



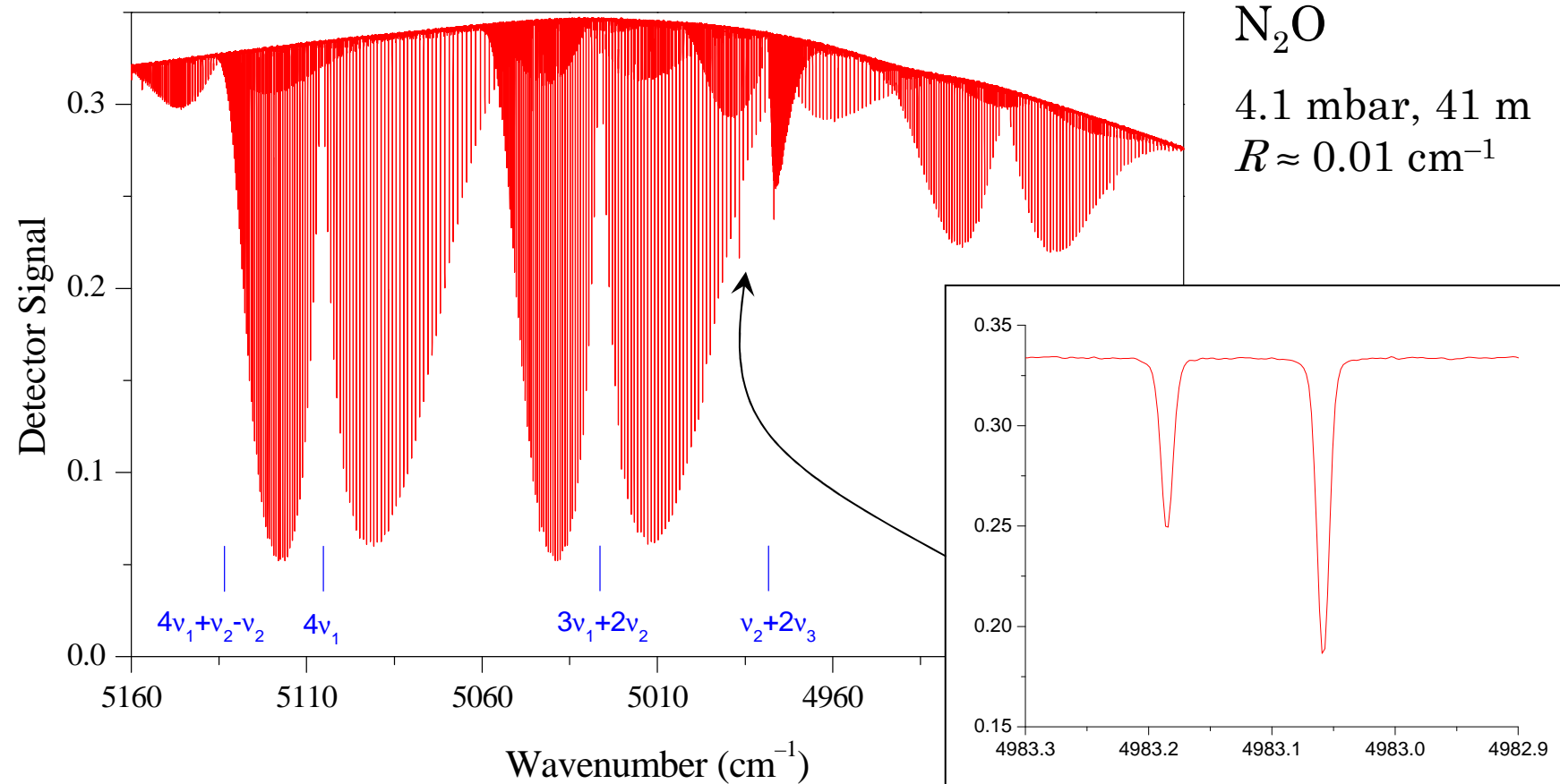
SPECATMO
ILE DE RÉ 2009

Spectroscopie IR mesures laboratoires

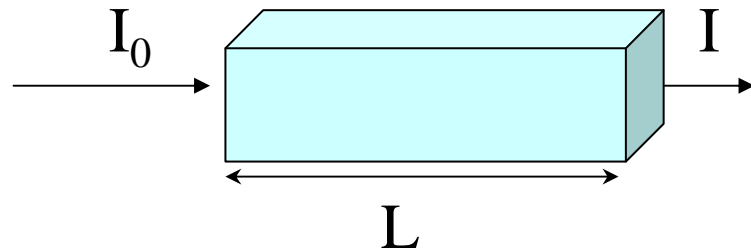


-
- ✖ Définition des paramètres spectroscopiques expérimentaux
 - ✖ Dispositifs instrumentaux
FTS
Diode Laser, CRDS, ICLAS
 - ✖ Méthodes d'obtention des paramètres spectraux expérimentaux (simple et multi-spectres)
 - ✖ Présentation des Bases de données
 - ✖ Exemples d'études spectroscopiques

Spectroscopie d'absorption : Loi de Beer-Lambert

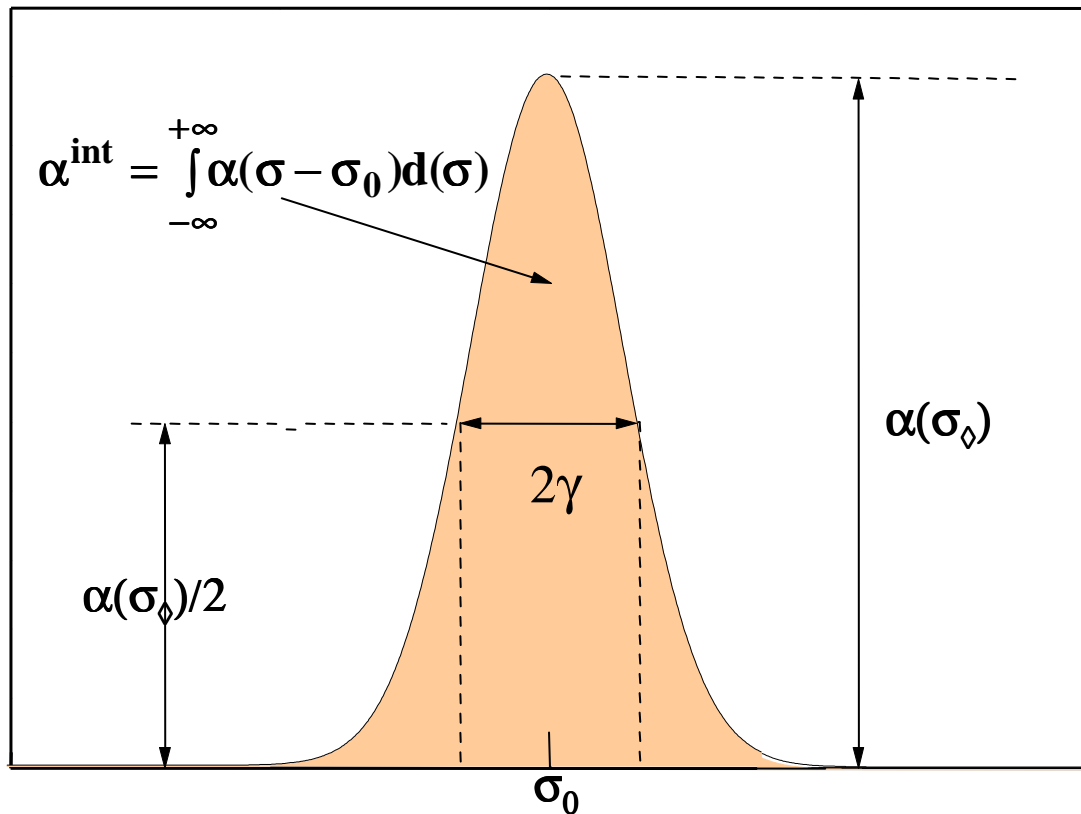


Loi de Beer-Lambert



$$B_{th}(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)} = e^{-\alpha(\sigma)L}$$

$\alpha(\sigma)$ coefficient d'absorption par unité de longueur en cm^{-1}



$$\alpha(\sigma - \sigma_0) = \alpha^{\text{int}} \cdot \Phi(\sigma - \sigma_0)$$

Intensité intégrée

Profil de la raie (normalisé)

- ✓ Position
- ✓ Intensité
- ✓ Largeur

➤ Coefficient d'absorption intégré par unité de pression

$$S_{\sigma}^P \text{ (cm}^{-2} / \text{atm)} = \frac{\alpha^{\text{int}}}{P}$$

➤ Coefficient d'absorption intégré par densité de molécule

$$S_{\sigma}^N \text{ (cm}^{-2} / \text{molec.cm}^{-3}) = \frac{\alpha^{\text{int}}}{N}$$

$$S_{\sigma}^P = n_L \frac{T_0}{T} S_{\sigma}^N$$

T = température échantillon (K)
 $T_0 = 273.15$ K
 $n_L = 2.686766 \times 10^{19}$ molec \times cm $^{-3}$
nombre de Loschmidt

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sigma_{b \leftarrow a}}{Q(T)} I_a \exp(-hcE_a/kT) [1 - \exp(-hc\sigma_{b \leftarrow a}/kT)] W_{b \leftarrow a}$$

Conversion en température



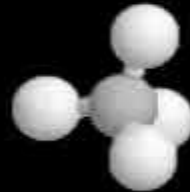
$$S_{\sigma}^N(T) = S_{\sigma}^N(T_{\text{ref}}) \cdot \left[\frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \right] \exp \left[\frac{-E''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right]$$

$T_{\text{ref}} = 296$ K (données HITRAN)

Nécessité de connaître le niveau d'énergie bas de la transition $E'' \equiv E_a$



CH₄ spectrum around 77K



Laboratoire de Spectrométrie Physique, UMR CNRS 5588
140 avenue de la Physique, 38402 Saint Martin d'Hères, France

$$\alpha(\sigma - \sigma_0) = \alpha^{\text{int}} \cdot \Phi(\sigma - \sigma_0)$$

Profil de la raie

pression

Profil
Gaussien

effet Doppler
uniquement

$$\gamma_D \propto \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Profil Voigt

$$\gamma_V = \sqrt{\gamma_D^2 + \gamma_L^2}$$

Profil Lorentzien

effet des collisions

$$\gamma_L = \gamma_S^0 \times P_{\text{abs}} + \sum_j \gamma_{j,j}^0 \times P_j$$

cm⁻¹/atm

Conversion en température

$$\gamma_L^0(296\text{K}) = \gamma_L^0(T) \left[\frac{T}{296} \right]^n$$

Fonction d'appareil

-Fonction d'appareil $f(\sigma)$ prenant en compte les caractéristiques instrumentales du spectromètre.

La répartition spectrale mesurée s'écrit :

$$\Rightarrow B_{\text{mesuré}}(\sigma) = B(\sigma) \otimes f(\sigma)$$

- Suivant les spectromètres, cette fonction a une incidence +/- grande
- Si mal modélisée : erreur répercutée sur les paramètres de raies

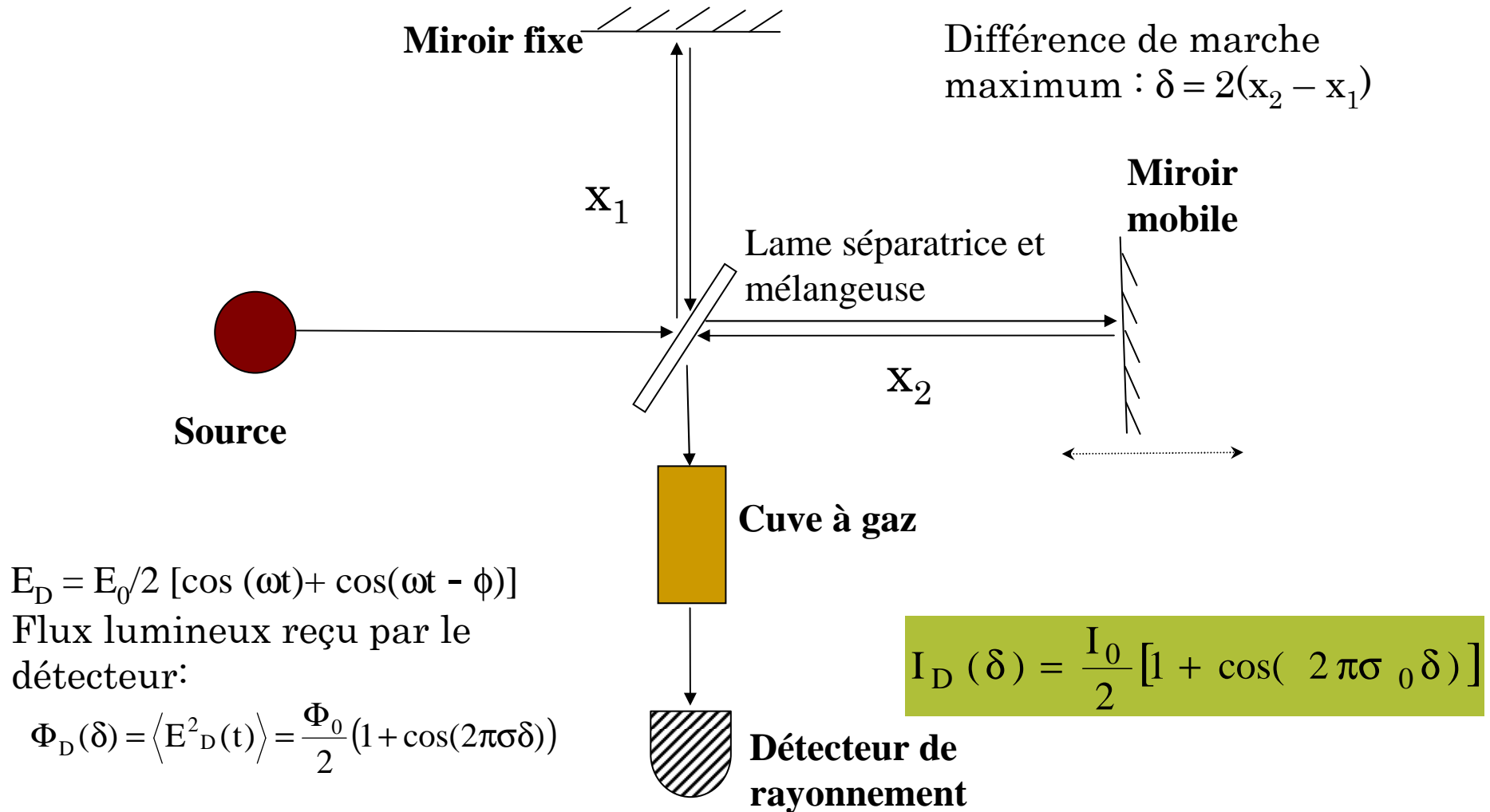
-
- ✘ Définition des paramètres spectroscopiques expérimentaux
 - ✘ **Dispositifs instrumentaux**
FTS
Méthodes plus sensibles CRDS
 - ✘ Méthodes d'obtention des paramètres spectraux expérimentaux (simple et multi-spectres)
 - ✘ Présentation des Bases de données
 - ✘ Exemples d'études spectroscopiques et comparaison avec la littérature.

Dispositifs instrumentaux

👉 Spectromètres par Transformation de Fourier

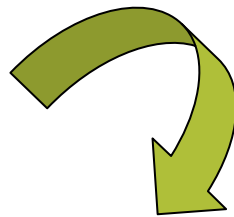
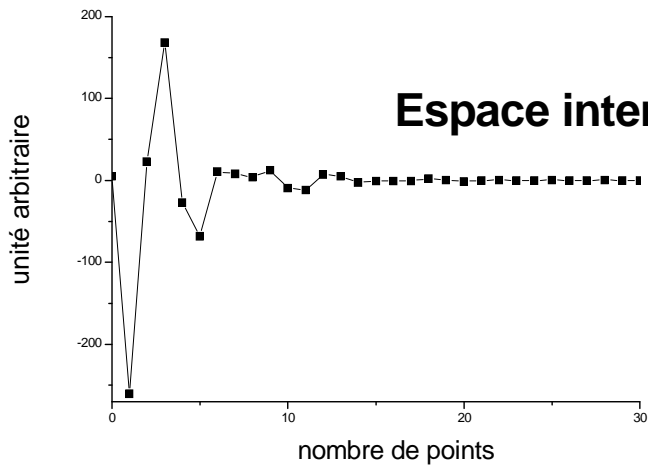
👉 Spectroscopie laser; technique CRDS

Principe de l'interféromètre de Michelson

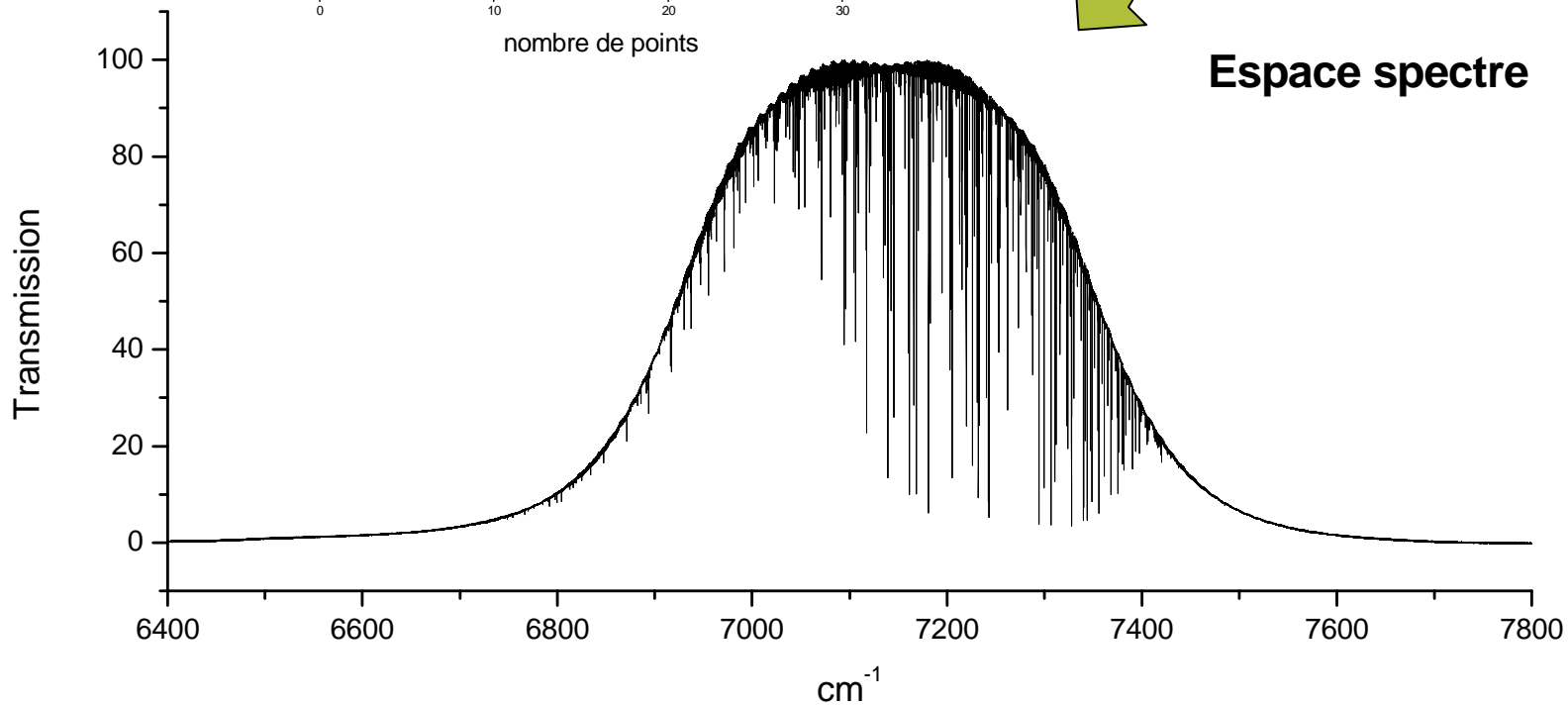


Rayonnement polychromatique:

$$I(\delta) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma \equiv \text{TF}[B(\sigma)]$$



TF

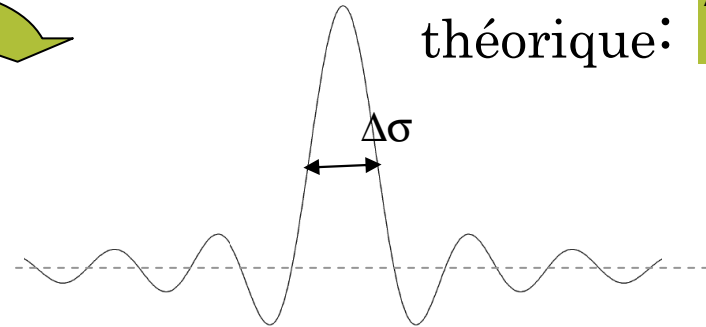
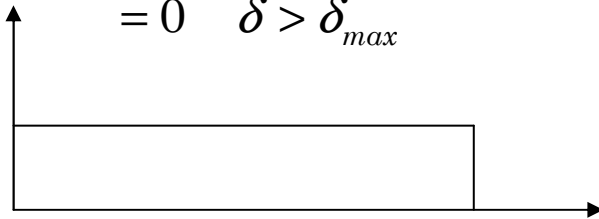


Fonction d'appareil du FTS

* Limitation de la différence de marche

$$f(\delta) = 1 \quad \delta \leq \delta_{max}$$

$$= 0 \quad \delta > \delta_{max}$$

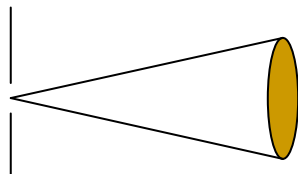


Résolution théorique: $\Delta\sigma = \frac{1}{2\delta_{max}}$

$$F(\sigma) = 2\delta_{max} \frac{\sin(2\pi\delta_{max}\sigma)}{2\pi\delta_{max}\sigma}$$

* Etendue du faisceau d'entrée

Le faisceau d'entrée a une étendue limitée par l'angle solide délimité par le diaphragme d'entrée vu du miroir collimateur .



$$P_{opt} = \left| \sin c \frac{\sigma_0 \Omega \delta}{2} \right|, \quad \Omega = \pi \frac{r^2}{f^2}$$

Cela provoque une **pondération optique** qui se traduit par une **apodisation** du sinus cardinal

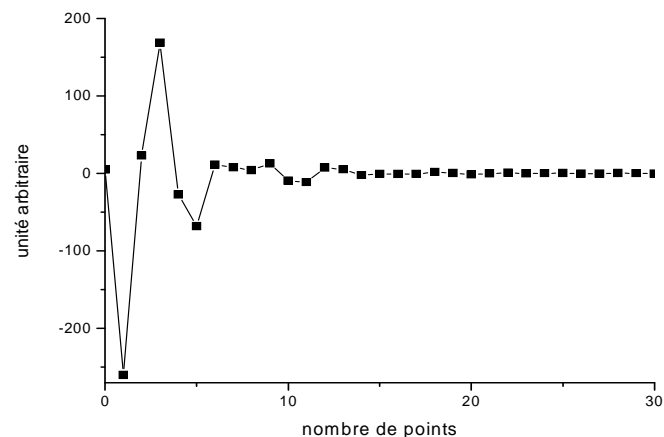
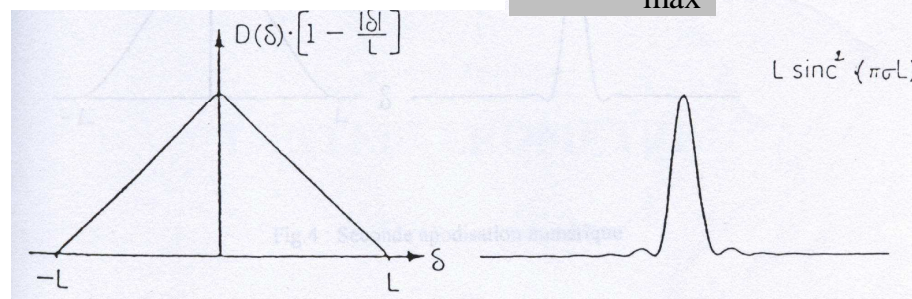
DDM max	Résolution non apodisée
6 m	0.0008 cm ⁻¹
3 m	0.0017 cm ⁻¹
1 m	0.005 cm ⁻¹

Définition Bruker:

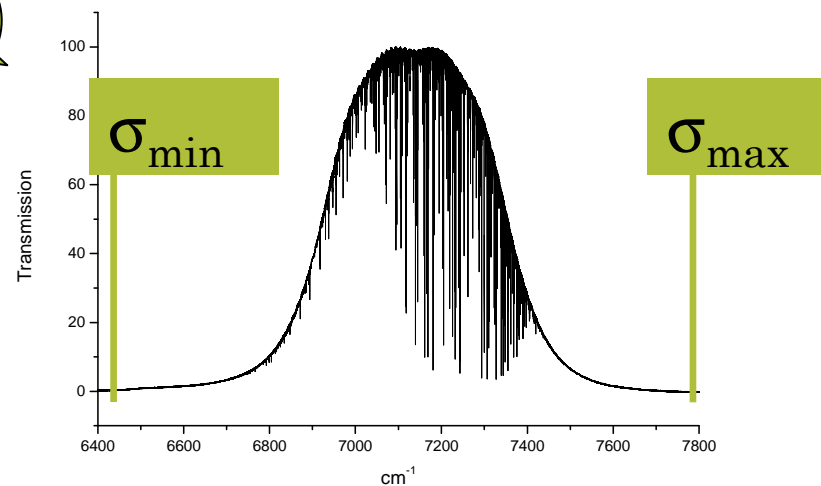
$$\Delta\sigma = \frac{0.9}{\delta_{\max}}$$

Pondération numérique (triangle)

$$\Delta\sigma = \frac{1}{\delta_{\max}}$$



TF



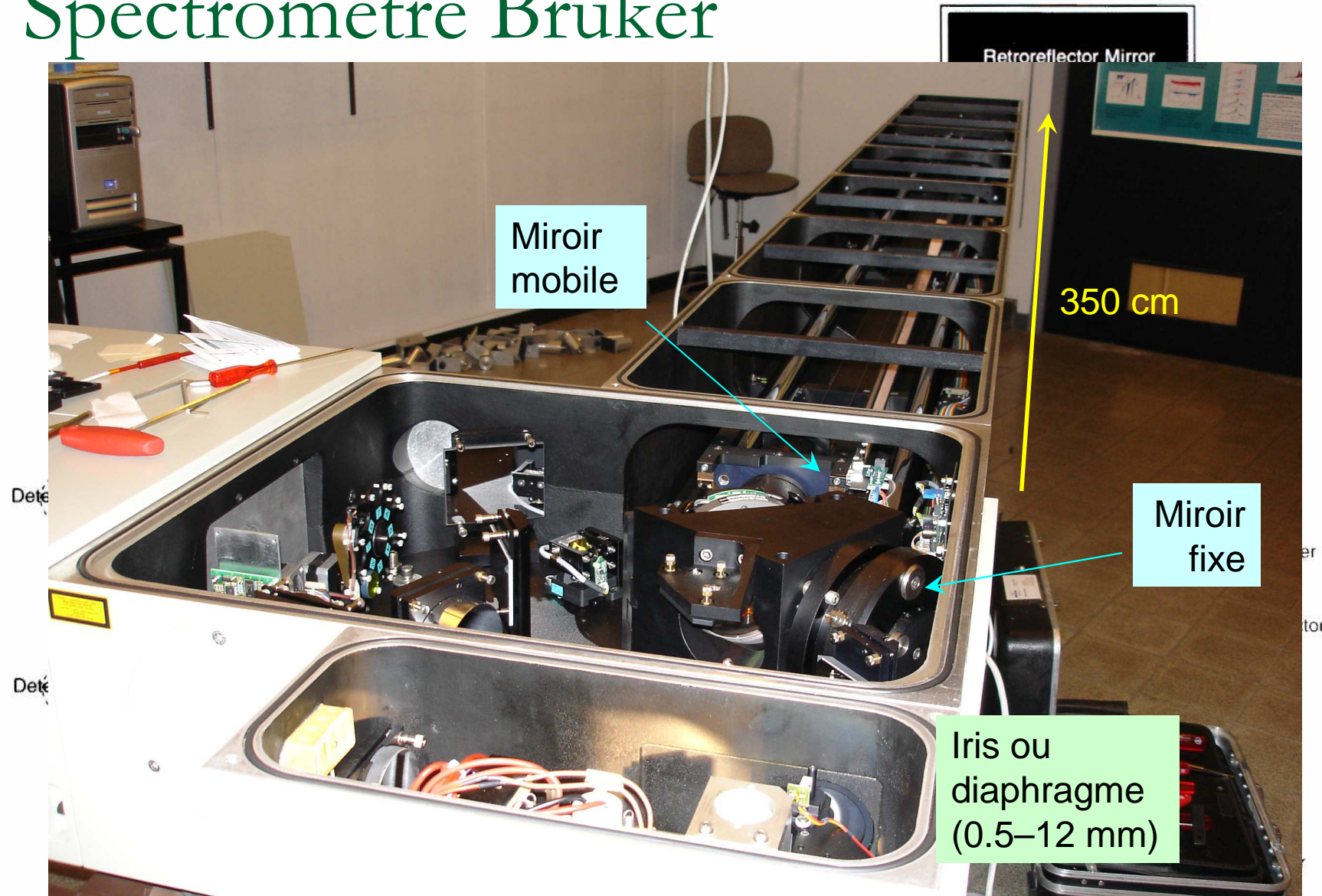
Choix du pas (interférogramme) $p \leq \frac{1}{2(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})}$

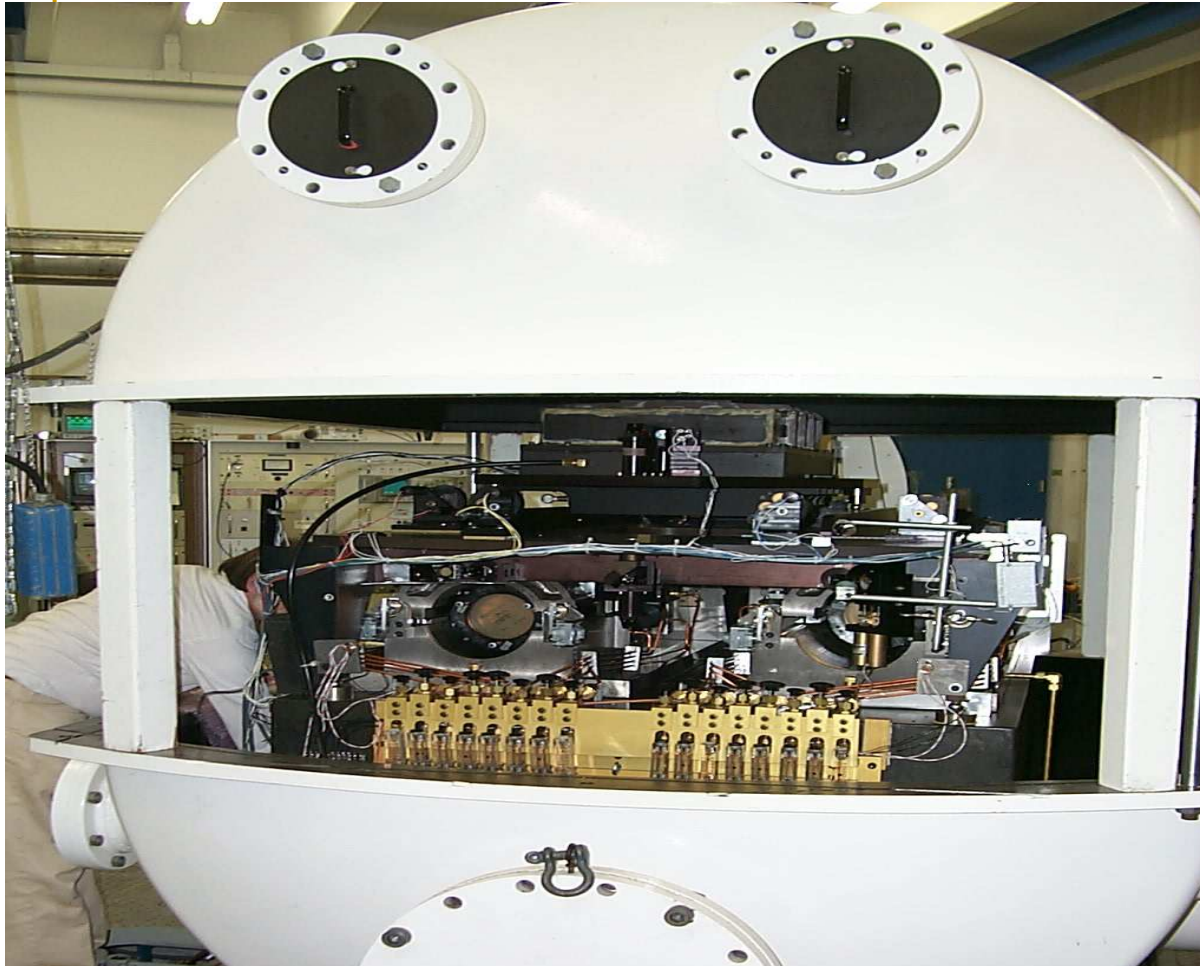
FTS commercial « Bruker »

Exemple IFS120-125HR ULB-IASB



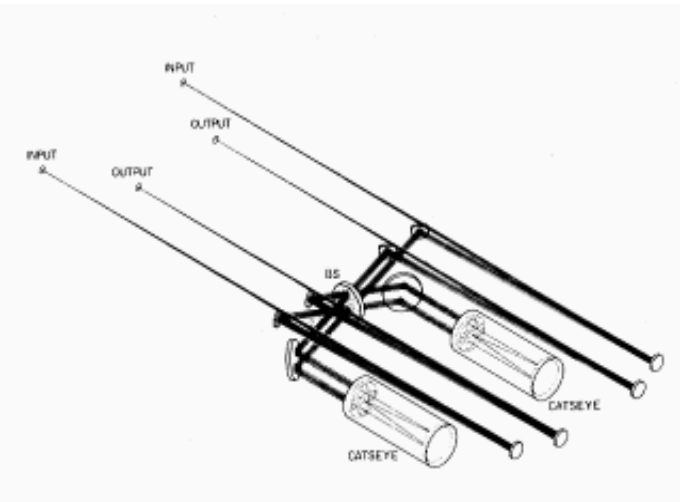
Spectromètre Bruker





FTS

Kitt Peak National Observatory, Arizona



Maximum path difference:	1 meter
Minimum resolution element:	0.005 1/cm (0.010 symmetric)
Spectral range:	550 1/cm to 45000 1/cm (2200 to 18 micrometers)
Throughput:	1 cm diameter at f/50 for R = 600,000
Position accuracy:	1.5 millifringe RMS at 6328
Typical wavenumber accuracy:	10^{-3} cm to 10^{-4} cm

Spectromètre TF type Connes

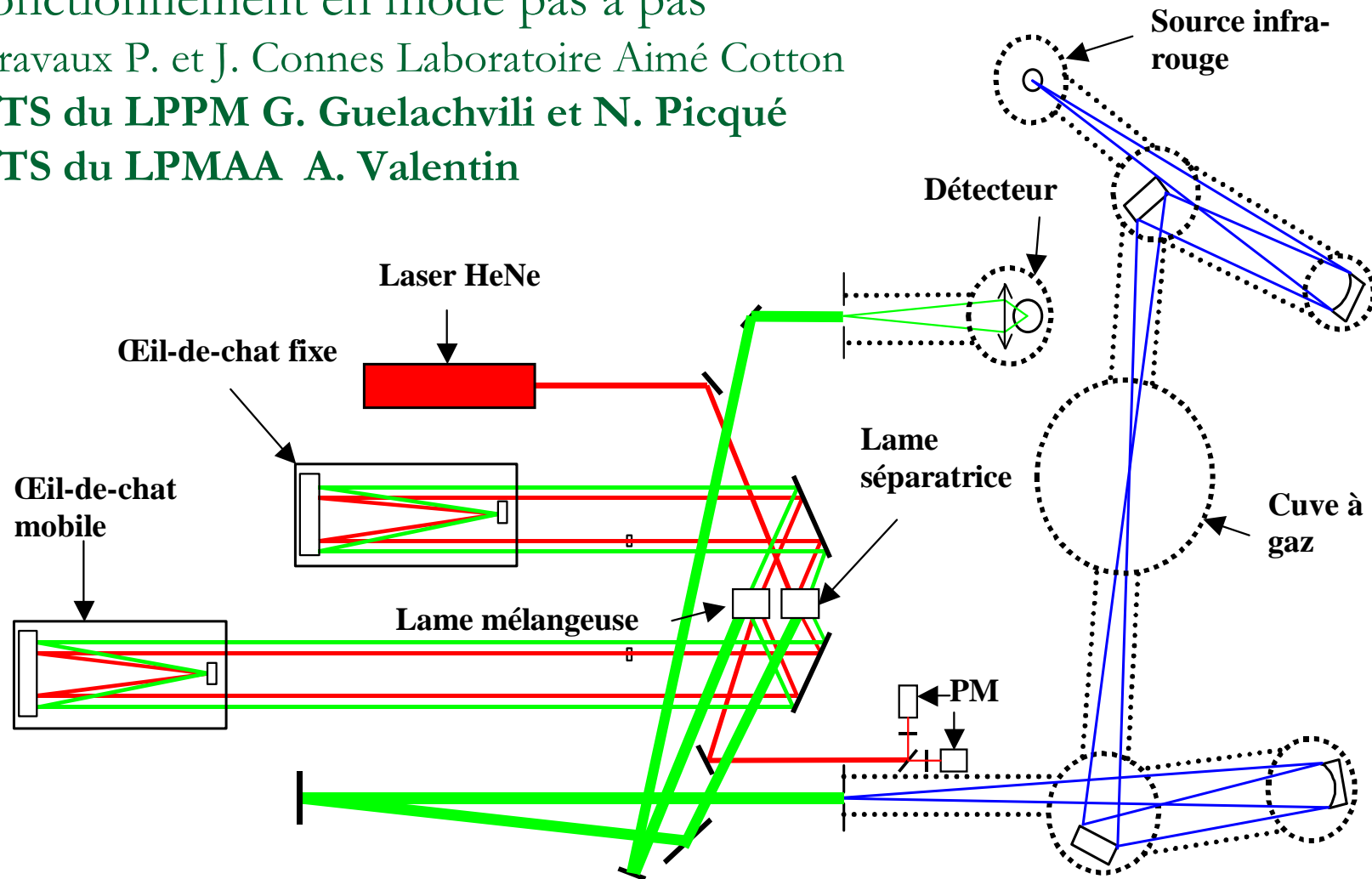


fonctionnement en mode pas à pas

Travaux P. et J. Connes Laboratoire Aimé Cotton

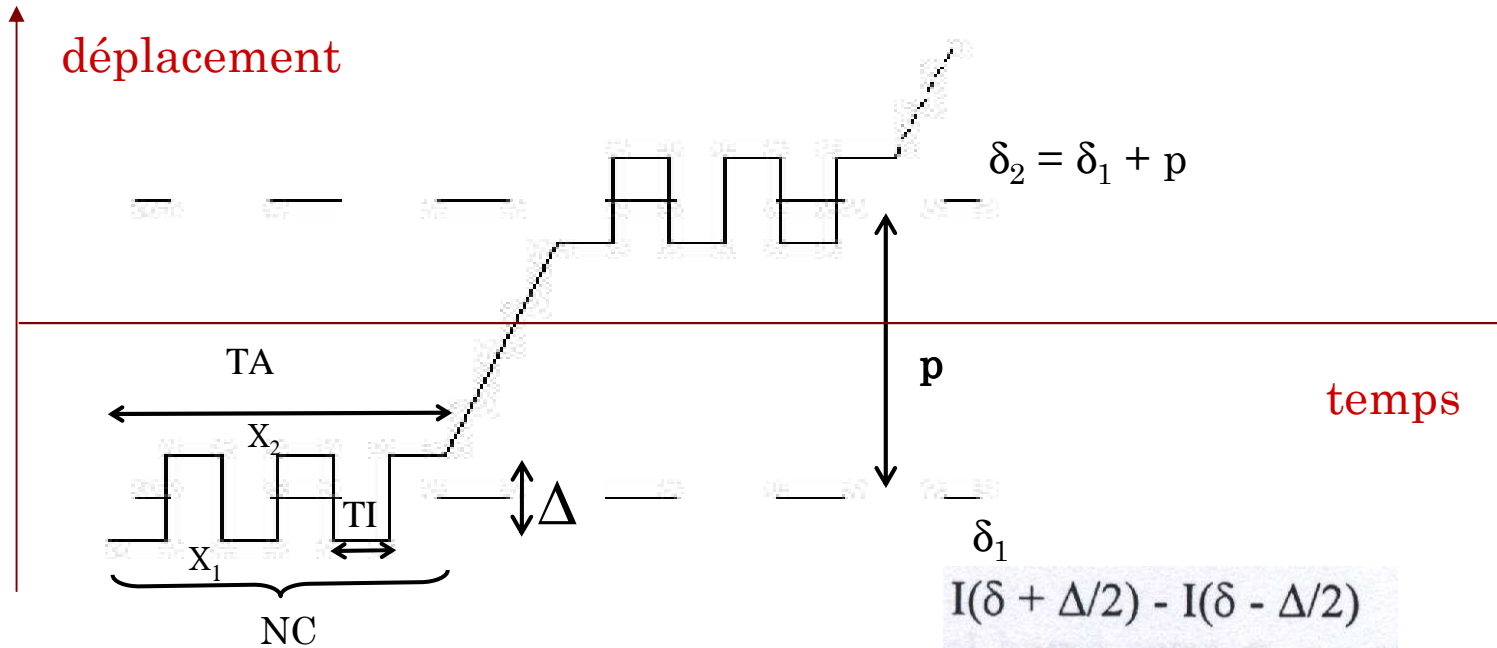
FTS du LPPM G. Guelachvili et N. Picqué

FTS du LPMAA A. Valentin



Spectromètre TF type Connes

fonctionnement en mode pas à pas



- p : Pas de l'interférogramme
- Δ : Amplitude de modulation
- TI : Temps d'intégration sur une demi période
- TA : Temps d'acquisition par point
- NC : Nombre de cycles

$$I(\delta + \Delta/2) - I(\delta - \Delta/2)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} B(\sigma) \cos 2\pi\sigma(\delta + \Delta/2) d\sigma - \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} B(\sigma) \cos 2\pi\sigma(\delta - \Delta/2) d\sigma \right]$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B(\sigma) \sin(\pi\sigma\Delta) \sin(2\pi\sigma\delta) d\sigma$$

Spectromètre TF IR haute résolution

Caractéristiques:

Pas à pas, DDM max :3m

Résolution n.a : $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

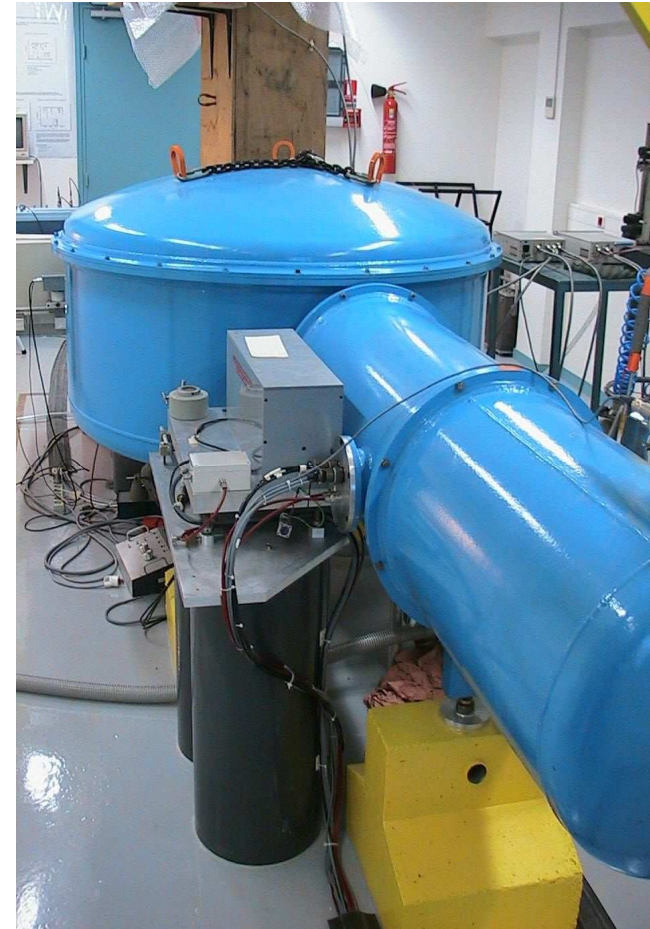
Fonctionnement: 900-9000 cm^{-1}

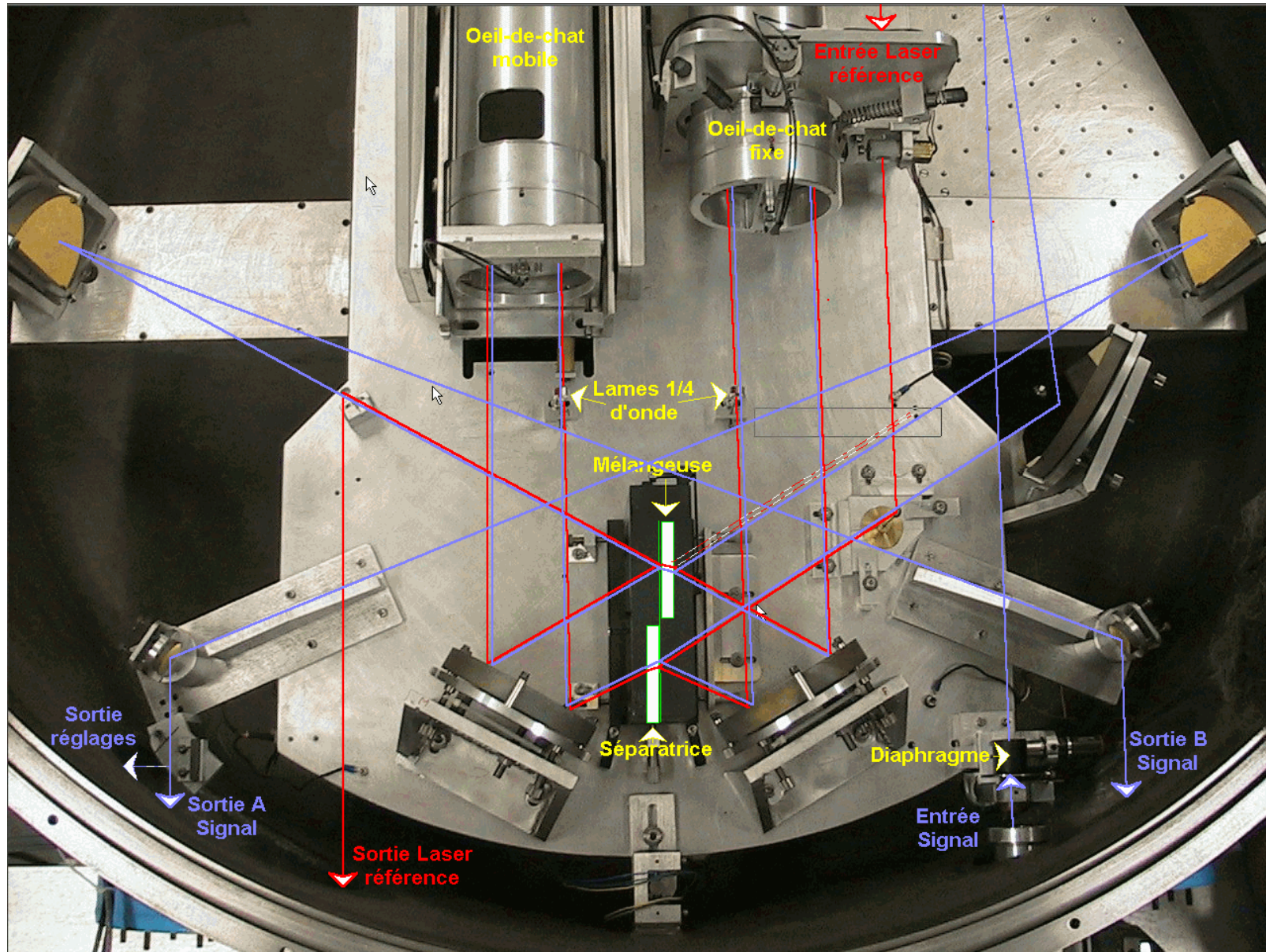
Séparatrice: ZnSe, CaF_2 , SiO_2

Détecteurs : HgCdTe, InSb, InGaAs

Cellules d'absorption:

- simple passage: 5, 10, 30, 50 et 60 cm
- multi passages (White) : 1, 5, 50 m

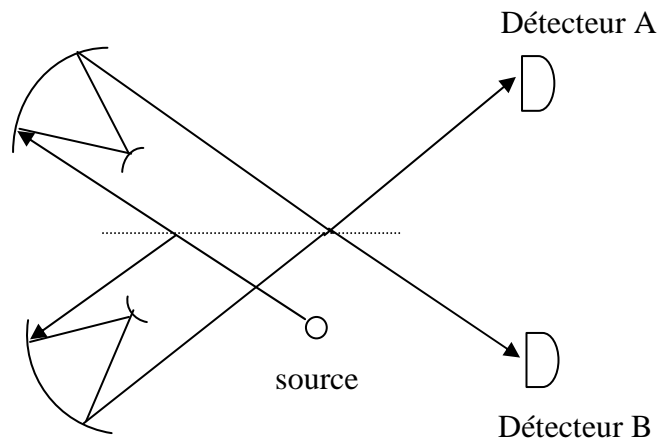




Améliorations expérimentales

- Utilisation du signal provenant des deux sorties symétriques de l'interféromètre: amélioration du rapport signal sur bruit

Interféromètre

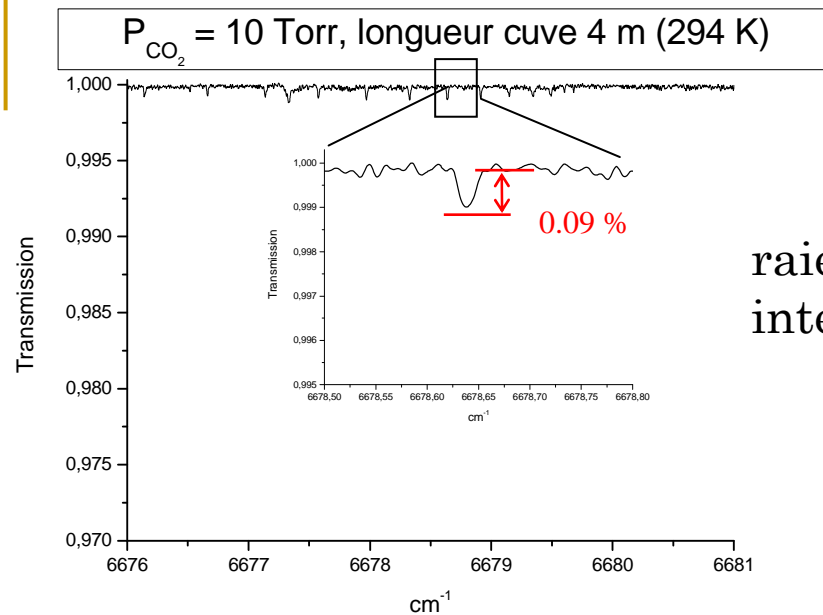


$$I_0 = I_A(\delta) - I_B(\delta)$$

$$I_A(\delta) = I_0/2 + I_m(\delta) \text{ et}$$

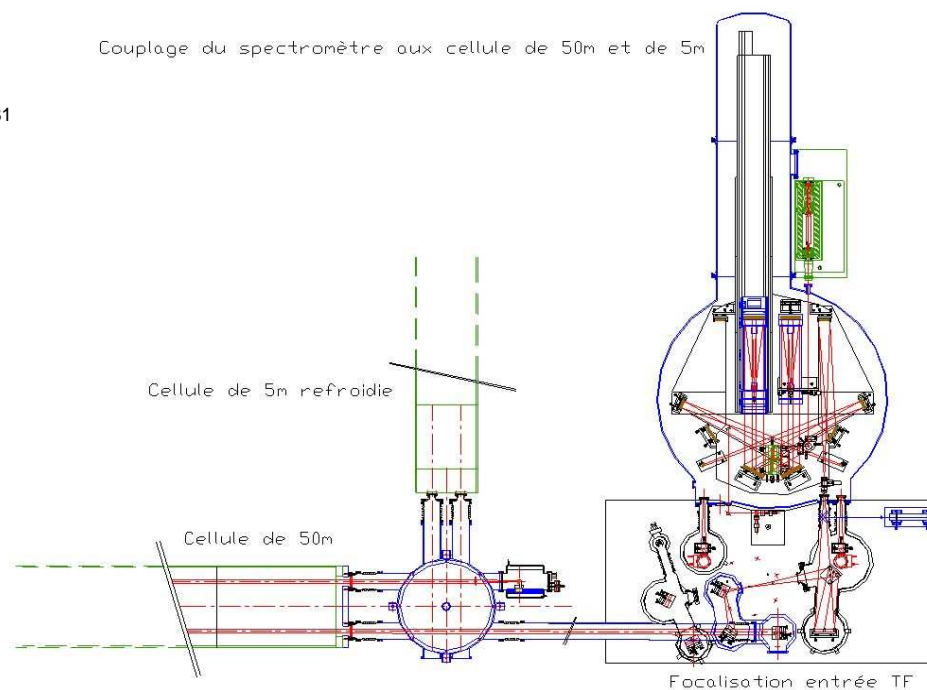
$$I_B(\delta) = I_0/2 - I_m(\delta)$$

⇒ Suppression la composante continue et ses bruits associés (fluctuation de source, vibrations, ...)



raie CO₂: 6678.638671 cm⁻¹,
 intensité: 1.039.10⁻²⁵ cm/molec (296 K)

Couplage FTS GSMA- cellule 50 m



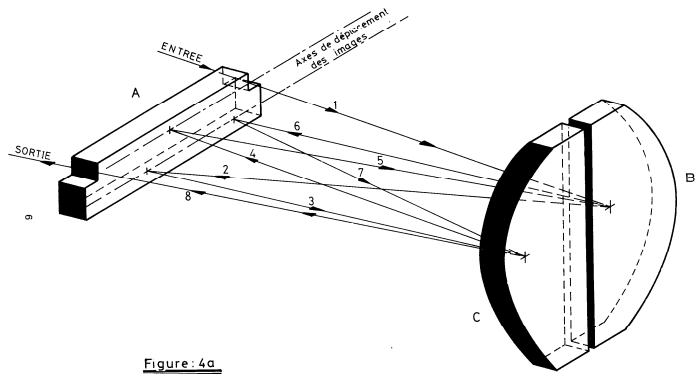
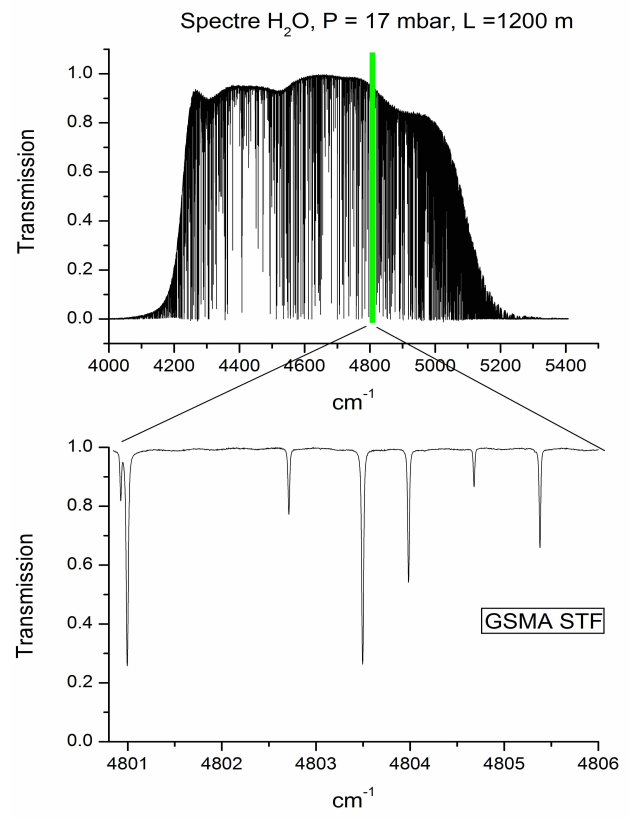


Figure: 4a

Cellule à réflexions multiples 200 m à > 1 km



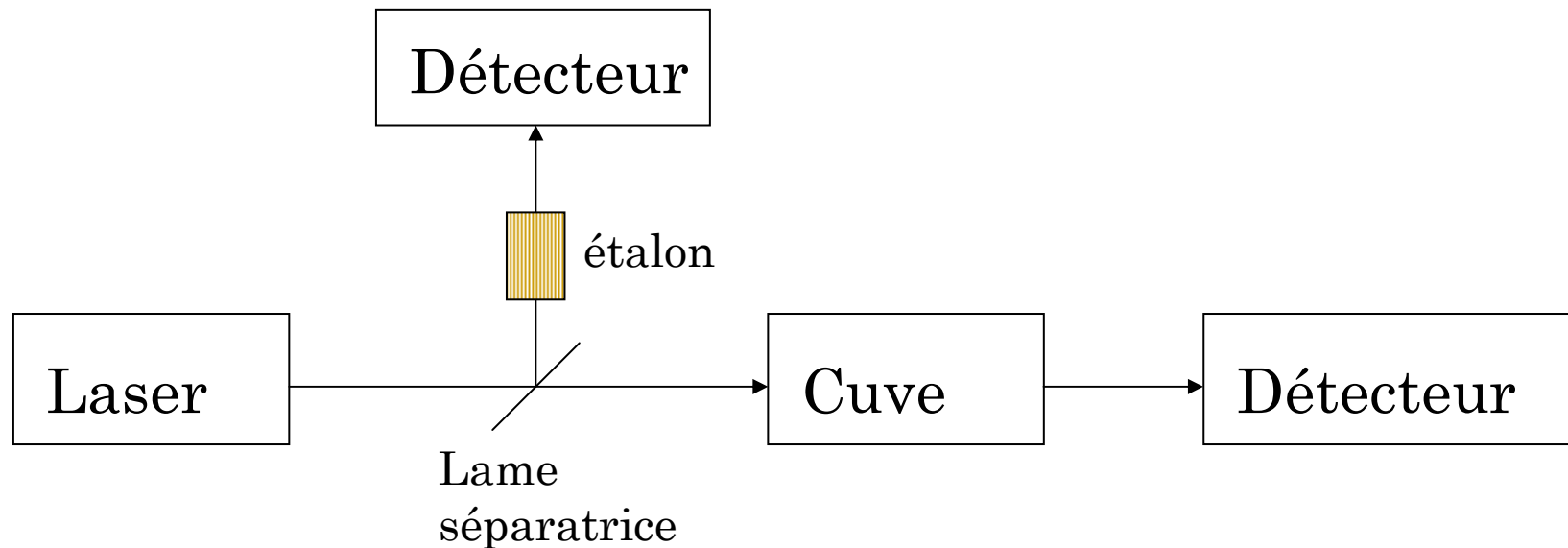
Dispositifs instrumentaux

👉 Spectromètres par Transformation de Fourier

👉 Spectroscopie laser; technique CRDS

Technique de spectroscopie LASER

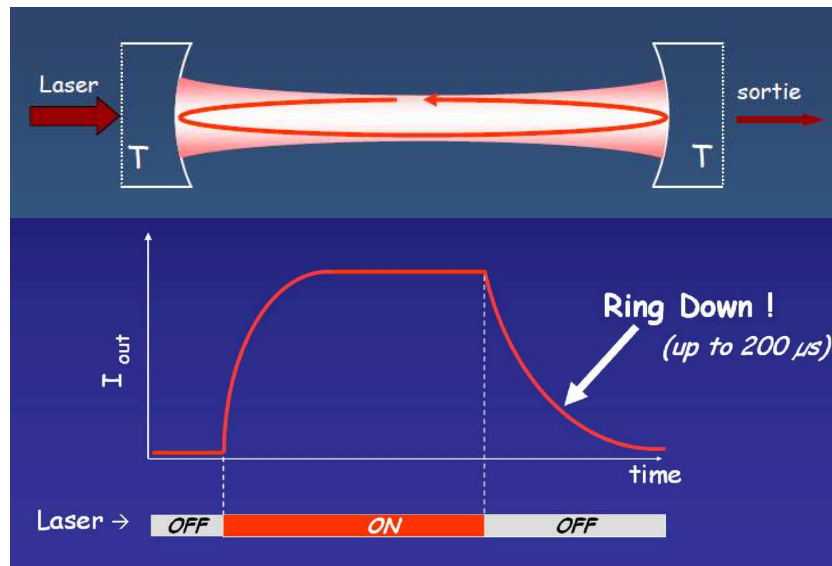
■ Absorption directe



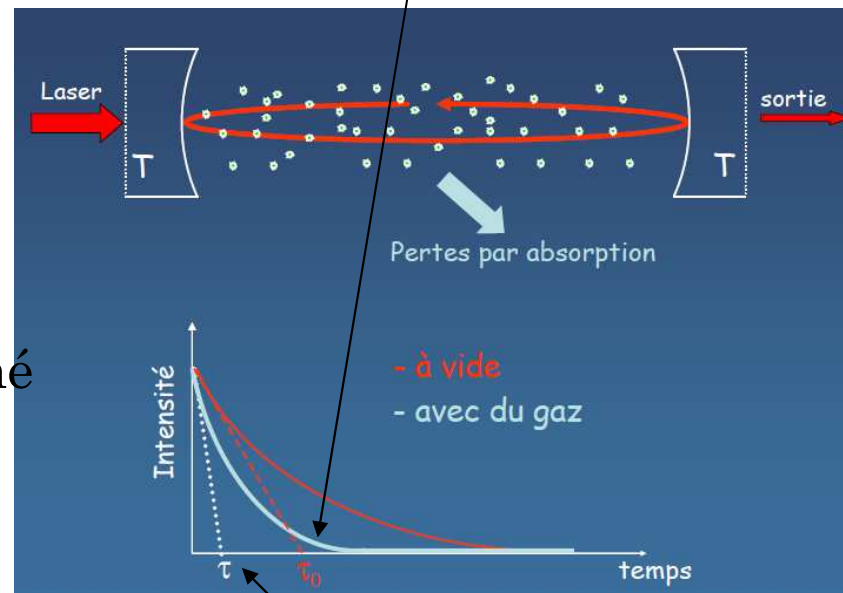
Amélioration : Laser à Cascade Quantique (QCL)

CW-CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)

Alain Campargue, Daniele Romanini, Samir Kassi



temps de décroissance en l'absence de gaz

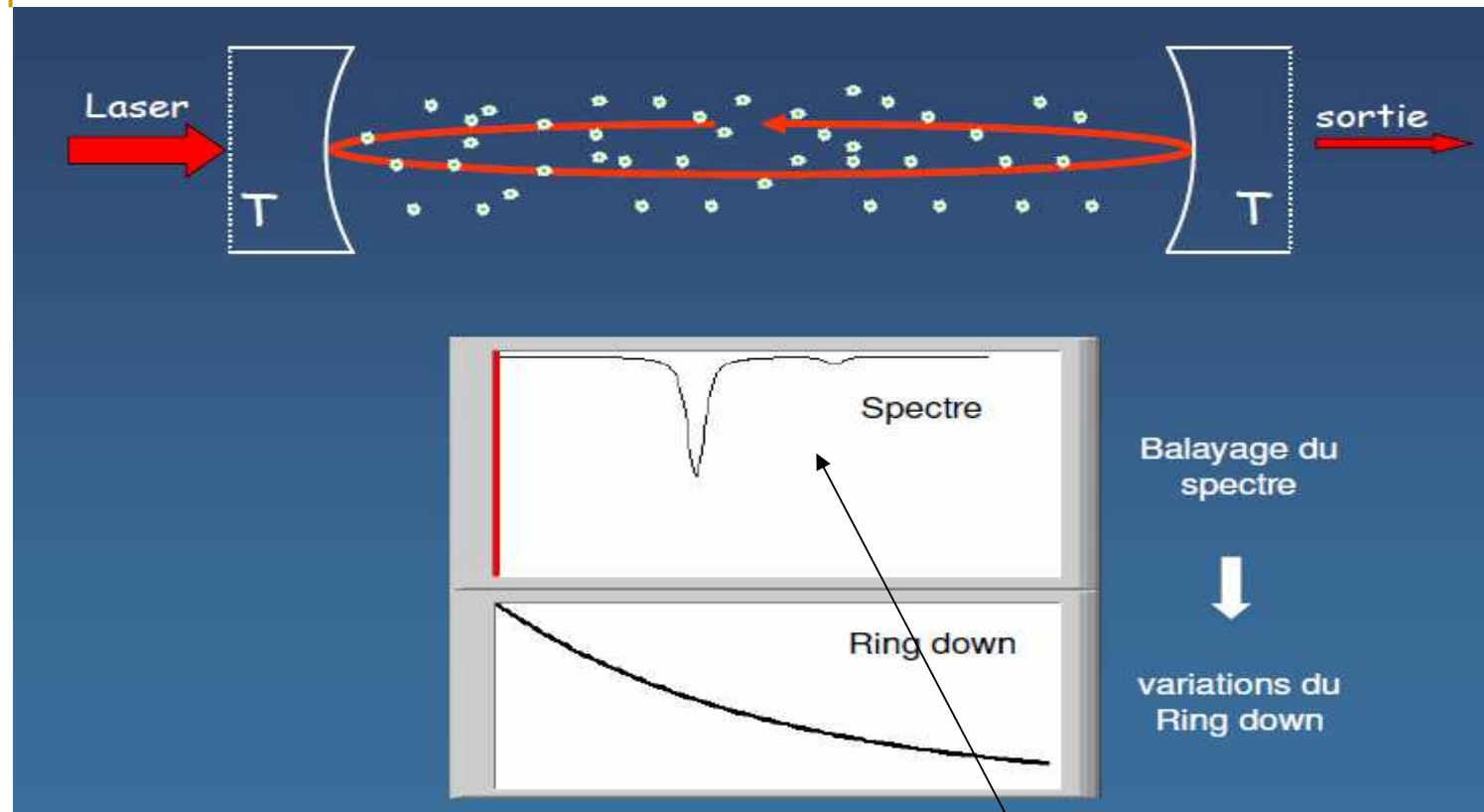


le coefficient d'absorption est donné par la formule suivante:

$$\alpha = \frac{1}{c\tau_g} - \frac{1}{c\tau_0}$$

temps de décroissance en présence de l'absorbant

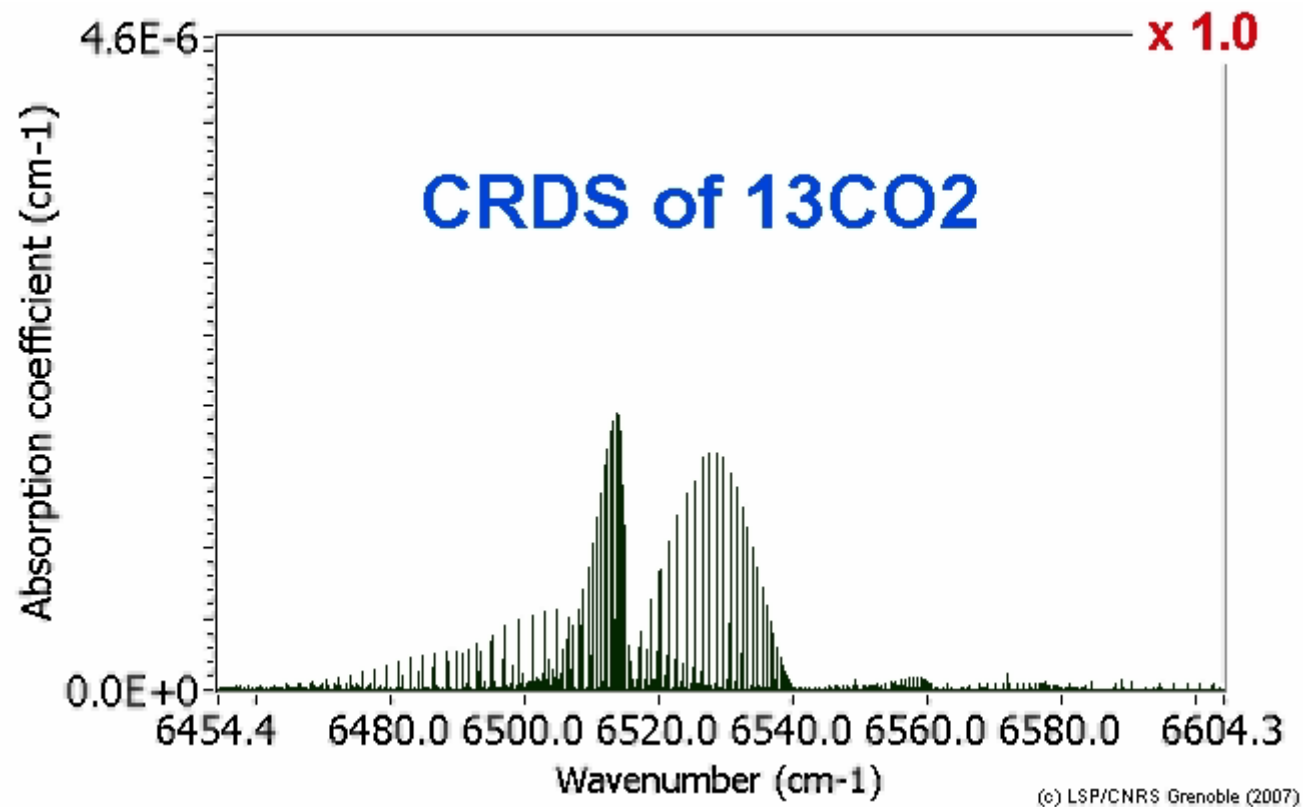
CW-CRDS



Méthode permettant d'améliorer la sensibilité d'un facteur 100 à 1000.

En balayant le laser en longueur d'onde

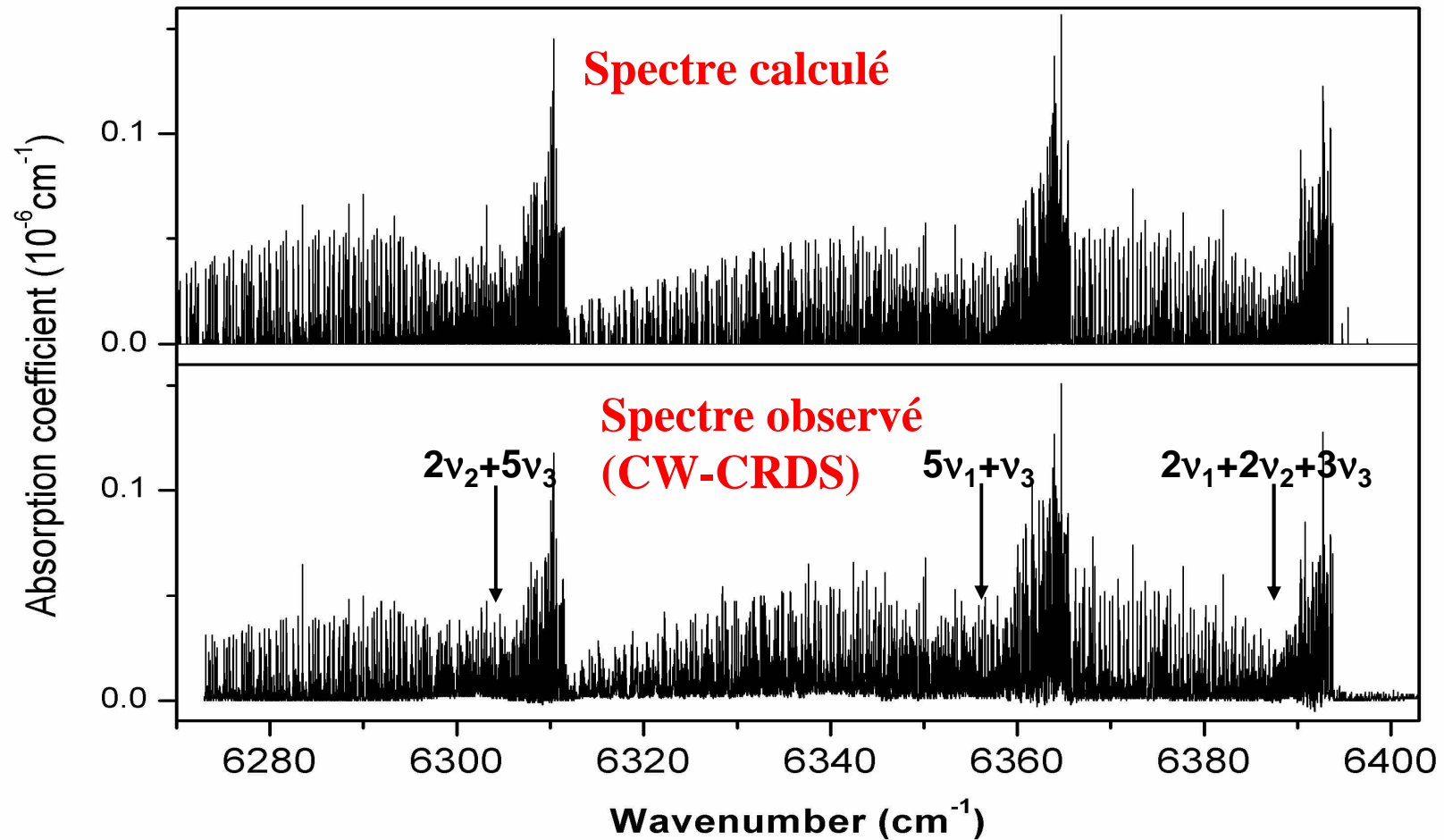
Exemple application CRDS





Collaboration avec Grenoble
Laboratoire de Spectrométrie Physique, UMR CNRS 5588

Exemple de spectre CW-CRDS de ¹⁶O₃



Avantages et inconvénients

Technique TF

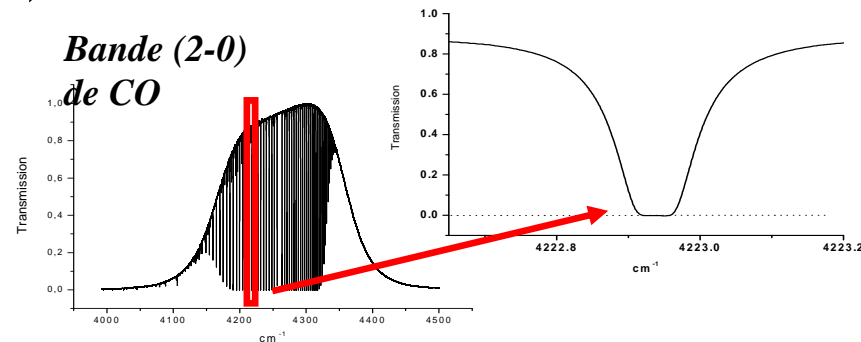
☺ Amélioration S/B

TF Bruker: cumul des scans (interférogrammes)

TF Connes: Utilisation des deux sorties de l'interférogramme, modification de la fréquence de modulation de la différence de marche (limitation due à la technologie)

☺ Les mesures TF se font sur **plusieurs centaines de cm^{-1}**

☹ La spectroscopie TF reste limitée par la résolution donnée par sa fonction d'appareil (compromis entre le temps d'enregistrement et le rapport signal sur bruit)



☹ Augmentation sensibilité \Rightarrow augmenter la longueur d'absorption

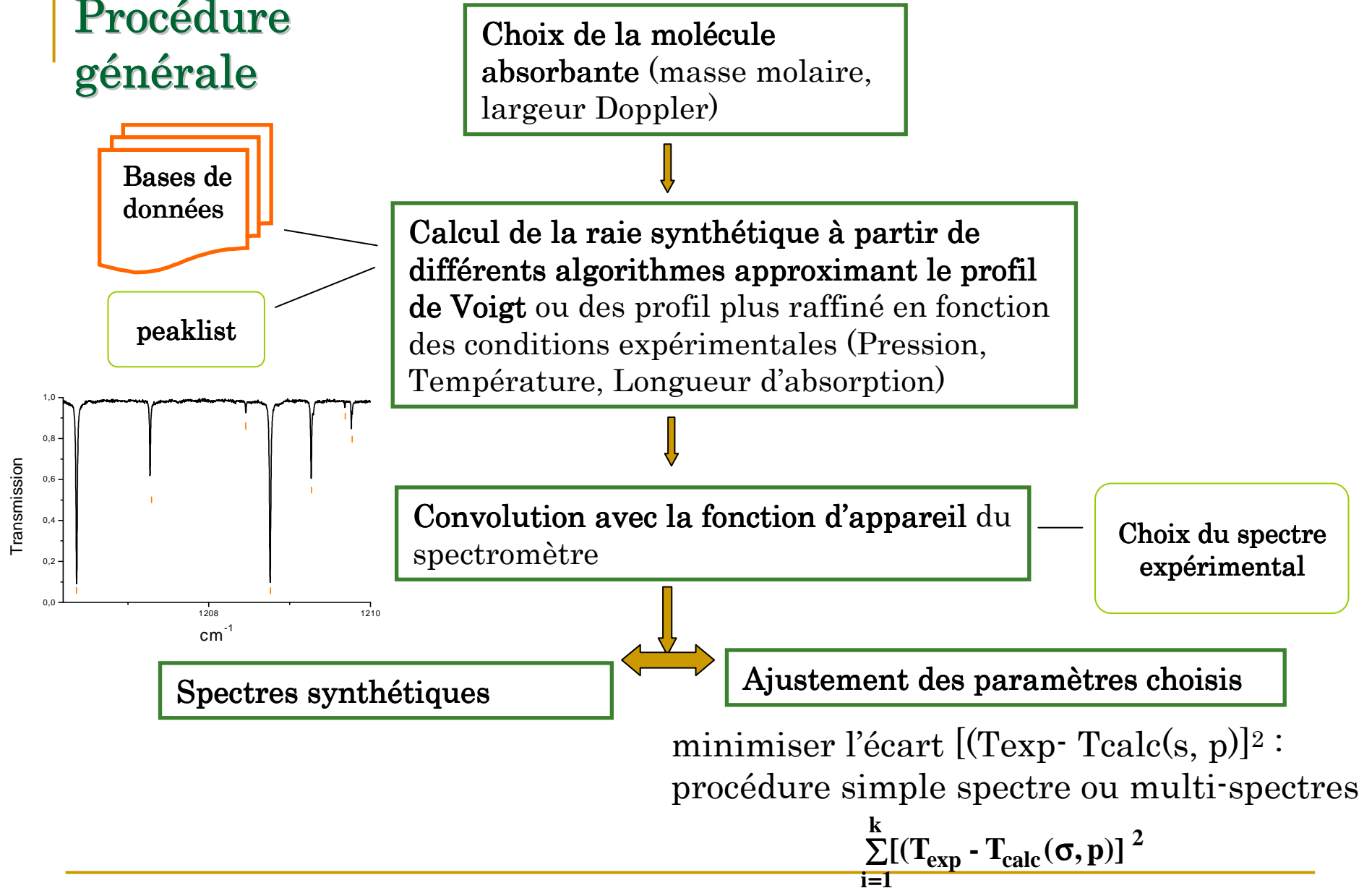
Avantages et inconvénients

Technique laser

- ☺ Les techniques laser ont gagné en sensibilité grâce à la technique CRDS (augmentation de la longueur d'absorption)
- ☺ Les techniques laser ont des fonctions d'appareil de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1} (continue), celles-ci permettent notamment des études de profil sans problème d'interaction avec la fonction d'appareil
- ☹ Domaine spectral faible quelques dizaine de cm^{-1} donc nécessite de nombreuses sources laser pour couvrir grande gamme spectrale.

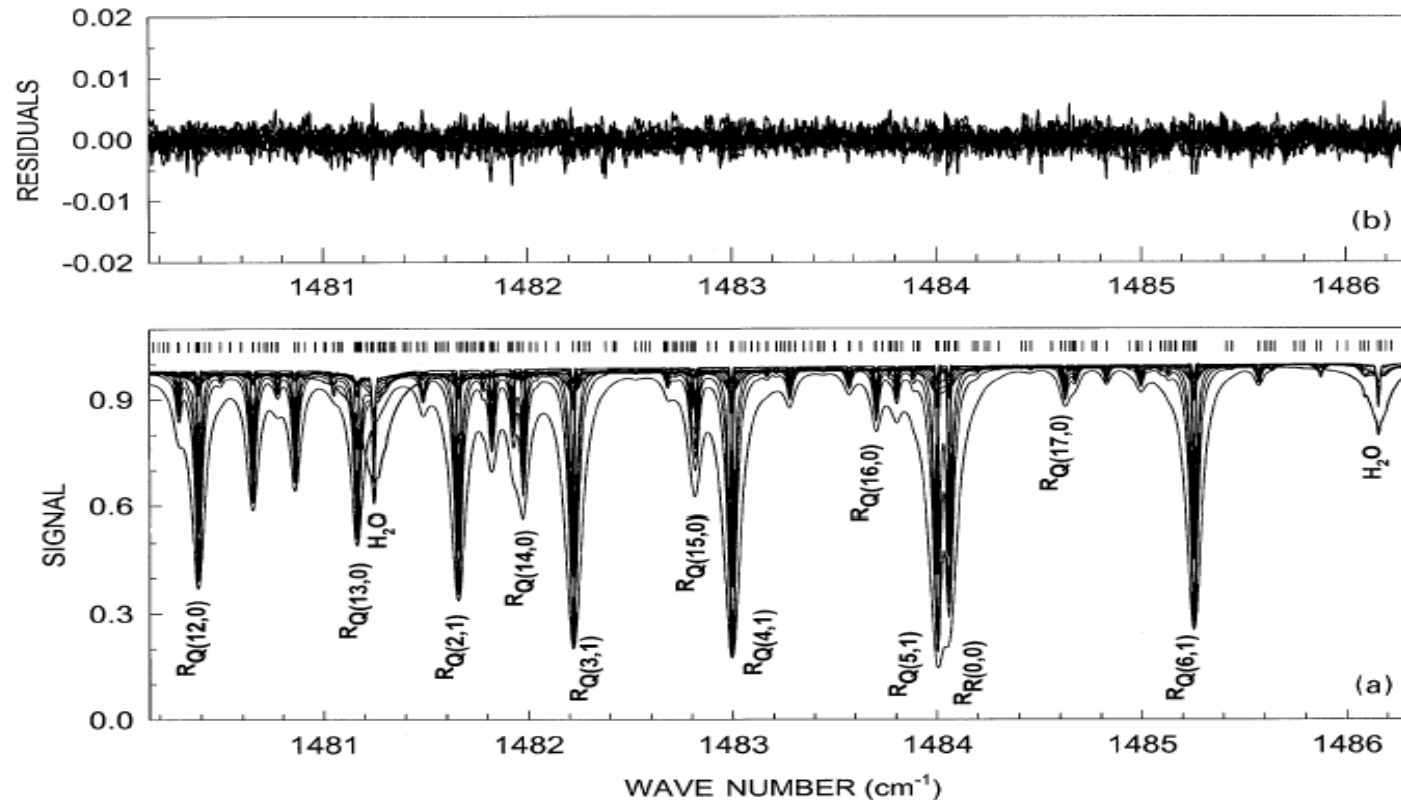
-
- ✘ Définition des paramètres spectroscopiques expérimentaux
 - ✘ Dispositifs instrumentaux
TF type Connes, Bruker
Méthodes plus sensibles CRDS
 - ✘ **Méthodes d'obtention des paramètres spectroscopiques expérimentaux** (simple et multi-spectres)
 - ✘ Présentation des Bases de données
 - ✘ Exemples d'études spectroscopiques et comparaison avec la littérature.

Procédure générale



Ajustement Multi-spectres

MULTISPECTRUM FIT AROUND 1483 cm^{-1} IN THE ν_5 BAND OF $^{12}\text{CH}_3\text{D}$



$^{12}\text{CH}_3\text{D}$

14 spectres

296 K

10 – 2458 cm

5 basses
pressions
4 hautes

Élargissement
par N_2

Devi *et al.*, JQSRT 74, 1 (2002)

- Développement MFT GSMA (2001) J.-J. Plateaux *et al.*, JQSRT 68, 507-520 (2001)
- D. Jacquemart, Thèse, LPMAA 2002
- Hurtmans *et al.*, JMS 215 (2002) 128-133

Simple spectre

Spectres basses pression
(élargissement Doppler)

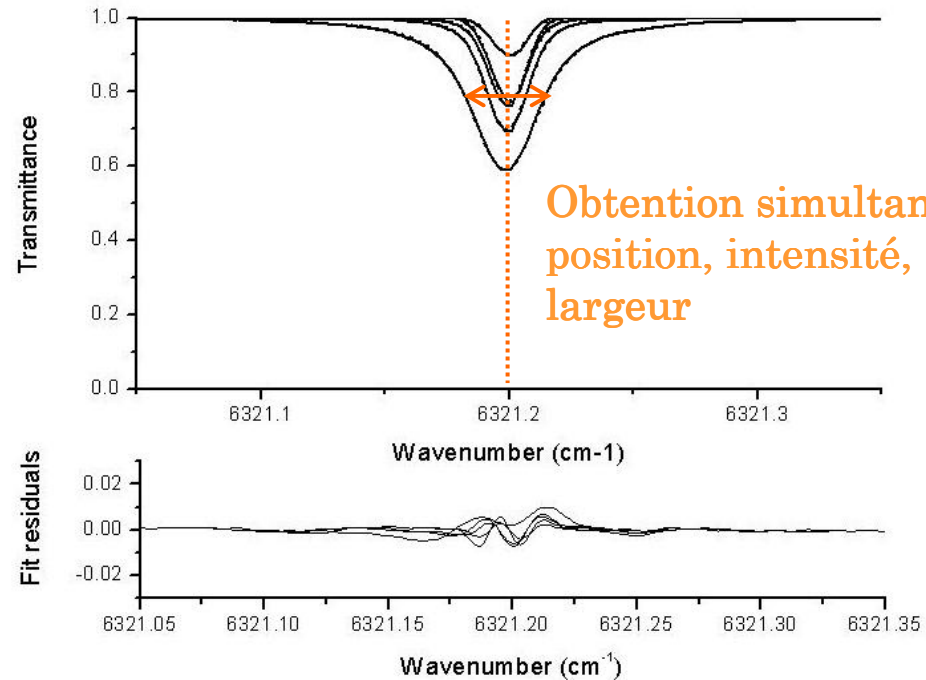
Ajustement de
l'intensité
*Aucune influence des
coefficients d'élargissement*

Vérification

Spectres à plus forte
pression
(élargissement Lorentz)

A ajustement de **l'intensité
corrélée aux coefficients
d'élargissement**

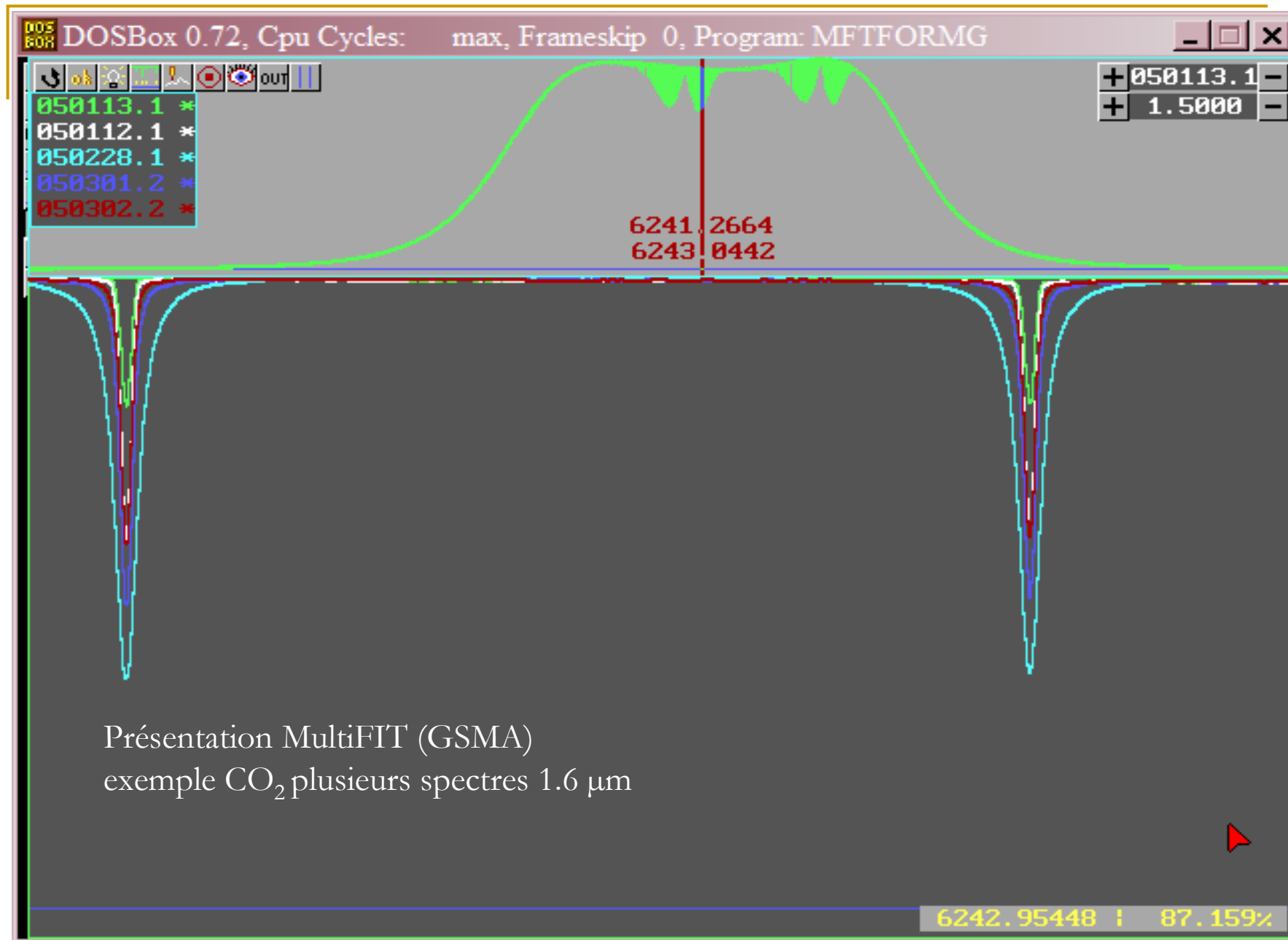
Multi spectres

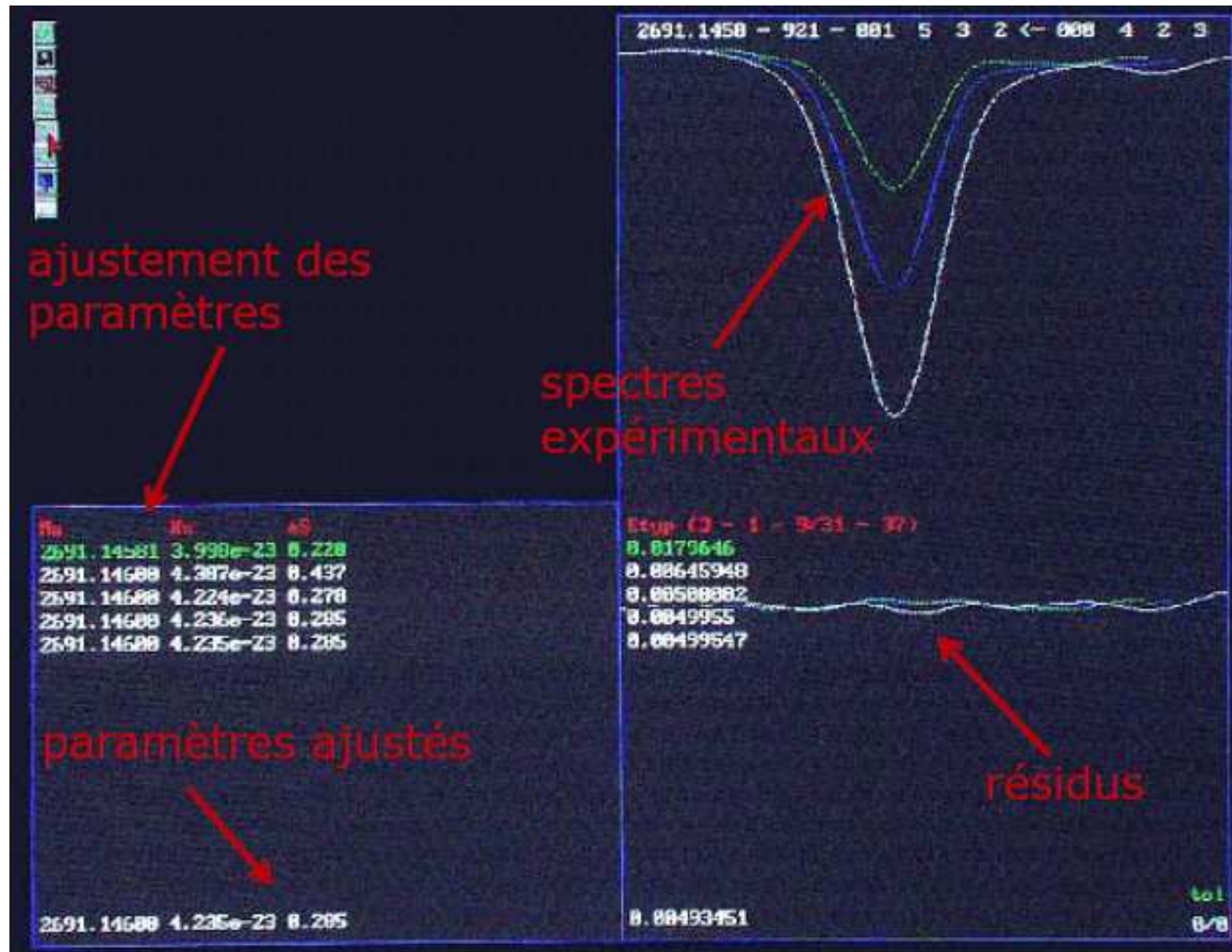


Obtention simultanée des paramètres spectroscopiques pour une raie

Gain de temps

Choix des spectres très importants:
information sur l'intensité ou/et sur
les largeurs car paramètres corrélés





Précisions des paramètres obtenus

Sources d'incertitude

- Composition du mélange gazeux, pression totale et partielle
- Température
- Longueur d'absorption

- Rapport S/B
- 100% Trans
0% Trans
- Fonction d'appareil
- Calibration en nombre d'onde

-
- ✘ Définition des paramètres spectroscopiques expérimentaux
 - ✘ Dispositifs instrumentaux
TF type Connes, Bruker
Méthodes plus sensibles CRDS
 - ✘ Méthodes d'obtention des paramètres spectraux expérimentaux (simple et multi-spectre)
 - ✘ **Présentation des Bases de données**
 - ✘ Exemples d'études spectroscopiques et comparaison avec la littérature.

Bases de données spectroscopiques


Par molécule:

- S&MPO (Spectroscopy and Molecular Properties of ozone) (<http://ozone.iao.ru>)
- STDS (Spherical Top Data System) CH₄
<http://www.icb.cnrs.fr/OMR/SMA/SHTDS/STDS.html>
- CDSO (Carbon Dioxide Sepctroscopic Databank) <http://cdsd.iao.ru>
room temperature (<ftp://ftp.iao.ru/pub/CDSO-296>)
température de 1000K et 3000K (<ftp://ftp.iao.ru/pub/CDSO-1000>)

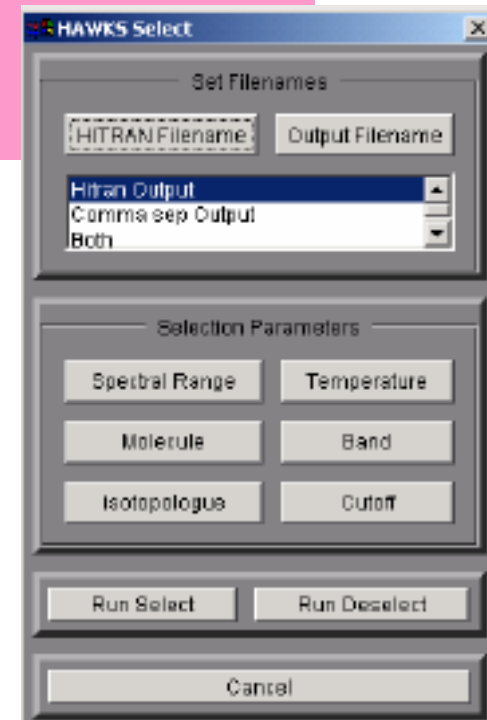
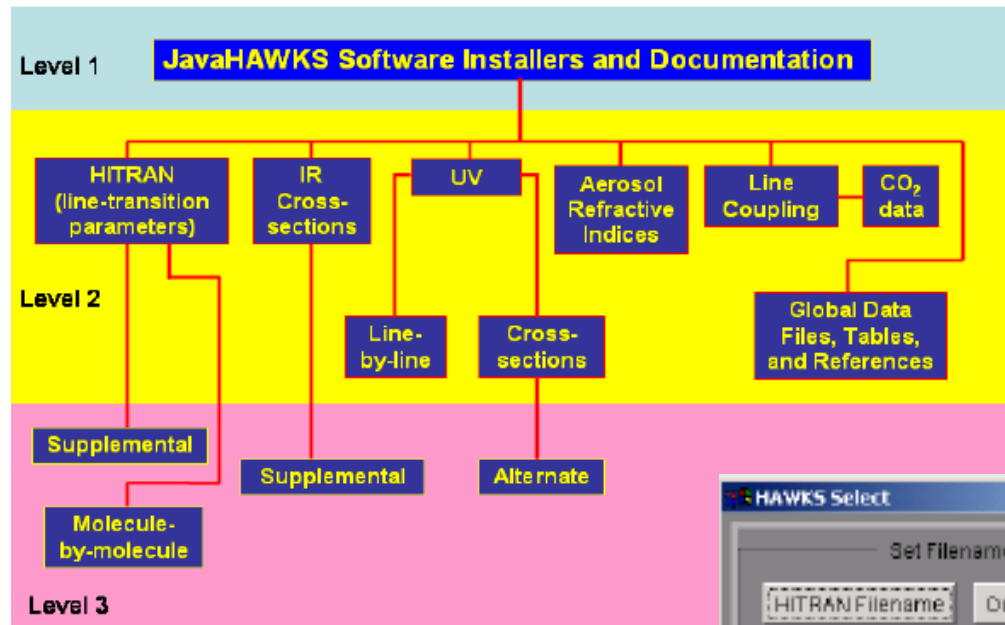
Application atmosphérique ou astrophysique

- HITRAN: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
- GEISA <http://ether.ipsl.jussieu.fr/etherTypo/>
- *HITEMP* analogue à HITRAN applications pour télédétection de sources à haute température (1000 K) comme des flammes, des processus de combustion, des atmosphères stellaires. (CO, H₂O, CO₂)

JavaHAWKS
(JAVA HITRAN ATMOSPHERIC WORKSTATION)
MANUAL
For MS Windows, UNIX, LINUX, and MAC Operating Systems



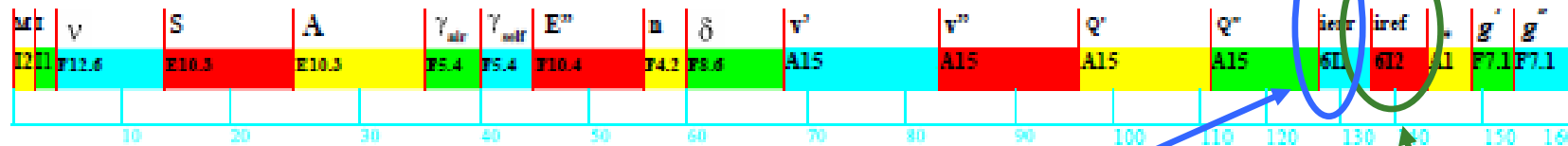
Laurence S. Rothman
Atomic and Molecular Physics Division
Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics
60 Garden St, Cambridge MA 02138-1516



*High-resolution TRANsmission
molecular absorption database*

42 molécules (plus d'un million de raies)

"2002+" line parameter format:



Note: v' and v'' are ASCII representations of upper and lower global quanta; l is flag for line coupling; g' and g'' are upper and lower statistical weights.

Uncertainty Codes used in HITRAN Database

52, 182, 172

Line position and Pressure shift (cm ⁻¹)		Intensity, Halfwidths, and Temperature-dependence	
Code	Uncertainty Range	Code	Uncertainty Range
0	≥1. or Unreported	0	Unreported or Unavailable
1	≥0.1 and <1.	1	Default or Constant
2	≥0.01 and <0.1	2	Average or Estimate
3	≥0.001 and <0.01	3	≥ 20%
4	≥0.0001 and <0.001	4	≥ 10% and < 20%
5	≥0.00001 and <0.0001	5	≥ 5% and < 10%
6	<0.00001	6	≥ 2% and < 5%
		7	≥ 1% and < 2%
		8	< 1%

the, A. Goldman, L.R. Brown, R.A. Toth, H.M. Pickett, R.L. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C.P. Rinsland, and M.A.H. Smith, "The High-Resolution Spectrum of Water Vapor between 16500 and 16650 cm⁻¹," *Appl. Opt.* **26**, 4058-4097 (1987).
 Mandin, J.-Y. Mandin, J.P. Chevillard, J. Brault, D.A. Ramsay, M. Camy-Peyret, "The High-Resolution Spectrum of Water Vapor between 16500 and 16650 cm⁻¹," *J. Mol. Spectrosc.* **113**, 208-228 (1985); J.-Y. Mandin, J.-P. Chevillard, C. Camy-Brault, "The High-Resolution Spectrum of Water Vapor between 16500 and 16650 cm⁻¹," *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 167-190 (1986).
 Flaud, J.-M. Flaud, and C. Camy-Peyret, "H₂¹⁶O: Line positions and strengths between 11 610 and 12 861 cm⁻¹: the second hexad of interacting vibrational states: (0,0,12)}," *Can.J.Phys.* **66**, 997 (1988).
 Flaud, J.-M. Flaud, and C. Camy-Peyret, "H₂¹⁶O Line Positions and Strengths: 11 610 to 12 861 cm⁻¹," *J. Mol. Spectrosc.* **172**, 1-12 (1994).

Issue spéciale JQSRT 110, n° 9-10, June/July 2009

SPECTRA

<http://spectra.iao.ru>

S. MIKHAILENKO,
Y. BABIKOV, VI. GOLOVKO,
and S. TASHKUN
Laboratory of Theoretical
Spectroscopy, Institute of
Atmospheric Optics, Tomsk,
Russia

Home **Molecules** Gas mixture spectra Cross-Sections Direct problem Auxiliary data Help

Spectroscopy of Atmospheric Gases

Survey

Help

List of Molecules					Survey of the Database Contents						
id	formula	HWHM _a	HWHM _s	T _c	Isotopic species of molecule H ₂ O. General Info.						
					code	formula	mass, a.u.	abundance	Q(296K)	T _{min} , K	T _{max} , K
1	H ₂ O	0.0800	0.4000	0.65	161	H ¹⁶ OH	18.010565	0.997317000000	174.6	2	3000
2	CO ₂	0.0700	0.1000	0.76	181	H ¹⁸ OH	20.014811	0.001999830000	176.0	2	3000
3	O ₃	0.0700	0.0900	0.76	171	H ¹⁷ OH	19.014780	0.000371880000	1052.0	2	3000
4	N ₂ O	0.0800	0.1000	0.76	162	H ¹⁶ OD	19.016741	0.000310693000	864.7	2	3000
5	CO	0.0600	0.0750	0.69	182	H ¹⁸ OD	21.020980	0.000000623003	875.5	2	3000
6	CH ₄	0.0600	0.0750	0.69	172	H ¹⁷ OD	20.020956	0.000000115900	5221.7	2	3000
7	O ₂	0.0400	0.0400	0.69	262	D ¹⁶ OD	20.030600	0.000000024197	12331.4	2	3000
8	NO	0.0500	0.0600	0.69	282	D ¹⁸ OD	22.027364	0.000000000049	12519.8	2	3000
9	SO ₂	0.1100	0.4000	0.75	272	D ¹⁷ OD	21.027335	0.000000000009	74573.6	2	3000
10	NO ₂	0.0730	0.0950	0.97							
11	NH ₃	0.0900	0.3500	0.80							
12	HNO ₃	0.1100	0.7300	0.75							
13	OH	0.0600	0.0750	0.69							
14	HF	0.0500	0.1000	0.50							
15	HCl	0.0500	0.1000	0.50							
16	HBr	0.0500	0.1000	0.50							
17	HI	0.0500	0.1000	0.50							
18	ClO	0.0900	0.1500	0.50							
19	OCS	0.0900	0.1500	0.60							
20	H ₂ CO	0.1000	0.1500	0.50							
21	HOCl	0.0600	0.1000	0.50							
22	N ₂	0.0400	0.0400	0.50							
23	HCN	0.1000	0.2000	0.50							
24	CH ₃ Cl	0.1000	0.2000	0.50							
25	H ₂ O ₂	0.1000	0.2000	0.50							
26	C ₂ H ₂	0.0700	0.1300	0.75							
27	C ₂ H ₆	0.1000	0.1500	0.50							
28	PH ₃	0.0750	0.1000	0.50							
29	COF ₂	0.0850	0.1750	0.94							
30	SF ₆	0.0500	0.0800	0.65							
31	H ₂ S	0.0800	0.1700	0.75							
32	HCOOH	0.1000	0.1500	0.75							
33	HO ₂	0.1070	0.1500	0.65							
34	O	0.0500	0.1000	1.00							
35	ClONO ₂	0.1400	0.8000	0.50							
36	NO ⁺	0.0600	0.1000	0.50							
37	HOBr	0.0600	0.1000	0.67							
38	C ₂ H ₄	0.0870	0.0900	0.82							
39	CH ₃ OH	0.1000	0.4000	0.75							
51	GeH ₄	0.0500	0.1000	0.50							
52	C ₃ H ₈	0.0700	0.1500	0.50							
53	C ₂ N ₂	0.0500	0.1000	0.50							

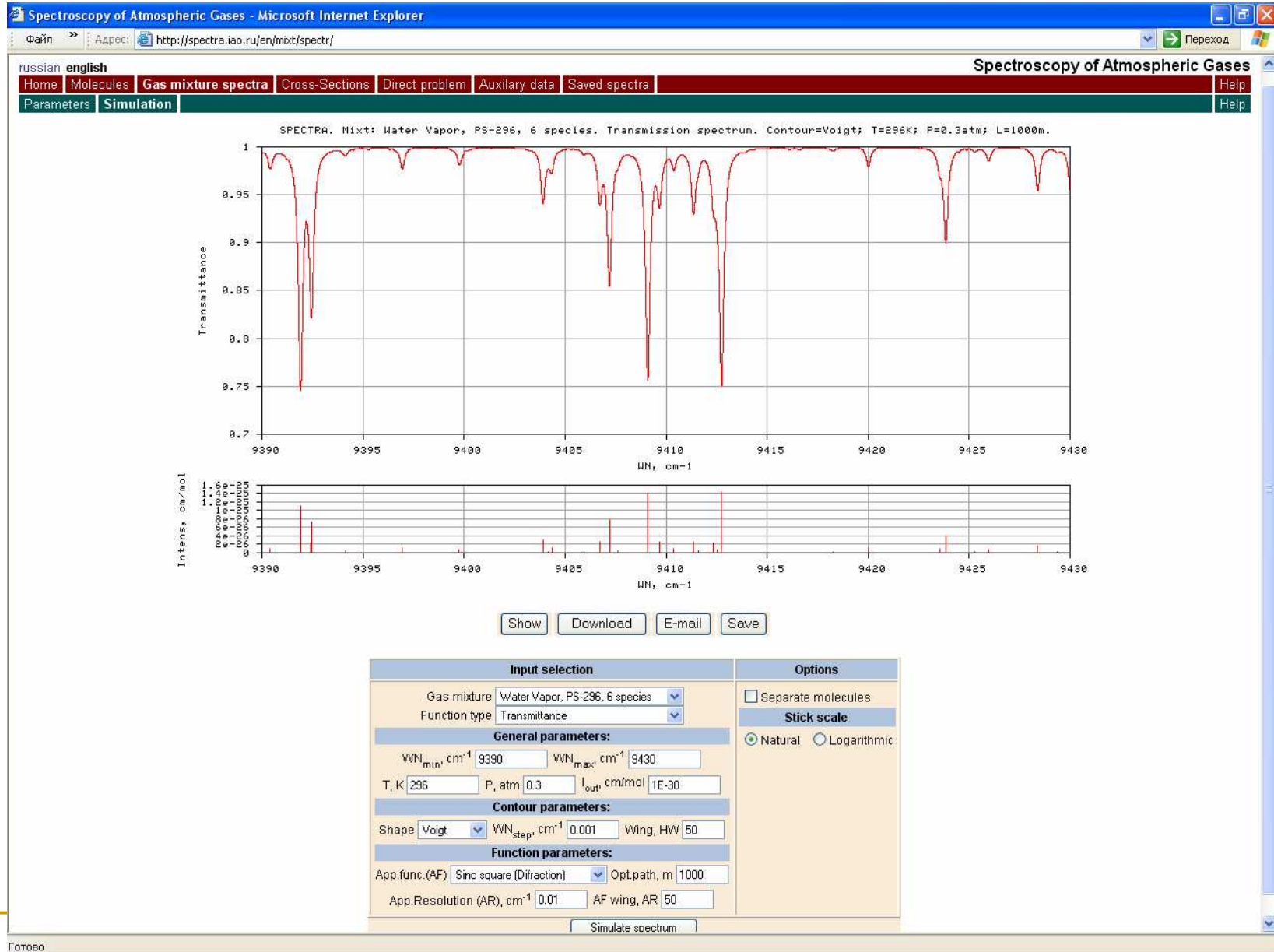
Isotopic species of molecule H ₂ O. General Info.											
code	formula	mass, a.u.	abundance	Q(296K)	T _{min} , K	T _{max} , K					
161	H ¹⁶ OH	18.010565	0.997317000000	174.6	2	3000					
181	H ¹⁸ OH	20.014811	0.001999830000	176.0	2	3000					
171	H ¹⁷ OH	19.014780	0.000371880000	1052.0	2	3000					
162	H ¹⁶ OD	19.016741	0.000310693000	864.7	2	3000					
182	H ¹⁸ OD	21.020980	0.000000623003	875.5	2	3000					
172	H ¹⁷ OD	20.020956	0.000000115900	5221.7	2	3000					
262	D ¹⁶ OD	20.030600	0.000000024197	12331.4	2	3000					
282	D ¹⁸ OD	22.027364	0.000000000049	12519.8	2	3000					
272	D ¹⁷ OD	21.027335	0.000000000009	74573.6	2	3000					

Room-temperature spectra (296K)											
DatSOURCE: HITRAN											
isot	code	bands	lines	WN _{min} , cm ⁻¹	WN _{max} , cm ⁻¹						
1	161	151	36090	0.072059	25232.004100						
2	181	51	9645	0.053498	14518.313800						
3	171	43	6974	10.801740	14472.482900						
4	162	18	9628	0.007002	7513.791380						
5	182	4	1611	0.017087	3824.717520						
6	172	1	175	1234.234730	1598.765470						
Total:		268	64123	0.007002	25232.004100						

DatSOURCE: GEISA											
isot	code	bands	lines	WN _{min} , cm ⁻¹	WN _{max} , cm ⁻¹						
1	161	134	36701	0.400700	25232.004100						
2	181	26	7406	6.785000	11246.170350						
3	171	18	3874	6.471000	11150.790000						
4	162	11	10132	0.007002	5507.547850						
5	182	1	438	1173.772010	1684.226320						
6	172	1	175	1234.234770	1598.765470						
Total:		191	58726	0.007002	25232.004100						

DatSOURCE: Schwenke/Partridge (296K)											
isot	code	bands	lines	WN _{min} , cm ⁻¹	WN _{max} , cm ⁻¹						
1	161	423	109192	0.402910	28232.589970						
2	181	422	108784	0.193940	28273.666200						
3	171	424	109083	0.463710	28253.190010						
4	162	407	225141	0.016230	28845.900600						
5	182	413	226569	0.017090	28770.682800						
6	172	320	215072	0.016680	26559.479380						

SPECTRA



Готово

-
- ✖ Définition des paramètres spectroscopiques expérimentaux
 - ✖ Dispositifs instrumentaux
TF type Connes, Bruker
Méthodes plus sensibles CRDS
 - ✖ Méthodes d'obtention des paramètres spectraux expérimentaux (simple et multi-spectres)
 - ✖ Présentation des Bases de données
 - ✖ Exemples d'études spectroscopiques

Exemples d'études spectroscopiques

Mesures sur des domaines spectraux précis

- Ozone 5 et 10 μm ,
- C_2H_2
- CO_2 mission OCO

Comparaison théorie-expérience

- H_2O (ou CH_4)

Problème global

Les mesures satellitaires montrent un désaccord de quelques pourcents entre mesures U.V , Vis et infrarouge.

Rappel : Les bases HITRAN et GEISA 2000 ont été révisées en 2004 par un facteur correctif de 0.96 , basé sur les données suivantes: 3 groupes indépendants ont obtenu et publié des résultats très proches (moins de 1%) correspondant à cette correction:

LPMAA : C.Claveau, C.Camy-Peyret, A.Valentin, J.M Flaud, Absolute intensities of the ν_1 and ν_3 bands of $^{16}\text{O}_3$ JMS 206,115-125(2001).

GSMA: M.R De-Backer, A.Barbe, : Absolute intensities of the 10 μ bands of $^{16}\text{O}_3$, JMS 205,43-53 (2001) .

G A C: G.Wagner, M.Birk, F.Schreier ,Spectroscopic database of ozone in the fundamental spectral region J. G .R (2002).



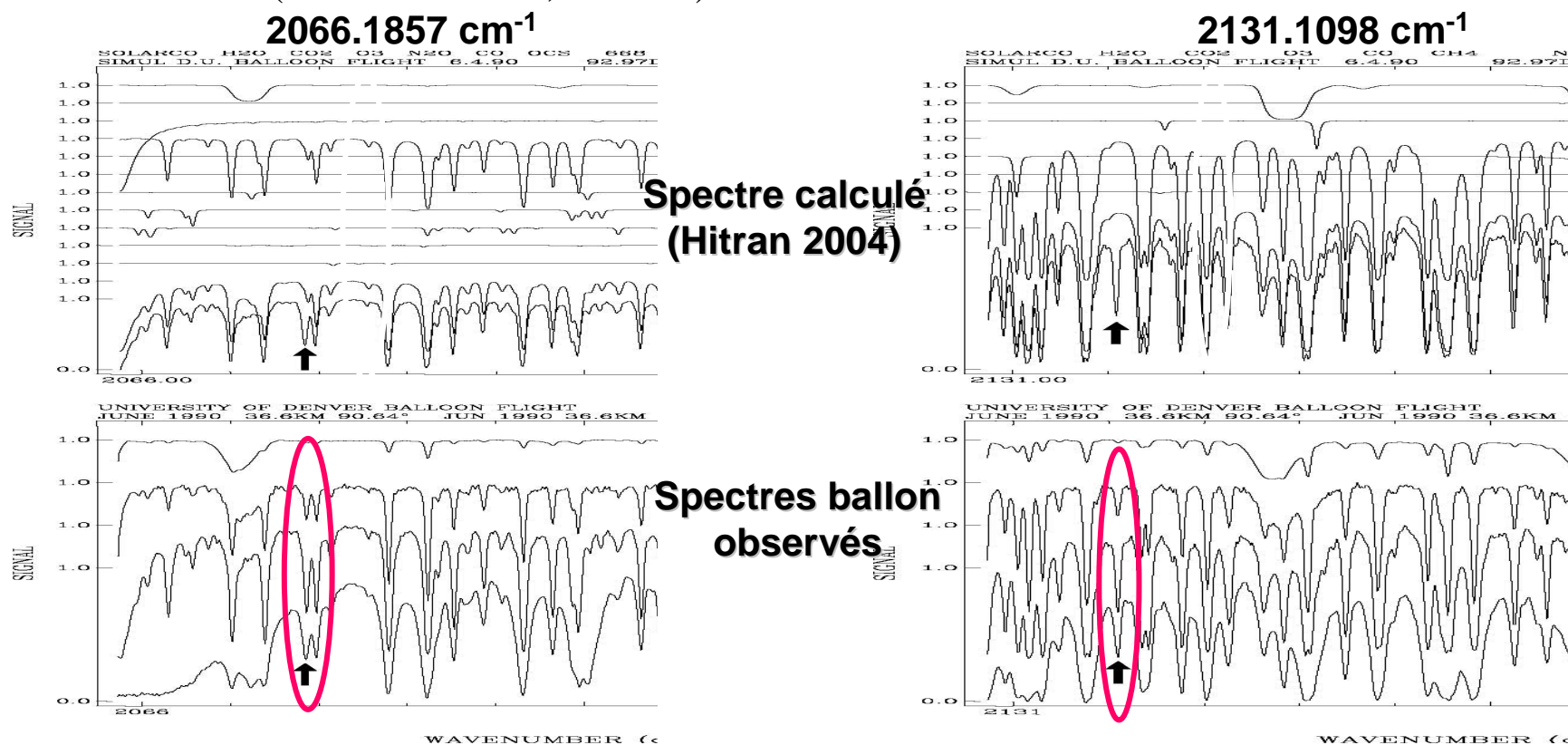
2 autres groupes ont une moyenne 4% supérieure:

NASA L.R.C : M-A Smith, V.M Devi, C Benner , C. Rinsland Absolute intensities of $^{16}\text{O}_3$ lines in the 9-11 μ region, J.G.R 106,9909-9921(2001)

LISA (B.Picquet –Varrault, J.Orphal, J-F.Doussin, J-M. Flaud Laboratory Intercomparison of the ozone absorption coefficients in the mid-infrared and uv spectral regions J.Phys. Chem A ,109,1008-1014 ,(2005)

Spectres solaires ballon dans la région de 5 μm

- Collaboration avec Aaron Goldman (JPL, Pasadena, Colorado) et A. Barbe, M.R De Backer, V.I.G. Tyuterev
- Observation de 2 raies non expliquées, ne figurant dans aucune base de données (HITRAN 2004, GEISA)



Raies d'absorptions de la bande intense (bande ν_3) de **OCS**, utilisée pour la restitution de **profils atmosphériques** et la mesure de concentration.

C₂H₂: région spectrale autour de 7.7μm

Applications astrophysiques
(étoiles chaudes dans le grand
nuage de Magellan: *Spitzer*)

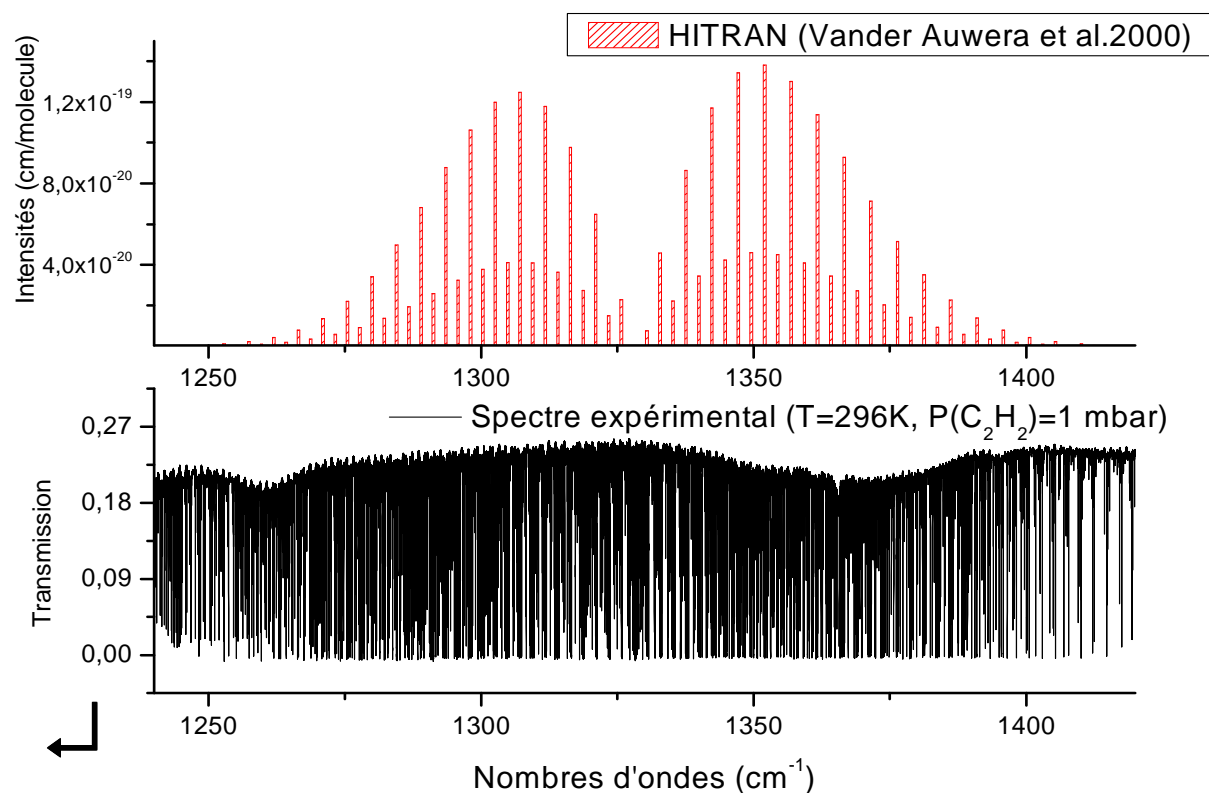
Listes de raies actuelles inexploitées
pour une modélisation à 500K (*Matsuura et
al., Mon. Not. R. Astron. Soc. 2006*)



Mesures multispectres (positions et
intensités) à partir de spectres TF (LADIR):

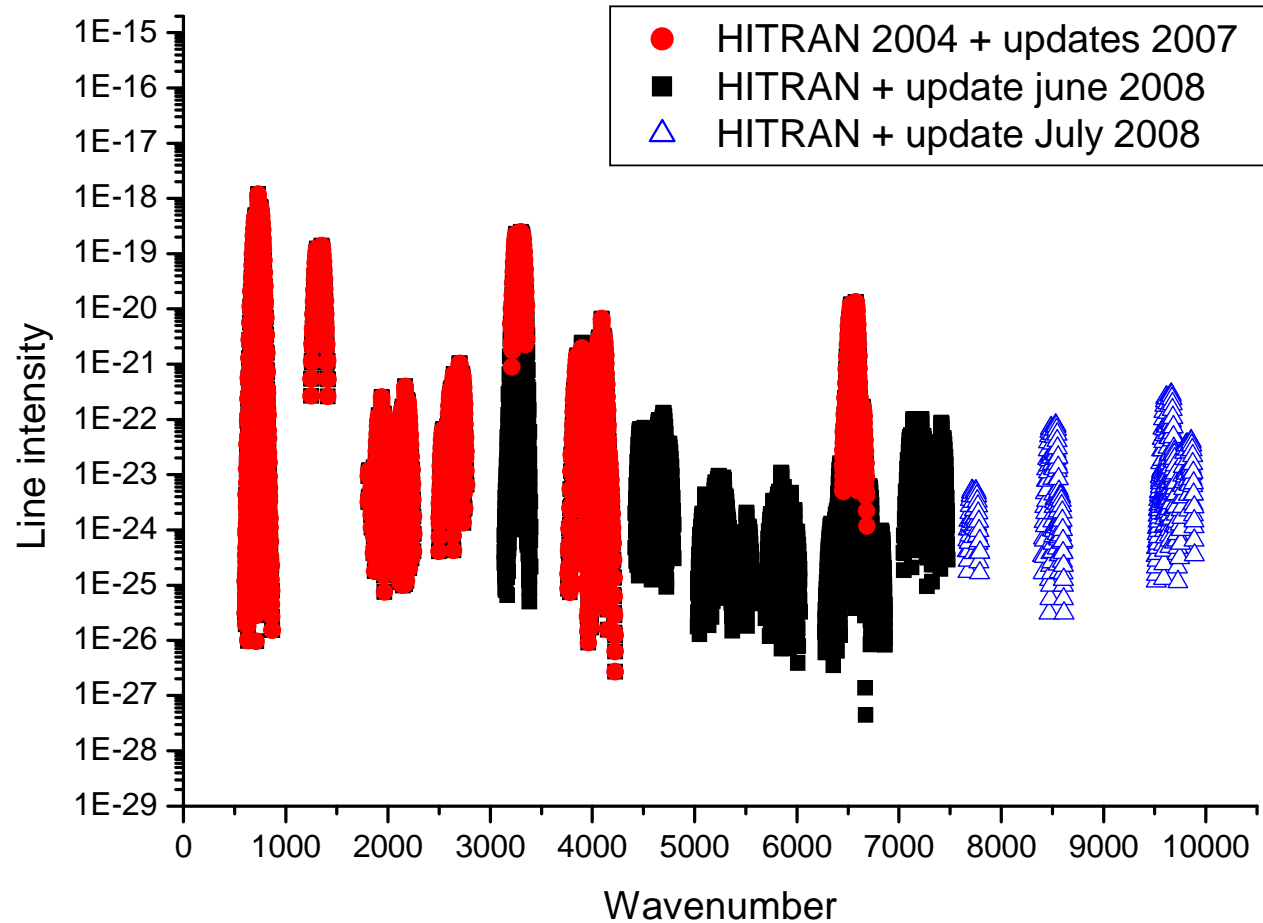
L. Gomez, D. Jacquemart, N. Lacombe
et J-Y Mandin

2 bandes froides + 15 bandes chaudes



Mise au point d'une liste de
raies pour HITRAN et
GEISA

C₂H₂: récentes améliorations



En cours (~ 1300 cm⁻¹ (TF-LADIR), ~ 100 and 500 cm⁻¹ (TF-SOLEIL))



précision < 1 % sur les intensités absolues

[¹²C¹⁶O₂ line intensity FTS measurements with 1 % assumed accuracy in the 1.5-1.6 μm spectral range.](#)

B. Boudjaadar, J.-Y. Mandin, V. Dana, N. Picque, G. Guelachvili, L. Régalia-Jarlot, X. Thomas, P. Von Der Heyden
Journal of Molecular Spectroscopy, **238**, 108-117 (2006)

[Line mixing and speed dependence in CO₂ at 6348 cm⁻¹: Positions, intensities, and air- and self-broadening derived with constrained multispectrum analysis](#)

V. Malathy Devi, D. Chris Benner, L.R. Brown, C.E. Miller, R.A. Toth
J M S, Volume 242, Issue 2, April 2007, Pages 90-117

[Spectroscopic database of CO₂ line parameters: 4300–7000 cm⁻¹](#)

R.A. Toth, L.R. Brown, C.E. Miller, V. Malathy Devi, D. Chris Benner
J Q S R T, Volume 109, Issue 6, April 2008, Pages 906-921

[Line shape parameters measurement and computations for self-broadened carbon dioxide transitions in the 30012 < 00001 and 30013 < 00001 bands, line mixing, and speed dependence](#)

A. Predoi-Cross et al. *JMS* 245 (2007) 34-51

Table 13

Band strength differences^a

Band and band center other studies [Ref.]	S _v (Other-this work) (%)
20013 ← gs at 4853.6 cm ⁻¹ Regalia-Jarlot et al. [37]	0.58
20012 ← gs at 4977.8 cm ⁻¹ Regalia-Jarlot et al. [37]	2.7
Castrillo et al. (6 R lines) [41]	0.9
Geng et al. (3 P lines) [42]	1.2
Webber et al. (3 R lines) [43]	1.1
30014 ← gs at 6075.97 cm ⁻¹ Boudjaadar et al. [38]	0.23
30013 ← gs at 6227.9 cm ⁻¹ Boudjaadar et al. [38]	1.0
Regalia-Jarlot et al. [37]	1.5
Hikida et al. [34]	-1.8
30012 ← gs at 6347.8 cm ⁻¹ Henningsen, Simonsen [29]	-0.53
Regalia-Jarlot et al. [37]	1.1
Boudjaadar et al. [38]	0.55
Pouchet et al. [44]	0.79
30011 ← gs at 6503.1 cm ⁻¹ Boudjaadar et al. [39]	-0.16
01131 ← v ₂ at 6935.1 cm ⁻¹ Boudjaadar et al. [39]	-0.16
Mean difference	
All bands to present [22-45]	3.5
Entries in this table	0.60

^a gs is the ground state. Band strengths are taken from Table 2 in which empirical intensities from other studies have been normalized to 296 K and natural abundance (0.9842) and refitted to obtain S_v values that are consistent with the present work.

Toth et al. J. Mol. Spectrosc. 239, 221 (2006)

New CW-CRDS measurements and global modeling of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities in the 1.6 μm region

B.V. Perevalov^{a,b}, A. Campargue^{a,*}, B. Gao^{a,c}, S. Kassi^a, S.A. Tashkun^b, V.I. Perevalov^{b,*}

Journal of Molecular Spectroscopy 252 (2008) 190–197

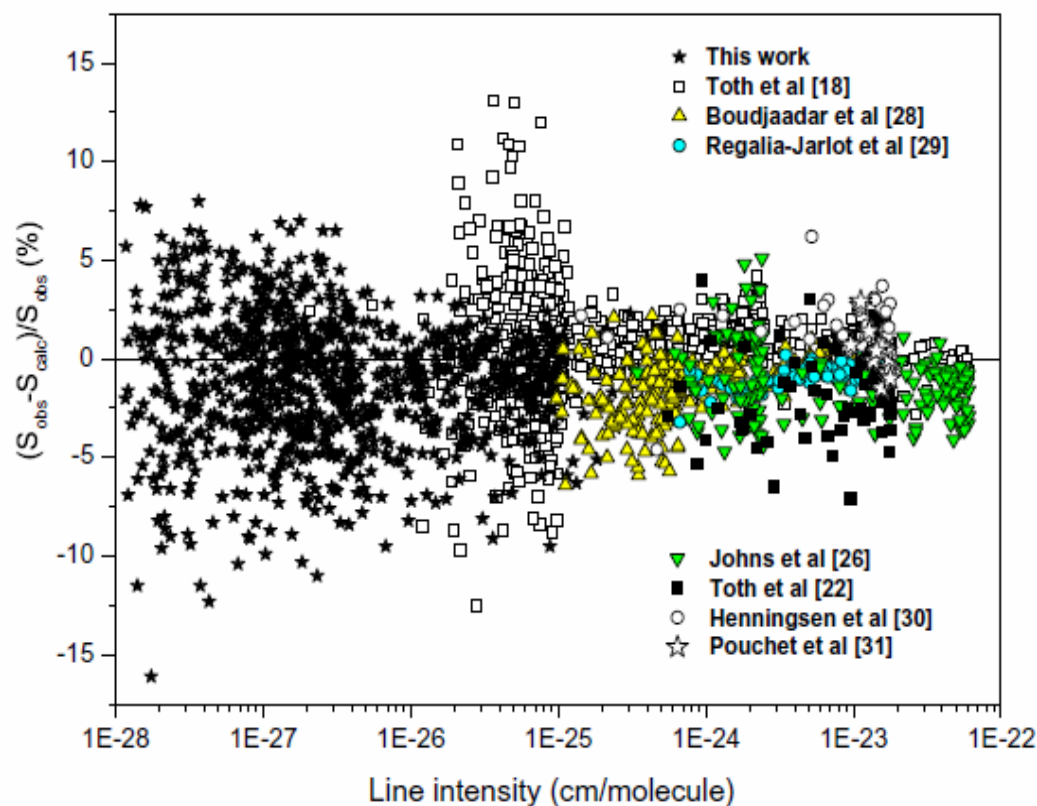
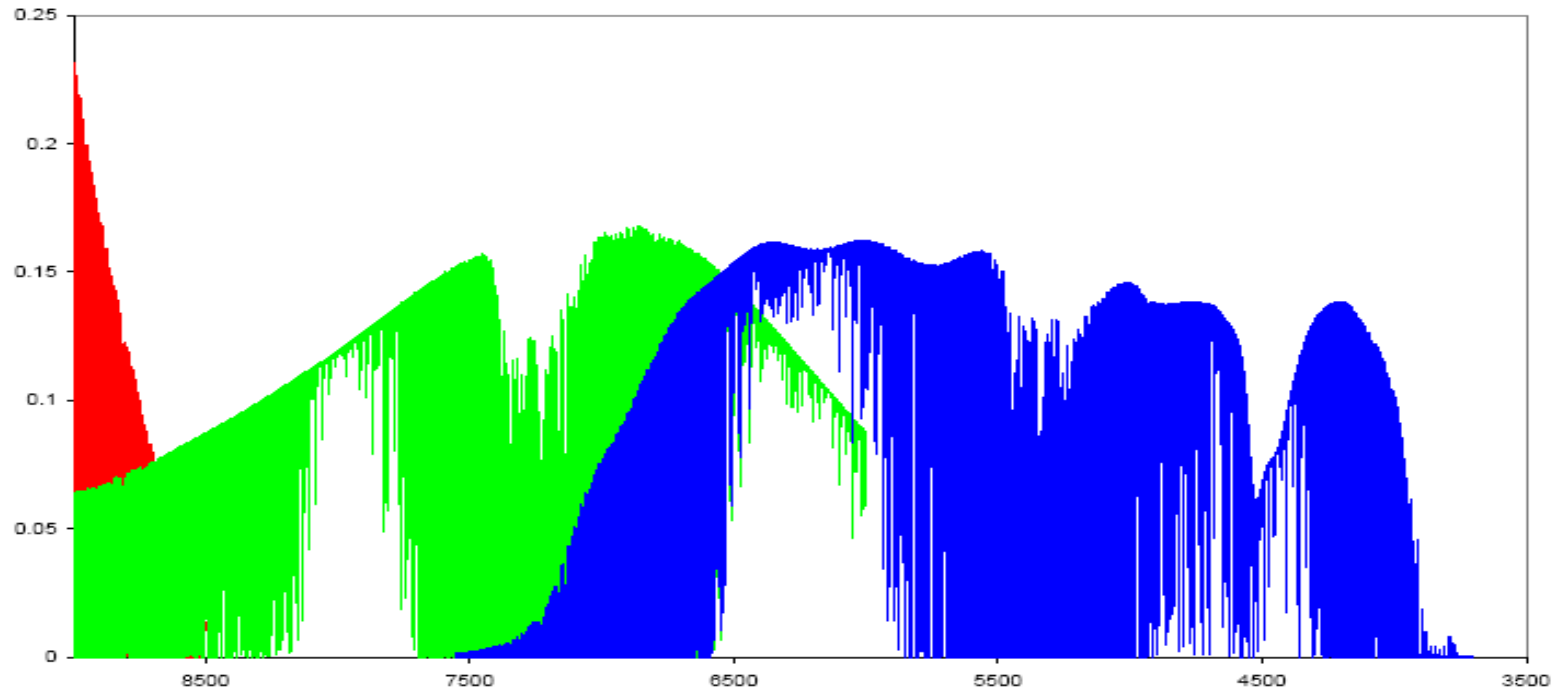


Fig. 4. Residuals between the observed and calculated line intensities in the 1.6 μm region versus the line intensity values. A different symbol is used for each experimental work.



Mesures déjà réalisées de 4000-6600 cm⁻¹ à 9250-26000 cm⁻¹
<http://www.ulb.ac.be/cpm>



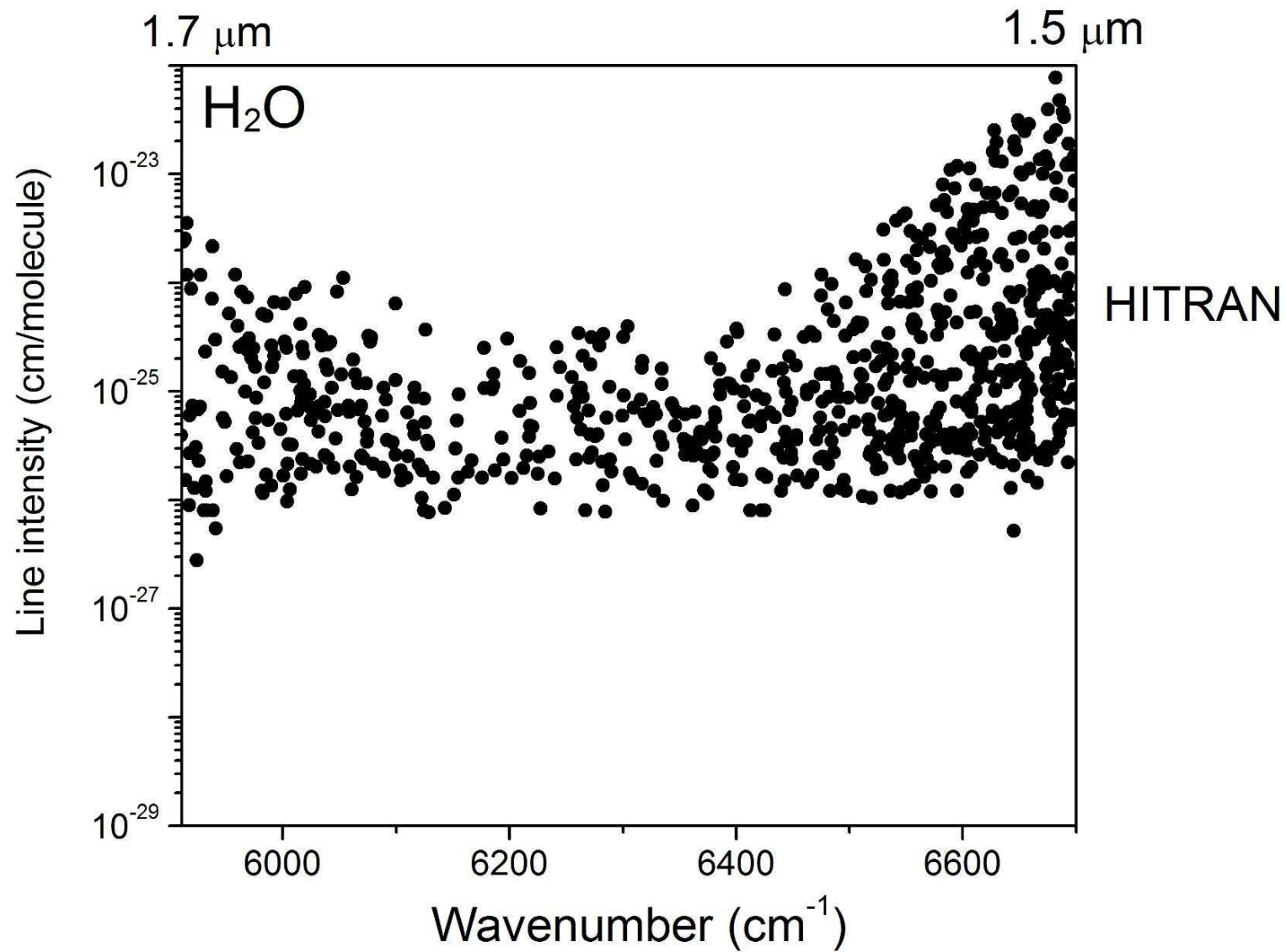
Région spectrale en cours d'étude:

8800 cm⁻¹ : écart sur les intensités d'environ 15% avec Hitran
(raies intenses)

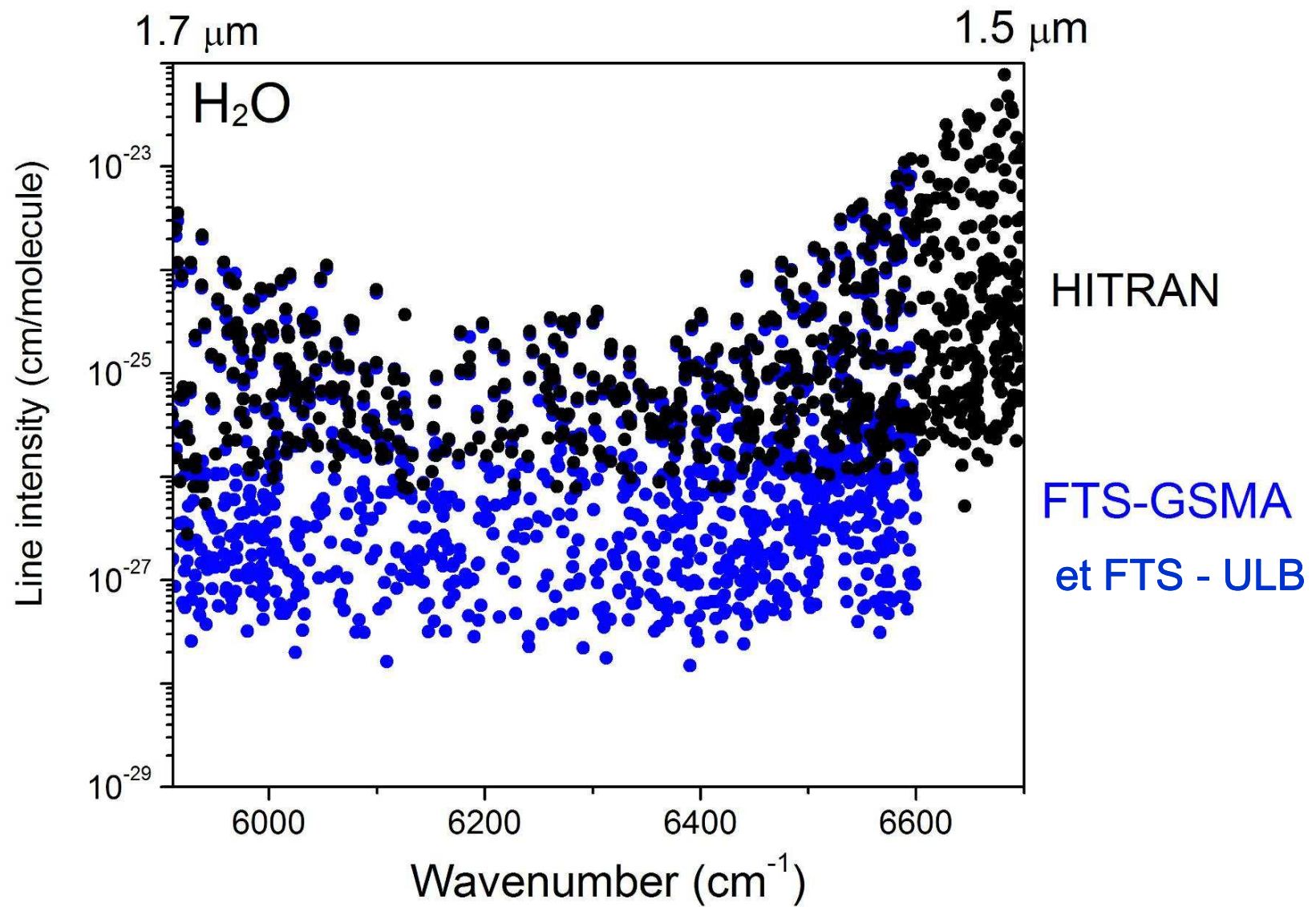
8000-9000 cm⁻¹: mesure de vapeur d'eau atmosphère de Vénus

☞ J. Bailey ICARUS 201 (2009) 444

Fenêtre atmosphérique à 1.55 μm
Région précédemment étudiée 4000-6600 cm^{-1}

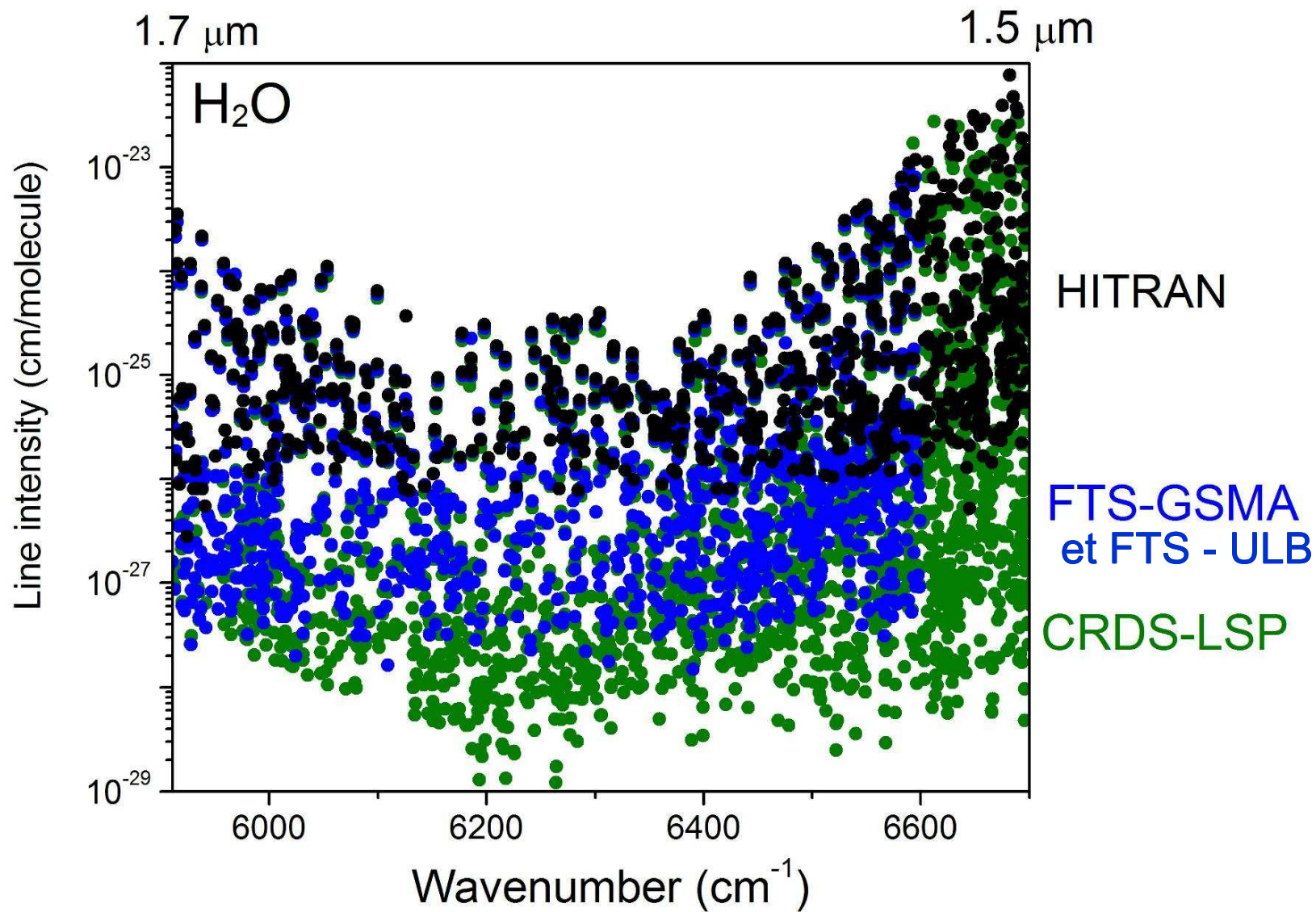


Fenêtre atmosphérique à 1.55 μm



Fenêtre atmosphérique à 1.55 μm

Apports des différentes techniques



FIN

SPECMO (GdR CNRS)

<http://194.57.105.25/specmo/>