le spectre de rotation-vibration du CO₂. Il est tracé en fonction de la transmission avec la fréquence d'absorption.

Sur le spectre de rotation, la couleur bleue représente une transition qui se déroule à basse température et en rouge, une transition qui se déroule à haute température.

L'isotope 13 du carbone est observable ici ainsi que le carbone 12.

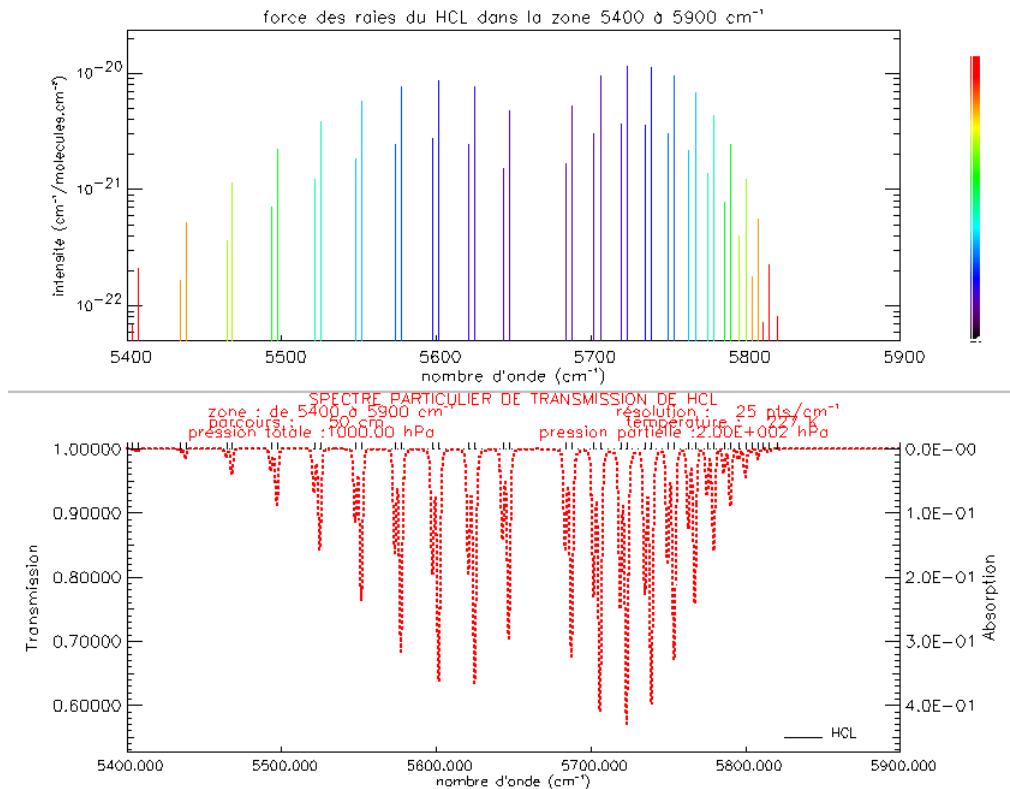
Sur le spectre de rotation, on observe deux branches distinctes :

- **branche P** : $\Delta J = -1$ où J augmente vers les faibles nombres d'onde
- **branche R** : $\Delta J = +1$ où J augmente vers les grands nombres d'onde



Nous observons ici la branche P et la branche R du spectre de rotation vibration. Celui ressemble au spectre que nous avons tracé dans le TP précédent.

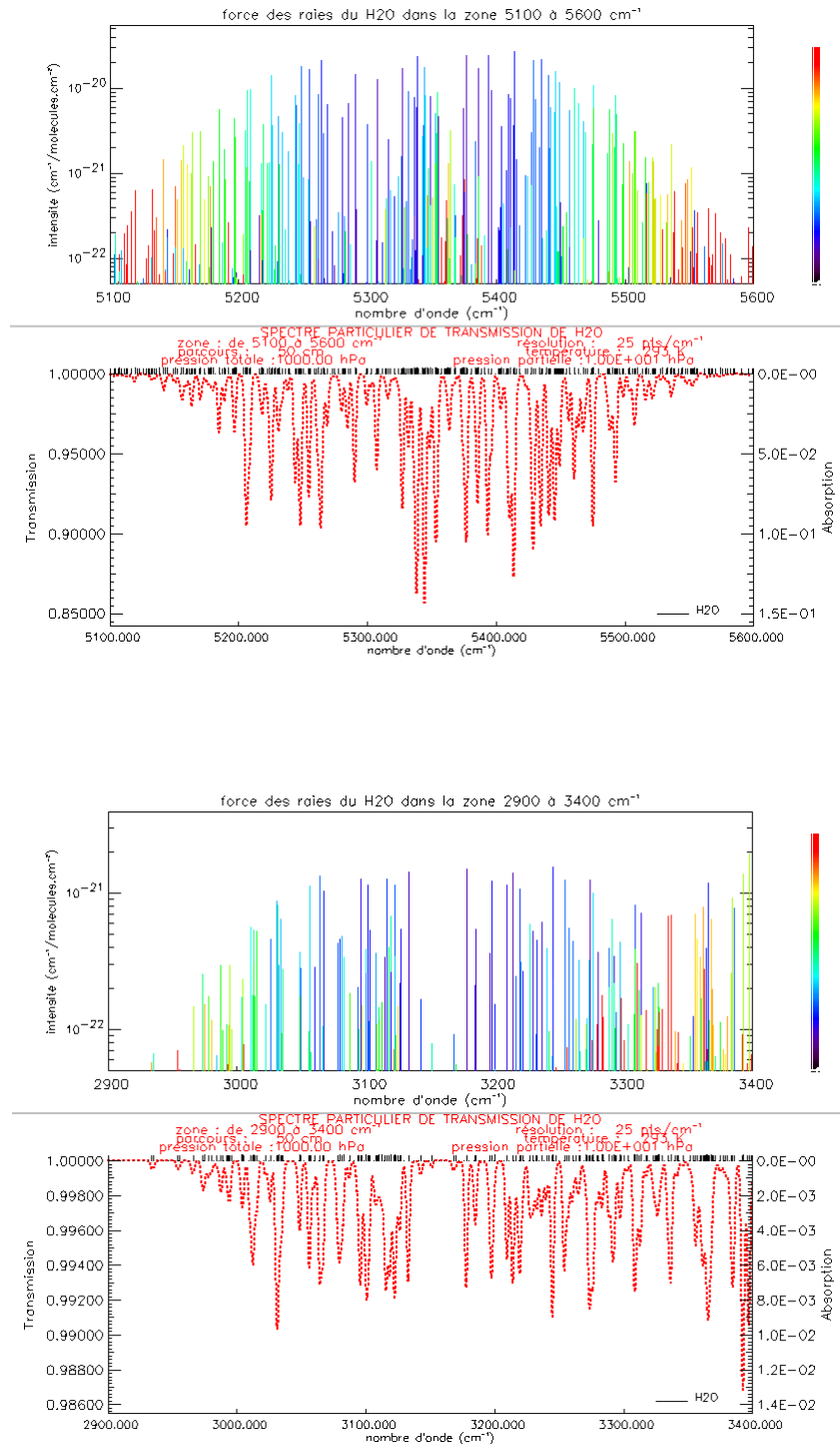
Nous traçons ensuite, le spectre d'HCl :



Nous remarquons sur les deux spectres la présence des deux isotopes du chlore (^{35}Cl , ^{37}Cl). Le pic du à H^{37}Cl est déplacé vers les faibles nombres d'onde par rapport à celle de H^{35}Cl , à cause de la masse réduite plus grande. Nous remarquons ici le gap zéro qui est le centre de la bande.

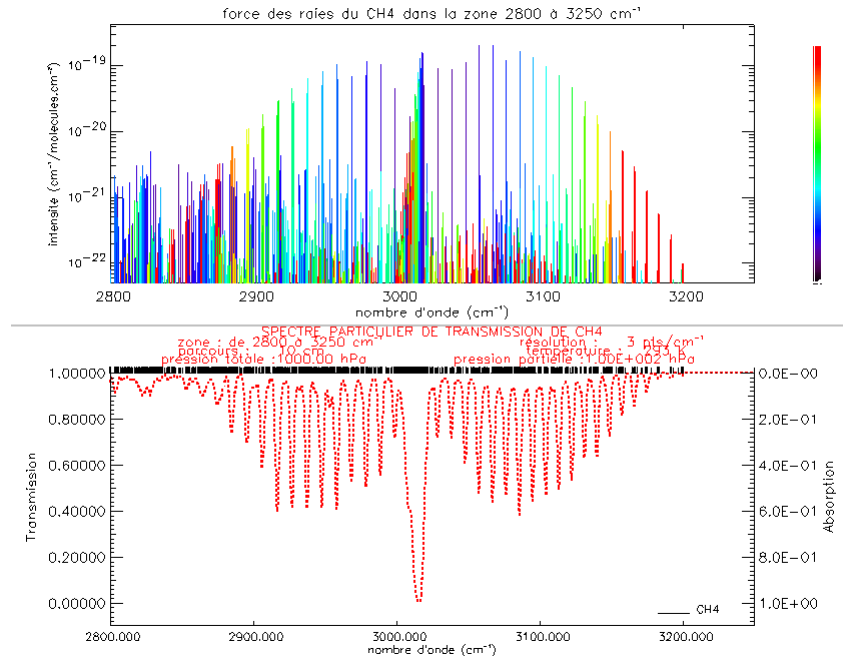
Nous avons simulé les différents spectres d' H_2O afin de retrouver les spectres que nous avons obtenus lors de l'analyse de l'air par infrarouge dans le TP IR1.

Les spectres obtenus sont les suivants :



Nous remarquons ici les branches P, Q et R. Si nous comparons les spectres obtenus dans le TP IR1, nous remarquons une forte ressemblance.

Le dernier spectre que nous avons simulé est celui du CH₄ qui comporte une bande caractéristique vers 3020 (cm⁻¹).



CONCLUSION

La première partie de ce TP nous a permis d'observer l'influence de certains facteurs sur la morphologie des spectres d'absorption et mettre en évidence les types d'élargissement qui intervenaient.

Nous en concluons que l'élargissement le plus important est celui dû à la pression. Il suffira donc de travailler à basse pression pour l'éliminer. D'autre méthode permette de diminuer l'élargissement dû à l'effet Dropper (lamp dib...).

Concernant la deuxième partie, celle-ci nous a permis de déterminer quelles molécules étaient responsables de l'effet de serre dû au phénomène d'absorption.