

# Spectroscopie de la vapeur d'eau

L. Coudert

Journée de réflexion du

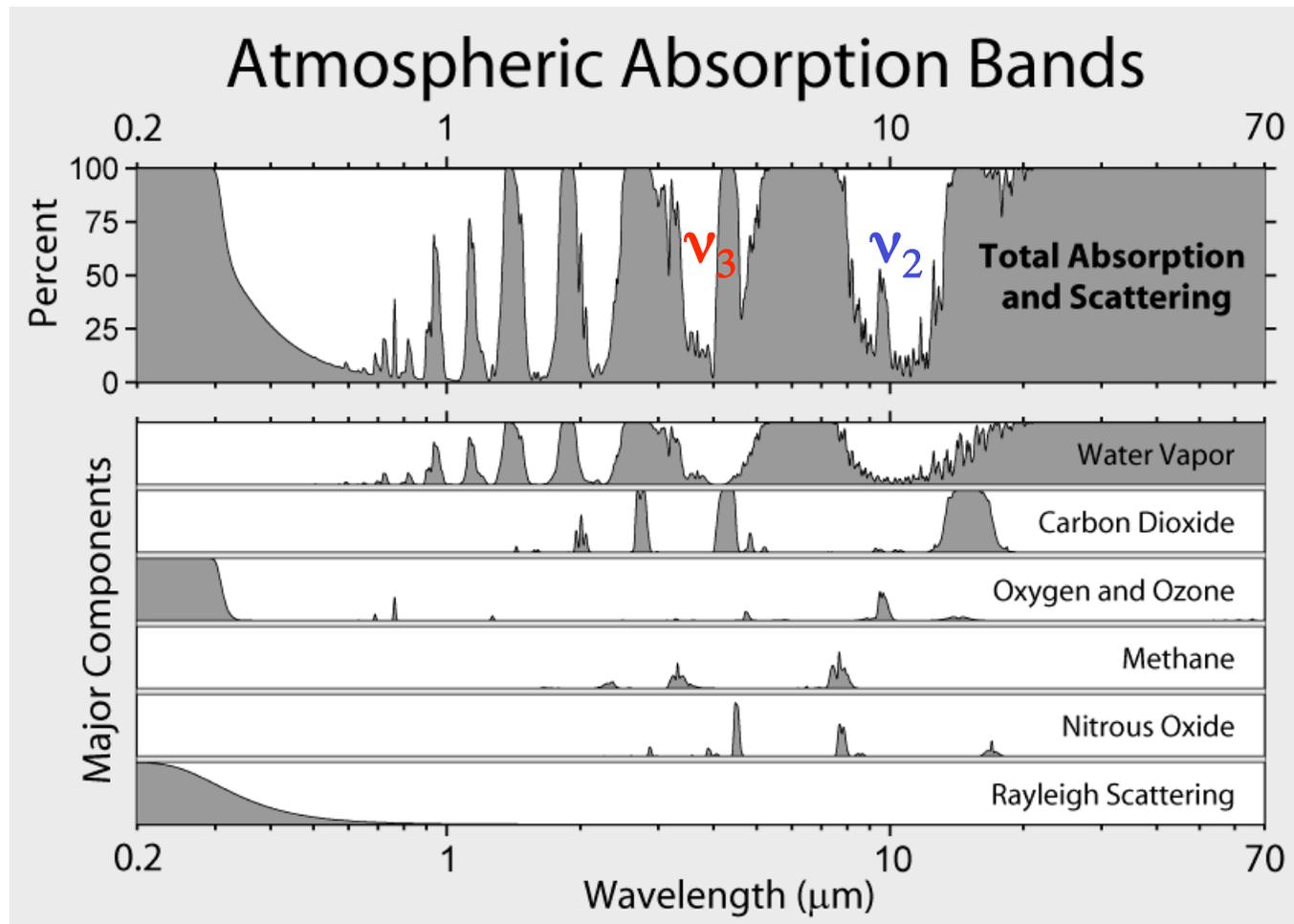
GDR Radiométrie micro-onde pour l'étude de l'atmosphère

# Plan

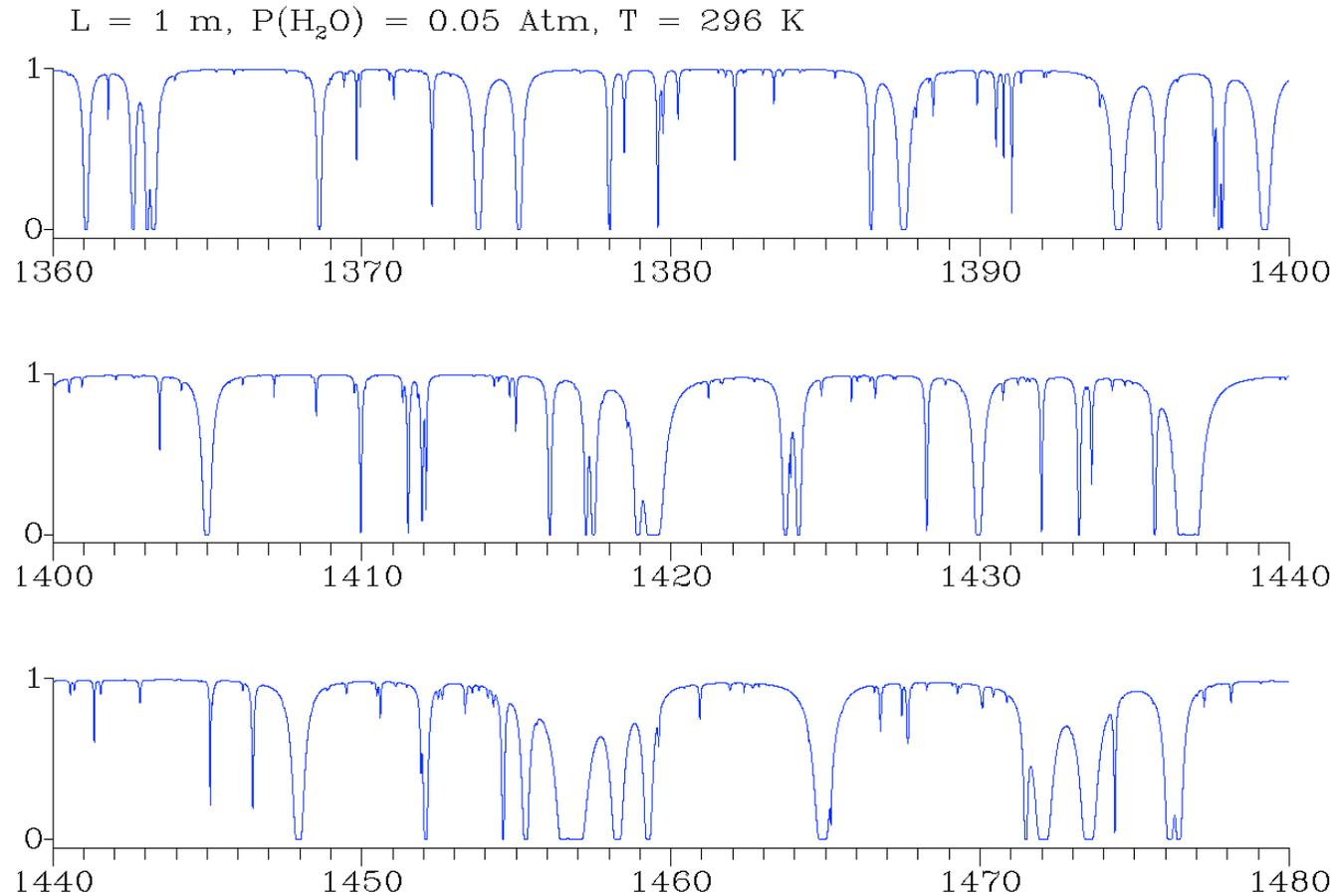
- Applications de la spectroscopie de la vapeur d'eau
- Que peut-on dire de sa spectroscopie?
  - Aspects expérimentaux
  - Distorsion centrifuge anormale
  - Modèles
- Résultats récents
- Projets

# Applications atmosphériques

Absorbant majeur de l'atmosphère terrestre

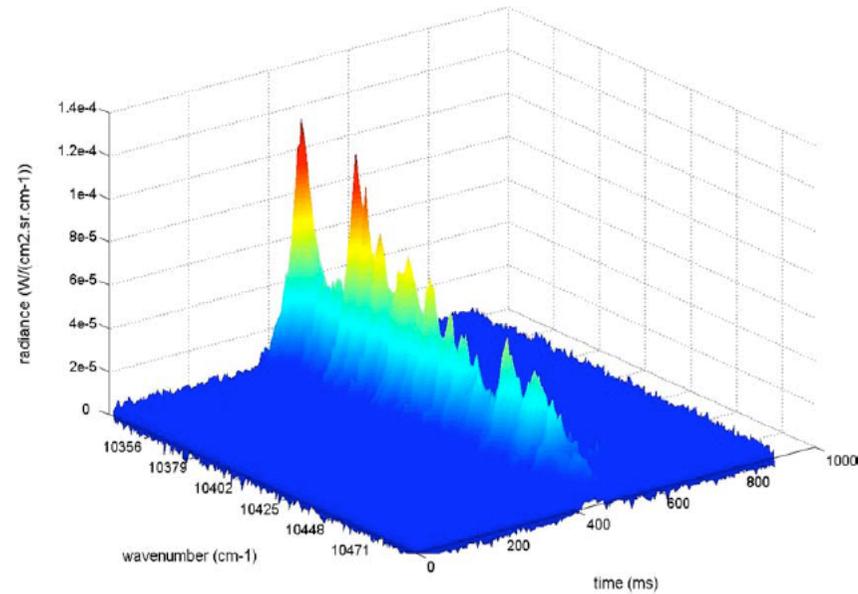


# Inversion des profils atmosphériques



Base de données avec **positions, intensités, élargissements**

# Étude de la combustion



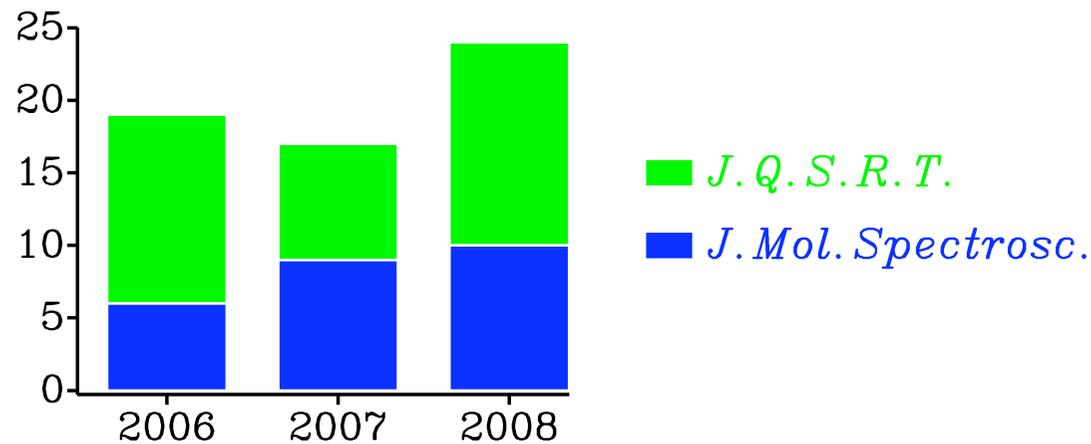
Chelin *et al.*, *Combustion and Flame* **140** (2005) 319

Pour interpréter les expériences de **combustion**, il faut une **base de données** pour l'eau fonctionnant jusqu'à  **$T = 2500$  K**

# La spectroscopie de l'eau: mesures

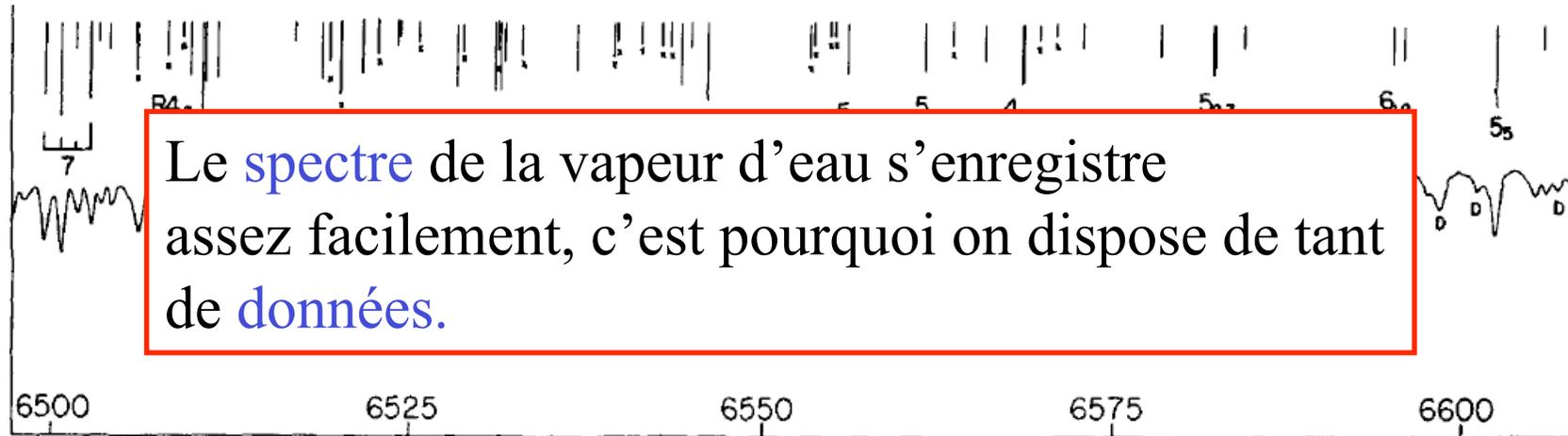
Premières études dès les années 50<sup>1</sup>

De nos jours, une des molécules les plus étudiées en spectroscopie haute résolution.



<sup>1</sup>Par exemple par [W. S. Benedict](#) et ses collaborateurs

# Spectre expérimental



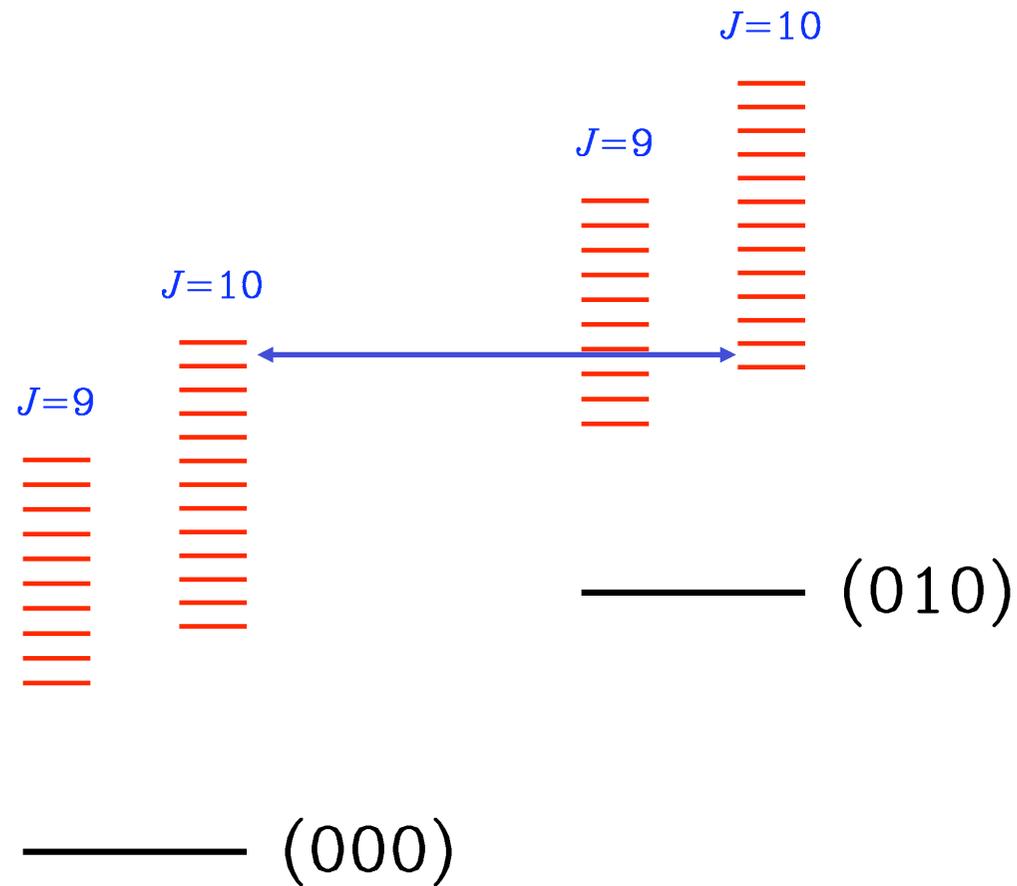
Spectre d'absorption<sup>1</sup> de HDO enregistré grâce à un spectromètre à réseau. Résolution :  $0.3 \text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>Benedict, Gaillar, and Plyler, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 1139

# La spectroscopie de l'eau: théorie

Molécule	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	
H <sub>2</sub> O	27.88	14.52	9.27	Légère
NH <sub>2</sub>	23.69	12.95	8.17	
H <sub>2</sub> S	10.37	8.99	4.73	
H <sub>2</sub> Se	8.42	7.91	3.85	
SO <sub>2</sub>	2.02	0.34	0.29	Lourde

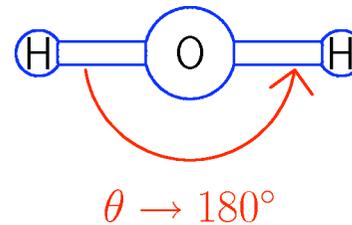
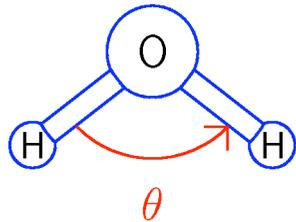
Séparation vibration/rotation est-elle possible?



Mélange des niveaux rotationnels dès  $J = 10$   
 Séparation vibration/rotation impossible.

# Le couplage rotation-vibration

Le mode  $\nu_2$  paramétrisé par  $\theta$  est le plus **couplé** à la rotation.



Il faut développer des approches **spécifiques** pour rendre compte des **niveaux d'énergie**.

**Distorsion centrifuge anormale.**

Hamiltonien **de Watson** n'est pas **applicable**.

**Effets** croissent avec  $\nu_2$ .

# Les 3 types d'approches théoriques

3 modes: **Rotation** seulement.

Hamiltonien de Watson, Fonction Génératrice.

Burenin *et al.* 1984, Polyansky 1985, Starikov *et al.* 1992.

4 modes: **Rotation** +  $\nu_2$ .

Approche Bending-Rotation.

Coudert 1994, Coudert *et al.* 2008.

FEP obtenue  
ajustement

6 modes: **Rotation** +  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  &  $\nu_3$ .

Approches Variationnelles.

Partridge & Schwenke 1995, Shirin *et al.* 2003,

Barber *et al.* 2006.

SEP obtenue  
*ab initio*

# « Performances »

Approche	Domaine	Précision	Spectres
Variationnelle	Etats $\rightarrow$ 30 000 $\text{cm}^{-1}$	0.01 $\text{cm}^{-1}$	Hautes températures Taches solaires
Bending-Rotation	Premiers états 6 000 $\text{cm}^{-1}$	Spectroscopique 1 MHz	Atmosphériques 300 K

# Les écarts O-C

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\sigma^1$	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
8	7	1	8	6	2	179.04874	-2.20	0.03	-1.69
9	7	2	9	6	3	179.20474	-1.03	-0.04	-1.54
10	7	4	10	6	5	179.37238	3.60	0.02	-1.41
8	8	1	8	7	2	198.35279	20.55	0.01	0.79
9	8	1	9	7	2	199.21706	8.73	-0.09	-1.52
15	0	15	14	1	14	284.78627	-4.53	0.29	-13.93

1. Incertitude  $< 0.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

**A.** Watson. Johns, *J. Opt. Soc. Am. B* **2** (1985) 1340.

**B.** Bending-Rotation. Coudert *et al.*, *JMS* **251** (2008) 339.

**C.** Variationnelle. Partridge et Schwenke, *JCP* **106** (1997) 4618.

# Résultats récents

Les principaux résultats:

- Partridge et Schwenke (1997)    Variationnelle
- Tennyson (2001)    Niveaux expérimentaux
- Barber *et al.* (2006)    Variationnelle
- Coudert *et al.* (2008)    Bending-Rotation

# Résultats récents

Analyse globale<sup>1</sup> d'un grand jeu de données

- 8 premiers états vibrationnels
- positions et intensités

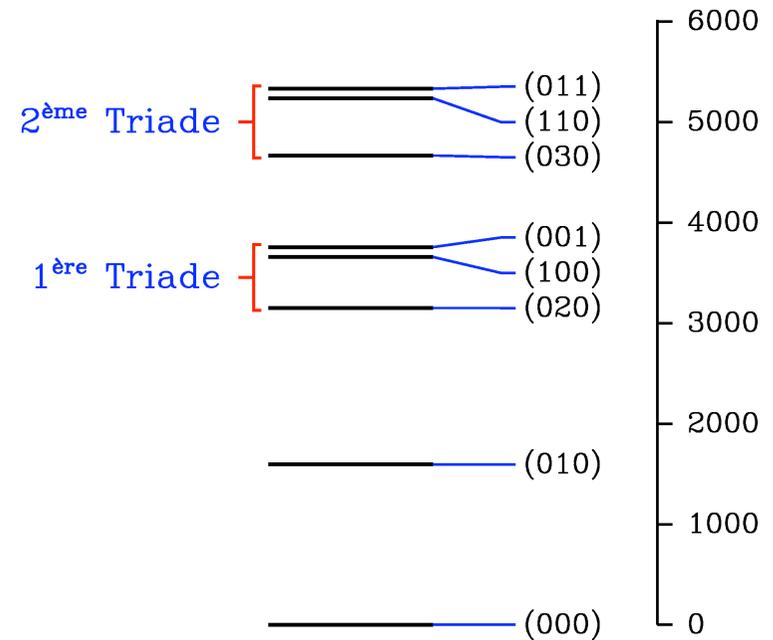
<sup>1</sup>Coudert, Wagner, Birk, Baranov, Lafferty, and Flaud, *JMS* **251** (2008) 339.

# Les données en position

15583 données en position:

- 2990 niveaux expérimentaux
- 12252 transitions FIR & IR
- 341 transitions microonde

STD = 1.4



# Résultats pour la position des transitions

Référence	Bande	Domaine	$N$	Incertitude	RMS
Toth (1993)	$\nu_1 - \nu_2$	1820–2400	195	0.12–6.0	0.41
Toth (1993)	$\nu_3 - \nu_2$	1910–2580	183	0.12–6.0	0.46
Toth (1993)	$\nu_1$	2910–4420	824	0.12–6.0	0.54
Toth (1993)	$\nu_3$	2990–4510	1000	0.12–6.0	0.60
Toth (1993)	$2\nu_2 - \nu_2$	1300–2130	236	0.12–6.0	0.33
Mikhailenko <i>et al.</i> (1997)	$2\nu_2$	2500–4410	914	0.30–1.8	0.66
Esplin <i>et al.</i> (1998)	$2\nu_2$	720–1400	593	0.20–477	3.20

# Portion de la table O-C pour les transitions microondes

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$F$	O – C <sup>1</sup>	O – C <sup>2</sup>
2	1	1	2	0	2	859965.415(337)	0.83	0.10
2	0	2	1	1	1	899302.169(158)	-0.95	0.06
3	1	2	2	2	1	902609.434(35)	0.24	0.00
6	2	5	5	3	2	923113.205(89)	0.43	0.25
6	3	3	5	4	2	926187.475(253)	-0.41	-0.38
8	2	7	7	3	4	968047.110(98)	0.06	0.44
7	2	6	6	3	3	1077763.094(89)	0.04	0.48
1	1	1	0	0	0	1205788.836(257)	0.04	0.03
3	1	2	3	0	3	1214662.173(57)	1.32	0.26
8	4	5	7	5	2	1215068.547(256)	0.01	0.02
7	3	5	6	4	2	1222823.933(256)	0.60	0.14
3	2	1	3	1	2	1406675.828(43)	-0.63	0.02

1. Watson. Matsushima *et al.*, *JMS* **235** (2006) 191.

2. Bending-Rotation. Coudert *et al.*, *JMS* **251** (2008) 339.

# Application des résultats de l'analyse

Compilation d'une liste de raies comprenant

Position + intensité

Mise à jour des banques de données HITRAN<sup>1</sup> et GEISA<sup>2</sup>

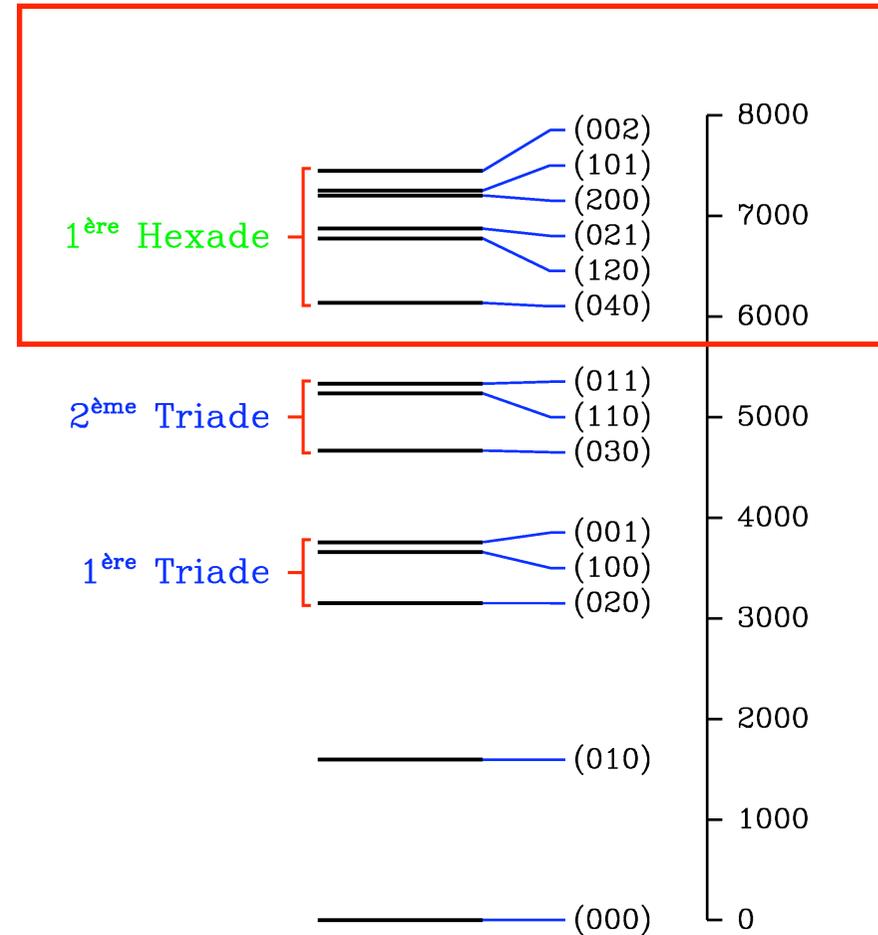
<sup>1</sup>Rothman *et al.*, *JQSRT* **110** (2009) 533.

<sup>2</sup>Jacquinet-Husson *et al.*, *JQSRT* en préparation.

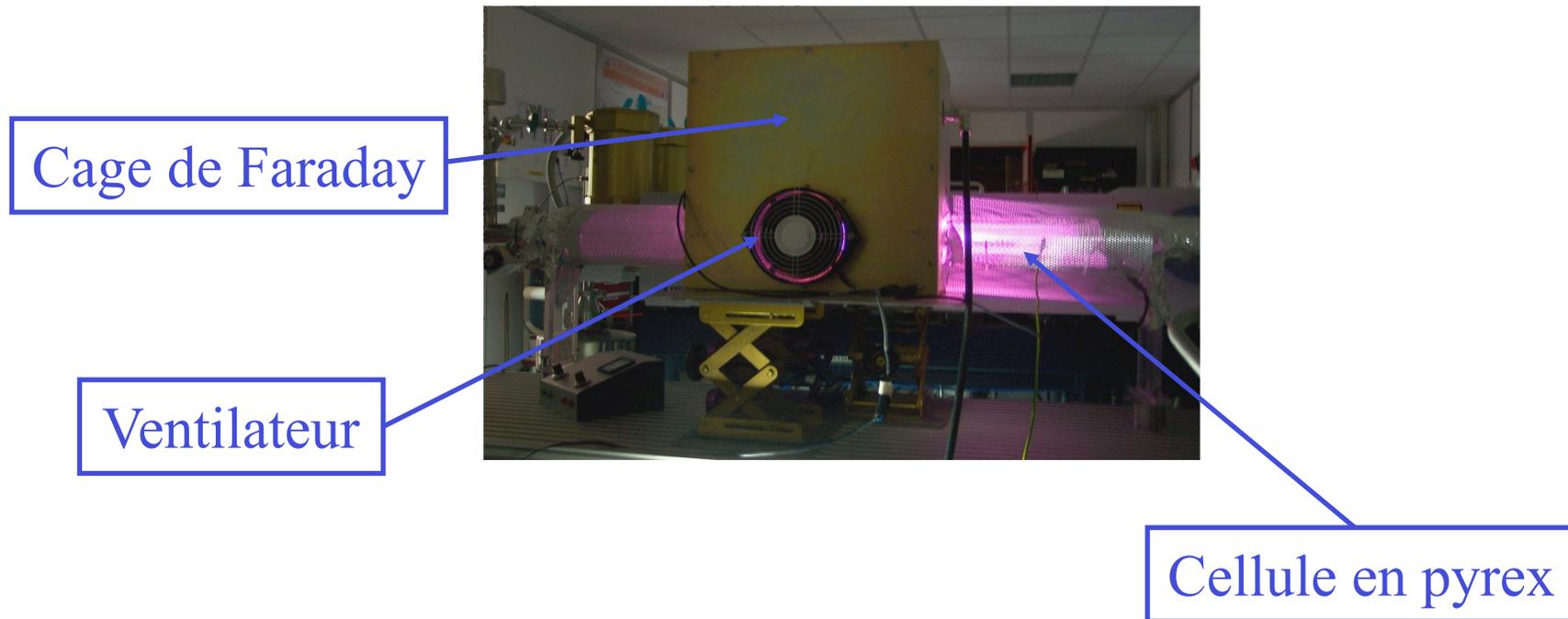
# Projet

Extension de l'approche **Bending-Rotation** aux états de la **première hexade** afin d'analyser les nouvelles données enregistrées à l'ISMO à Orsay par **Olivier Pirali** et **Marie-Aline Martin**.

**Distorsion centrifuge anormale**  
dans l'état **(040)**



# Le nouveau dispositif expérimental



$F = 13.6$  MHz

Puissance = 1000 W

Pression = 10 et 15 Torr

Température  $\approx$  2000 K

# Résultats de l'analyse préliminaire

Pour les 8 premiers états vibrationnels, les transitions ont été attribuées jusqu'à  $J = 27$ .

Les écarts O-C sont meilleurs que ceux obtenus par des méthodes variationnelles.<sup>1,2</sup>

1. Partridge and Schwenke, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 4618.

2. Barber, Tennyson, Harris, and Tolchenov, *M. N. R. A. S.* **368** (2006) 1087.

# Conclusion

Un grand nombre de **données haute résolution** est disponible pour la molécule d'eau.

Un effort **théorique** important est nécessaire pour rendre compte de ces **données**.

# RMS values

State	Low pressure			High pressure		
	<i>This work</i>	<i>P. &amp; S.</i>	<i>Barber et al.</i>	<i>This work</i>	<i>P. &amp; S.</i>	<i>Barber et al.</i>
(000)	0.67	14	44	1.15	15	49
(010)	0.70	11	21	1.03	12	23
(020)	0.67	16	38	1.29	18	38
(100)	0.73	20	42	1.09	20	43
(001)	0.68	20	26	1.58	30	43
(030)	1.70	20	41	3.58	28	35
(110)	1.48	32	36	3.64	38	42
(011)	1.47	16	24	3.25	33	30

Values are in  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

**Outliers** are not taken into account.