

Corrigé

L'expression (n) de l'énoncé est ici désignée par (en) ; la p^{ème} expression introduite dans le corrigé et n'apparaissant pas dans l'énoncé sera notée (cp)

I)-A Modélisation classique des oscillations d'une molécule diatomique

1) a) On effectue le développement de Taylor de $V(r)$ au deuxième ordre au voisinage de son minimum

$$r_0 : \quad V(r) = V(r_0) + (r - r_0) \frac{dV}{dr}(r_0) + \frac{1}{2}(r - r_0)^2 \frac{d^2V}{dr^2}(r_0) + o(r - r_0)^2 \approx V(r_0) + \frac{1}{2}(r - r_0)^2 \frac{d^2V}{dr^2}(r_0)$$

car $\frac{dV}{dr}(r_0)$ est nul. Donc $k = \frac{d^2V}{dr^2}(r_0)$ et $-E_L = V(r_0)$: on confond $V(r)$ et sa parabole osculatrice en r_0 .

1) b) E_L est l'énergie de liaison de la molécule (ou énergie de dissociation).

2) Dans cette approximation harmonique, tout se passe donc comme si les deux noyaux étaient reliés par un ressort de constante de raideur k et de longueur à vide r_0 . La molécule étant isolée, le référentiel barycentrique est galiléen.

Le principe fondamental de la dynamique appliqué successivement à P_1 puis à P_2 donne :

$$m_1 \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} = +k(r - r_0) \vec{e}_z \Rightarrow \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -\frac{k}{m_1}(r - r_0) \quad (\text{c1a})$$

$$m_2 \frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} = -k(r - r_0) \vec{e}_z \Rightarrow \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -\frac{k}{m_2}(r - r_0) \quad (\text{c1b})$$

La somme (c1a) + (c1b) donne :

$$\frac{d^2(r_1 + r_2)}{dt^2} = \frac{d^2 r}{dt^2} = -\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)k(r - r_0) \Rightarrow \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} + k(r - r_0) = 0 \quad (\text{c1})$$

Donc $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$: masse réduite de $\{P_1 ; P_2\}$.

On aurait d'ailleurs pu invoquer directement la particule réduite.

3) L'énergie mécanique classique d'un oscillateur harmonique oscillant avec une amplitude Δr est $E_C + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 = \frac{1}{2}k(\Delta r)^2$. Ici, il faut ajouter $-E_L$ et $k = m\omega_0^2$, et l'amplitude des oscillations de

\vec{p} est $\Delta p = q\Delta r$. On a donc bien : $E = -E_L + \frac{m\omega_0^2}{2q^2}(\Delta p)^2$.

4) La puissance moyenne rayonnée par le dipôle oscillant à cette pulsation ω_0 qu'est cette molécule est :

$$\langle P \rangle = \frac{\mu_0 \omega_0^4 (\Delta p)^2}{12\pi c}. \text{ Mais, d'après la question précédente } (\Delta p)^2 = \frac{2q^2}{m\omega_0^2} (E + E_L). \text{ Donc}$$

$$\langle P \rangle = \frac{\mu_0 \omega_0^4 (\Delta p)^2}{12\pi c} = \frac{\mu_0 \omega_0^4}{12\pi c} \frac{2q^2}{m\omega_0^2} (E + E_L) = \frac{\mu_0 \omega_0^2 q^2}{6\pi m c} (E + E_L)$$

Cette puissance est perdue par la molécule, pendant une période T_0 (pour que la notion de puissance moyenne puisse être utilisée), son énergie varie donc de

$$\delta E = -\langle P \rangle T_0 = -\frac{\mu_0 \omega_0^2 q^2}{6\pi m c} (E + E_L) T_0$$

Cette expression n'a de sens que si, sur la durée d'une période, l'énergie E varie très peu : $|\delta E| \ll E$

soit $\frac{\mu_0 \omega_0^2 q^2}{6\pi mc} T_0 \ll 1$. Alors le taux de variation $\frac{\delta E}{T_0}$ peut être assimilé à la dérivée, et :

$$\frac{\delta E}{T_0} = \frac{dE}{dt} = -\frac{\mu_0 \omega_0^2 q^2}{6\pi mc} (E + E_L) = -\frac{(E + E_L)}{\tau_E} \text{ avec : } \tau_E = \frac{6\pi mc}{\mu_0 \omega_0^2 q^2} \quad (c2)$$

L'énergie de la molécule varie donc comme $E(t) = -E_L + (E_0 + E_L) \exp\left(-\frac{t}{\tau_E}\right)$ (c3)

5) a) On a vu à la question précédente que l'expression (4) de l'énoncé n'était valable que si $\frac{T_0}{\tau_E} = \frac{2\pi}{\omega_0 \tau_E} \ll 1$, soit $\omega_0 \tau_E \gg 1$.

b) $\tau_E = \frac{6\pi mc}{\mu_0 \omega_0^2 q^2} = 24,3 \text{ s}$, donc $\omega_0 \tau_E = 9,79 \times 10^{15} \gg 1$, largement vérifié.

6) La perte d'énergie par rayonnement est décrit par le terme d'amortissement dissipatif $-\frac{m}{\tau} \frac{dr}{dt}$.

$r(t)$ vérifie $\frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dr}{dt} + \omega_0^2 r = \omega_0^2 r_0$, d'équation caractéristique $p^2 + \frac{1}{\tau} p + \omega_0^2 = 0$, dont le

discriminant est $\Delta = \left(\frac{1}{\tau}\right)^2 - 4\omega_0^2 \approx -4\omega_0^2$ car l'étude précédente prouve que les oscillations sont très

lentement amorties. Les solutions de l'équation caractéristique sont $p = -\frac{1}{2\tau} \pm i\omega_0$, et $r(t)$ varie

comme $r(t) = r_0 + (\Delta r)_0 \exp\left(-\frac{t}{2\tau}\right) \cos(\omega_0 t)$.

L'amplitude des oscillations décroît comme $\Delta r(t) = (\Delta r)_0 \exp\left(-\frac{t}{2\tau}\right)$ et l'énergie de la molécule

$$E(t) = -E_L + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (\Delta r(t))^2 = -E_L + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (\Delta r_0)^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (c4)$$

Pour que le terme phénoménologique introduit donne bien la même évolution que celle donnée par (c3), il faut donc que $\tau = \tau_E$

Rem 1 : le fait que $\omega_0 \tau_E \gg 1$ fait que la pseudopulsation des oscillations amorties se confond avec la pulsation propre : ce résultat avait été postulé pour établir la relation (4) de l'énoncé.

Rem 2 : variante du raisonnement précédent :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{dr}{dt} + m \omega_0^2 (r - r_0) = 0 \Rightarrow m \frac{d^2 r}{dt^2} + m \omega_0^2 (r - r_0) = -\frac{m}{\tau} \frac{dr}{dt} \Rightarrow \left\{ \text{multiplication par } \frac{dr}{dt} \right\}$$

$$m \frac{dr}{dt} \frac{d^2 r}{dt^2} + m \omega_0^2 \frac{dr}{dt} (r - r_0) = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (r - r_0)^2 \right] = \frac{d}{dt} [E(t) + E_L] = -\frac{m}{\tau} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 = -\frac{2E_C}{\tau}$$

L'amortissement étant faible, en valeur moyenne sur une période $\langle 2E_C \rangle = E + E_L$, et on retrouve bien

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{(E + E_L)}{\tau_E}, \text{ à condition de prendre } \tau = \tau_E.$$

7) a) Lors de son déplacement sur une longueur l , la molécule balaye le volume $\sigma_C l$; on évalue le libre

parcours moyen l^* en considérant que le volume balayé contient une (autre) molécule du gaz, celle-là avec laquelle se produira la première collision. Donc $\sigma_C l^* n^* = 1 \Rightarrow l^* = \frac{1}{\sigma_C n^*}$ (résultat qu'on aurait tout aussi bien pu retrouver par analyse dimensionnelle).

Pour un gaz parfait, $n^* = \frac{P}{k_B T} \Rightarrow l^* = \frac{k_B T}{P \sigma_C}$. A.N. : $l^* = 260 \text{ nm}$

7) b) On peut donc évaluer la durée de vie τ_C d'un état excité limité par les collision par $\tau_C = \frac{l^*}{v_{th}}$ où

v_{th} est la vitesse quadratique moyenne d'agitation thermique : $\frac{1}{2} m_{CO} v_{th}^2 = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow v_{th} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{CO}}}$

D'où $\tau_C = \frac{l^*}{v_{th}} = l^* \sqrt{\frac{m_{CO}}{3k_B T}} = \frac{1}{P \sigma_C} \sqrt{\frac{m_{CO} k_B T}{3}}$ A.N. : $\tau_C = 5,0 \times 10^{-10} \text{ s}$

Donc $\tau_C \ll \tau_E$: dans un milieu gazeux aux conditions ordinaires, la durée de vie de l'état excité est limité quasi-exclusivement par les collisions, non par l'émission radiative.

I)–B Modes propres d'oscillation de la molécule de dioxyde de carbone

I)–B–1) Modes propres d'élongation.

- 8) a) On raisonne encore comme si un ressort de constante de raideur k et de longueur à vide r_0 reliait chaque noyau d'oxygène au noyau de carbone. Les allongements respectifs de ces ressorts sont $\xi_0 - \xi_1$ et $\xi_2 - \xi_0$.

La molécule étant isolée, le référentiel barycentrique est encore galiléen. On applique le principe fondamental de la dynamique successivement à :

$$\bullet P_1 : m_O \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = k(\xi_0 - \xi_1) \quad (c5a)$$

$$\bullet P_0 : m_C \frac{d^2 \xi_0}{dt^2} = -k(\xi_0 - \xi_1) + k(\xi_2 - \xi_0) = k(\xi_1 + \xi_2 - 2\xi_0) \quad (c5b)$$

$$\bullet P_2 : m_O \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} = -k(\xi_2 - \xi_0) \quad (c5c)$$

b) G est barycentre, donc $m_O \overrightarrow{GP_1} + m_C \overrightarrow{GP_0} + m_O \overrightarrow{GP_2} = \vec{0}$. En projection sur \vec{e}_z :

$$m_O \xi_1 + m_C \xi_0 + m_O \xi_2 = 0, \text{ soit } \xi_0 = -\frac{m_O}{m_C} (\xi_1 + \xi_2) \quad (c6)$$

c) On remplace ξ_0 par (c6) dans (c5a)

$$m_O \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = k \xi_0 - k \xi_1 \Rightarrow \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = -\frac{k}{m_C} (\xi_1 + \xi_2) - \frac{k}{m_O} \xi_1 \Rightarrow \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} + k \left(\frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_C} \right) \xi_1 = -\frac{k}{m_C} \xi_2$$

C'est l'expression (e7) de l'énoncé.

$$P_1 \text{ et } P_2 \text{ jouant des rôles équivalents, on a aussi : } \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} + k \left(\frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_C} \right) \xi_2 = -\frac{k}{m_C} \xi_1 \quad (c7)$$

- 9) a) Mode propre d'oscillation = manière pour ces trois noyaux d'osciller de façon **harmonique**.

La question 8) a montré qu'il n'y a que deux paramètres indépendants, il ne peut donc n'y avoir que deux modes propres d'élongation.

b) • Mode (S) : visiblement, $\xi_2 = -\xi_1 \Rightarrow \xi_0 \equiv 0$. Alors (e7) {ou (c7)} donne :

$$\frac{d^2 \xi_1}{dt^2} + \frac{k}{m_O} \xi_1 = 0 \Rightarrow \omega_S = \sqrt{\frac{k}{m_O}} \quad (c8)$$

Rem : Cette valeur était prévisible, vu l'immobilité de P_0 dans ce mode

• Mode (A) : visiblement, $\xi_2 = \xi_1 \Rightarrow \xi_0 \equiv -2 \frac{m_O}{m_C} \xi_1$. Alors (e7) {ou (c7)} donne :

$$\frac{d^2 \xi_1}{dt^2} + k \left(\frac{1}{m_O} + \frac{2}{m_C} \right) \xi_1 = 0 \Rightarrow \omega_A = \sqrt{k \left(\frac{1}{m_O} + \frac{2}{m_C} \right)} \quad (c9)$$

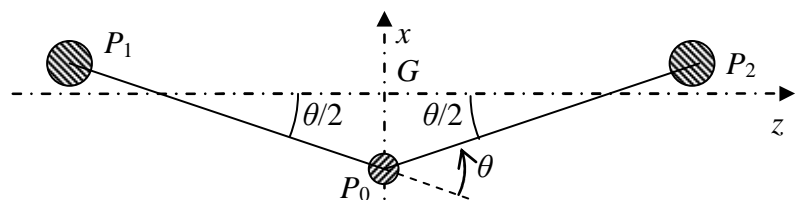
$$\text{c) Donc } \frac{\omega_A}{\omega_S} = \frac{v_A}{v_S} = \sqrt{1 + 2 \frac{m_O}{m_C}}. \text{ On en déduit } v_S = \frac{v_A}{\sqrt{1 + 2 \frac{m_O}{m_C}}} = 3,678 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

I)–B–2) Modes propres de torsion.

$$10) \text{ a) } m_O \overrightarrow{GP_1} + m_C \overrightarrow{GP_0} + m_O \overrightarrow{GP_2} = \vec{0} \Rightarrow$$

$$m_O x_1 + m_C x_0 + m_O x_2 = 0$$

$$\text{Comme } x_1 = x_2, x_0 = -\frac{2m_O}{m_C} x_1$$



On lit de plus sur la figure que $\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{x_1 - x_0}{r_0} = \frac{x_1}{r_0} \left(1 + \frac{2m_0}{m_C}\right)$ (c10)

b) L'énergie cinétique de la molécule est :

$$E_C = \frac{1}{2} m_O \left[\left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_1}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dx_2}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_2}{dt} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} m_C \left(\frac{dx_0}{dt} \right)^2$$

Rem :

$$z_1 = -r_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = -r_0 \sqrt{1 - \left(\frac{x_1}{r_0}\right)^2 \left(1 + \frac{2m_0}{m_C}\right)^2} \Rightarrow \frac{dz_1}{dt} = \frac{dx_1}{dt} \frac{x_1}{r_0} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x_1}{r_0}\right)^2 \left(1 + \frac{2m_0}{m_C}\right)^2}} \approx \frac{dx_1}{dt} \frac{x_1}{r_0}$$

$\frac{dz_1}{dt}$ est donc assimilable à un infiniment petit d'un ordre (en $\frac{x_1}{r_0}$) supérieur à $\frac{dx_1}{dt}$, donc $\left(\frac{dz_1}{dt}\right)^2$ est alors

assimilable à un infiniment petit de deux ordres (en $\frac{x_1}{r_0}$) supérieur à $\left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2$: on peut donc le négliger, c'est ce que demande l'énoncé.

Comme $x_1 = x_2$ et que les $\left(\frac{dz_i}{dt}\right)^2$ sont négligés, et avec (c8) :

$$E_C = m_O \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_C \left(\frac{dx_0}{dt} \right)^2 = \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 \left[m_O + \frac{m_C}{2} \left(\frac{2m_0}{m_C} \right)^2 \right] = m_O \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 \left(1 + \frac{2m_0}{m_C} \right) \quad (c11)$$

c) L'énergie de la molécule est donc :

$$E = E_C + V(r_1, r_2, \theta) = -E_1 + \frac{1}{2} k(r_1 - r_0)^2 + \frac{1}{2} k(r_2 - r_0)^2 + \frac{1}{2} \Gamma \theta^2 + E_C = -E_1 + \frac{1}{2} \Gamma \theta^2 + E_C \quad (c12)$$

Comme θ reste petit, (c8), avec $\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \approx \frac{\theta}{2}$, donne $\theta = \frac{2x_1}{r_0} \left(1 + \frac{2m_0}{m_C}\right)$ et donc (c12) donne :

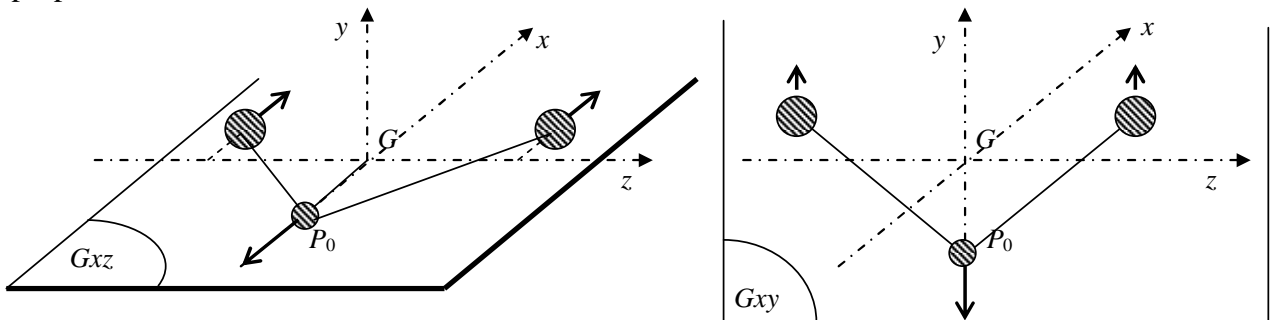
$$E = -E_1 + m_O \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 \left(1 + \frac{2m_0}{m_C} \right) + 2\Gamma \left(\frac{x_1}{r_0} \right)^2 \left(1 + \frac{2m_0}{m_C} \right)^2 \quad (c13)$$

L'énergie de la molécule est ici supposée constante (on néglige donc les faibles pertes par rayonnement) :

$$\frac{dE}{dt} = 0 = 2 \left(1 + \frac{2m_0}{m_C} \right) \left[m_O \frac{dx_1}{dt} \frac{d^2 x_1}{dt^2} + 2 \frac{\Gamma}{r_0^2} \left(1 + \frac{2m_0}{m_C} \right) x_1 \frac{dx_1}{dt} \right] \Rightarrow \frac{d^2 x_1}{dt^2} + 2 \frac{\Gamma}{r_0^2} \left(\frac{1}{m_O} + \frac{2}{m_C} \right) x_1 = 0$$

La pulsation des oscillations de torsion est donc $\omega_T = \sqrt{2 \frac{\Gamma}{r_0^2} \left(\frac{1}{m_O} + \frac{2}{m_C} \right)}$ (c14)

11) L'autre mode propre de torsion a lieu dans le plan (Gyz), il a donc évidemment même fréquence propre.



I)–C Modélisation classique de l'absorption moléculaire dans l'infrarouge

I)–C–1) Cas d'une molécule diatomique : application à la molécule CO

12) a) Dans l'infrarouge, les longueurs d'onde sont supérieures (ou de l'ordre) du micromètre.

Or, la longueur d'onde est l'échelle des variations spatiales des champs électrique et magnétique de l'onde considérée : elle est de toute façon très supérieure à la dimension de la molécule ($\sim 0,1$ nm, soit 10^4 fois plus faible) : les champs de l'onde électromagnétique peuvent donc être considérés comme uniformes sur toute l'extension spatiale de la molécule.

b) Supposons que l'onde plane progressive et harmonique considérée ici se propage dans une direction \vec{e} (perpendiculaire à la direction \vec{e}_z de polarisation) ; on sait que pour une telle onde plane

et progressive qui se propage dans un milieu assimilable au vide $\vec{B} = \frac{\vec{e}}{C} \times \vec{E}$ et $\|\vec{B}\| = \frac{\|\vec{E}\|}{C}$

- la force électrique subie par la charge q est $\vec{f}_{elec} = q\vec{E}$ de module $\|\vec{f}_{elec}\| = |q|\|\vec{E}\|$

- si la vitesse de la charge q dans le référentiel d'étude est \vec{v} , la force magnétique qu'elle subit est $\vec{f}_{magn} = q\vec{v} \times \vec{B}$ dont le module vérifie $\|\vec{f}_{magn}\| \leq |q|\|\vec{v}\|\|\vec{B}\|$

- On en déduit le rapport des modules : $\frac{\|\vec{f}_{magn}\|}{\|\vec{f}_{elec}\|} \leq \frac{|q|\|\vec{v}\|\|\vec{B}\|}{|q|\|\vec{E}\|} = \frac{\|\vec{v}\|}{C}$. L'hypothèse qu'on a faite de

travailler en mécanique classique suppose $\|\vec{v}\| \ll C$, donc $\|\vec{f}_{magn}\| \ll \|\vec{f}_{elec}\|$ (il faut des lasers pulsés extrêmement puissants, dont l'usage est ici exclu, pour accélérer des charges à des vitesses relativistes).

c) On ne considère donc plus que la composante électrique de la force de Lorentz. La force résultante subie par la molécule est donc $+q\vec{E}(P_2, t) - q\vec{E}(P_1, t) = \vec{0}$ car le a) a justifié que $\vec{E}(P_2, t) = \vec{E}(P_1, t)$. La force résultante pouvant être considérée comme nulle, le référentiel barycentrique peut de nouveau être considéré comme galiléen.

d) Travaillons dans le référentiel galiléen d'étude (R_0) dans lequel est décrite l'onde (et pas dans le référentiel barycentrique : celui-ci peut être en mouvement par rapport à (R_0), ce qui obligerait en toute rigueur à une modification des champs ...). Soit O l'origine de (R_0).

La puissance fournie par l'onde à la molécule est

$$\mathcal{P}_{onde \rightarrow (M)}(t) = q\vec{E}(t) \cdot \frac{d\vec{OP}_2}{dt} - q\vec{E}(t) \cdot \frac{d\vec{OP}_1}{dt} = \vec{E}(t) \cdot \frac{d}{dt}(q\vec{P}_1\vec{P}_2) = \vec{E}(t) \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (e8)$$

car $\vec{p} = q\vec{P}_1\vec{P}_2$ est bien le moment dipolaire électrique de la molécule.

13) Reprenons les équations (c1a) et (c1b) découlant de l'application du principe fondamental de la dynamique à P_1 et P_2 , en tenant compte de la force électrique :

$$m_1 \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} = +k(r - r_0)\vec{e}_z - qE_0 \cos(\omega t)\vec{e}_z \Rightarrow \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -\frac{k}{m_1}(r - r_0) + \frac{qE_0}{m_1} \cos(\omega t) \quad (c15a)$$

$$m_2 \frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} = -k(r - r_0)\vec{e}_z + qE_0 \cos(\omega t)\vec{e}_z \Rightarrow \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -\frac{k}{m_2}(r - r_0) + \frac{qE_0}{m_2} \cos(\omega t) \quad (c15b)$$

La somme (c15a) + (c15b) donne, avec comme précédemment $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ et $\xi = r - r_0$:

$$\frac{d^2(r_1 + r_2)}{dt^2} = \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{d^2 \xi}{dt^2} = -\frac{k}{m}\xi + \frac{qE_0}{m} \cos(\omega t) \Rightarrow \frac{d^2 \xi}{dt^2} + \frac{k}{m}\xi = \frac{qE_0}{m} \cos(\omega t) \quad (c15)$$

Mais $\frac{k}{m} = \omega_0^2$ et, comme à la question 6), il faut ajouter le terme phénoménologique

d'amortissement, et on obtient donc : $m \frac{d^2 \xi}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{d\xi}{dt} + m\omega_0^2 \xi = qE_0 \cos(\omega t)$ (c16) = (e9)

14) a) En régime harmonique, la puissance moyenne absorbée par un oscillateur est égale à la puissance moyenne dissipée. Donc : $\langle \mathcal{P}_{onde \rightarrow (M)}(t) \rangle = \langle \vec{E}(t) \frac{d\vec{p}}{dt} \rangle = \mathcal{P}_{abs}(\omega) = \langle \frac{m}{\tau} \left(\frac{d\xi}{dt} \right)^2 \rangle$

Posons $u = \frac{d\xi}{dt}$, et résolvons (e9) en complexe : $\frac{d^2 \xi}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\xi}{dt} + \omega_0^2 \xi = \frac{q}{m} E_0 \cos(\omega t) \Rightarrow$

$$\left(i\omega + \frac{1}{\tau} + \frac{\omega_0^2}{i\omega} \right) \underline{u} = \frac{q}{m} E_0 \exp(i\omega t) \Rightarrow \underline{u} = \frac{qE_0 \exp(i\omega t)}{m \left(\frac{1}{\tau} + i \left(\omega - \frac{\omega_0^2}{\omega} \right) \right)} = \frac{qE_0 \tau \exp(i\omega t)}{m \left(1 + i\tau\omega_0 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) \right)}$$
 (c17)

En réel donc : $u(t) = \frac{d\xi}{dt}(t) = \frac{qE_0 \tau \cos(\omega t + \varphi)}{m \sqrt{1 + \tau^2 \left(\omega - \frac{\omega_0^2}{\omega} \right)^2}}$ (c18)

où φ est l'opposé de l'argument de $\frac{1}{\tau} + i \left(\omega - \frac{\omega_0^2}{\omega} \right)$. Comme $\langle \cos^2(\omega t + \varphi) \rangle = \frac{1}{2}$:

$$\mathcal{P}_{abs}(\omega) = \langle \frac{m}{\tau} \left(\frac{d\xi}{dt} \right)^2 \rangle = \frac{q^2 \tau E_0^2}{2m \left(1 + \tau^2 \left(\omega - \frac{\omega_0^2}{\omega} \right)^2 \right)} = \frac{q^2 \tau E_0^2}{2m \left(1 + (\tau\omega_0)^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 \right)}$$
 (c19)

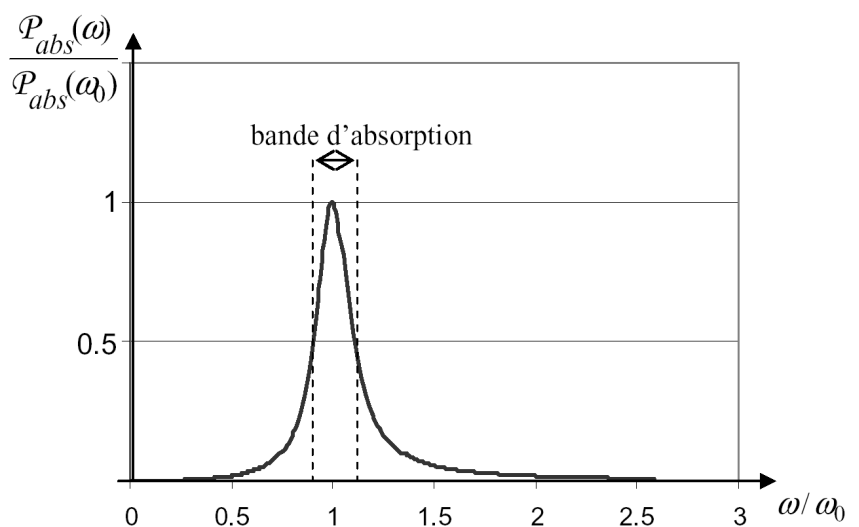
Variante : on peut effectuer le calcul direct en utilisant :

$$\langle \mathcal{P}_{onde \rightarrow (M)}(t) \rangle = \langle \vec{E}(t) \frac{d\vec{p}}{dt} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left[\underline{\vec{E}} \left(\frac{d\vec{p}}{dt} \right)^* \right] \text{ où } \text{Re}(\underline{z}) : \text{partie réelle de } \underline{z} \text{ et } \underline{z}^* : \text{conjugué de } \underline{z}.$$

$$\underline{p} = q\underline{\xi} = \frac{q^2}{m} \frac{E_0 \exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + \frac{i\omega}{\tau}} \Rightarrow \left(\frac{d\vec{p}}{dt} \right)^* = -i\omega \frac{q^2}{m} \frac{E_0 \exp(-i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau}} = -i\omega \frac{q^2}{m} \left(\omega_0^2 - \omega^2 + \frac{i\omega}{\tau} \right) \frac{E_0 \exp(-i\omega t)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2 \right)^2 + \left(\frac{\omega}{\tau} \right)^2}$$

Etc. On retrouve le même résultat.

b) La courbe de $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$ est une courbe classique de puissance absorbée par un système linéaire résonnant du deuxième ordre (comme un circuit R,L,C). On a ici représenté $\mathcal{P}_{abs}(\omega) / \mathcal{P}_{abs}(\omega_0)$ en fonction de ω / ω_0 :



c) L'expression (c17) de \underline{u} montre que la relation de \underline{u} à \underline{E} est un transfert de second ordre passe-bande, de la forme :

$\underline{H} = \frac{A}{1 + iQ \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)}$ pour lequel $Q = \tau\omega_0$. On sait que la largeur de la bande « passante » en

pulsation est $\Delta\omega = \frac{\omega_0}{Q}$. Ici donc, $\Delta\omega = \frac{1}{\tau}$ (c20)

d) La largeur en fréquence est donc alors $\Delta\nu_E = \frac{1}{2\pi\tau_E} = 6,6 \times 10^{-3}$ Hz : cela paraît bien faible ...

e) Si la vitesse du barycentre de la molécule est \vec{V} , l'effet Doppler classique indique que la fréquence effectivement « vue » par la molécule varie entre $\frac{\nu}{1+V/c}$ pour \vec{V} dans le sens de la

propagation à $\frac{\nu}{1-V/c}$ pour \vec{V} dans le sens opposé à la propagation ... si bien que la fréquence de

résonance ν_0 peut être ressentie par certaines molécules si $\nu_0 \left(1 - \frac{V}{c} \right) \leq \nu \leq \nu_0 \left(1 + \frac{V}{c} \right)$, ce qui donne

pour des molécules animées de vitesses \vec{V} identiques en module et distribuées de façon isotrope une largeur de la bande d'absorption liée à l'effet Doppler de l'ordre de $\nu_0 \frac{V}{c}$ (mieux que $2\nu_0 \frac{V}{c}$, la valeur moyenne de la valeur absolue de la vitesse dans une direction donnée étant $V/2$...).

Pour décrire l'agitation thermique, la valeur pertinente de V est la vitesse quadratique moyenne V_{th}

telle que $\frac{1}{2}MV_{th}^2 = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow V_{th} = \sqrt{\frac{3k_B T}{M}}$ où M désigne la masse de la molécule.

On peut donc évaluer l'ordre de grandeur de la largeur de la bande d'absorption liée à l'effet Doppler

par : $\Delta\nu_{Dop} = \nu_0 \sqrt{\frac{3k_B T}{Mc^2}}$ (c21)

Application numérique pour la molécule de CO à 300 K :

$$\frac{\Delta\nu_{Dop}}{\nu_0} = 1,72 \times 10^{-6}, \text{ soit } \Delta\nu_{th} = 110 \text{ MHz.}$$

C'est très supérieur à la largeur « naturelle » de la raie liée au rayonnement.

f) Il faut aussi prendre en compte les collisions entre molécules, qui limitent à τ_C la durée de vie de

l'état excité : cela conduit à une largeur en fréquence $\Delta\nu_C = \frac{1}{2\pi\tau_C} = 320$ MHz

g) Finalement, $\Delta\nu_E \ll \Delta\nu_C \sim \Delta\nu_{Dop}$: la désexcitation radiative (diffusion Rayleigh) est complètement négligeable par rapport à la (dés)excitation par collision, responsable de la thermalisation du gaz (son échauffement par absorption).

15) a) Le flux du vecteur de Poynting (moyen) à travers une surface correspond à la puissance (moyenne) transportée par l'onde électromagnétique à travers cette surface. On peut considérer que la molécule (parallèle à la direction de polarisation de la lumière) absorbe celle-ci comme le ferait un petit disque noir de surface $s_{//}(\omega)$.

Le vecteur de Poynting $\vec{j}_R = \vec{E} \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} = \epsilon_0 c^2 \vec{E} \times \vec{B}$ associée à l'onde plane harmonique considérée ici

a pour valeur moyenne $\langle \vec{j}_R \rangle = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2 \vec{e}$ (où \vec{e} est la direction de propagation), son flux à travers

une surface plane $s_{//}(\omega)$ normale à \vec{e} doit être égal à $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$. Donc, en utilisant (c19) :

$$\mathcal{P}_{abs}(\omega) = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2 s_{//}(\omega) = \frac{q^2 \tau E_0^2}{2m \left(1 + (\tau \omega_0)^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 \right)} \quad (c22)$$

D'où : $s_{//}(\omega) = \frac{q^2 \tau}{m \epsilon_0 c \left(1 + (\tau \omega_0)^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 \right)}$ On retrouve bien la relation (e10) de l'énoncé.

b) $s_{//}(\omega_0) = \frac{q^2 \tau}{m c \epsilon_0}$ et avec (c2) $\tau_E = \frac{6 \pi m c}{\mu_0 \omega_0^2 q^2}$ on a $s_{//}(\omega_0) = \frac{6 \pi c^2}{\omega_0^2} = \frac{3}{2 \pi} \lambda_0^2 = 1,04 \times 10^{-11} \text{ m}^2$

C'est beaucoup plus grand que la section « solide » de la molécule, de l'ordre de 10^{-20} m^2 . Il est vrai qu'il s'agit ici d'une molécule isolée, pour un gaz, τ serait beaucoup plus faible.

c) On peut décrire de façon expéditive l'isotropie de distribution d'orientation des molécules en supposant que 1/3 des molécules sont orientées selon chacune des directions \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z ; seules celles orientées selon \vec{e}_z sont déformées par le champ électrique et donc absorbent, la valeur moyenne de la section efficace est donc $s(\omega) = \frac{s_{//}(\omega)}{3}$.

Plus rigoureusement, on peut récupérer les calculs de la question 14) en remarquant que pour une molécule orientée dans une direction faisant un angle θ avec la direction de polarisation \vec{e}_z , seule la composante $E_0 \cos \theta \cos(\omega t)$ agit sur la déformation de la molécule. En supposant que θ varie peu pendant une période de l'onde, on récupère tous les calculs de la question 14)a) en remplaçant E_0 par $E_0 \cos \theta$: la puissance moyenne absorbée (c13) doit donc être multipliée par $\cos^2 \theta$, la section efficace pour cette molécule aussi. Il faut donc effectuer la moyenne de $\cos^2 \theta$ pour toutes les

$$\text{molécules : } \langle \cos^2 \theta \rangle = \int \cos^2 \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^{\pi} = \frac{1}{3}$$

On a donc bien $s(\omega) = \frac{s_{//}(\omega)}{3}$ (c23)

d) Pour de la lumière naturelle, rien ne change.

16) a) Considérons un cylindre de section S et d'axe dirigé selon \vec{e}_x ; la puissance lumineuse (moyenne) qui traverse une section à l'abscisse x est $P(x) = SI(x)$.

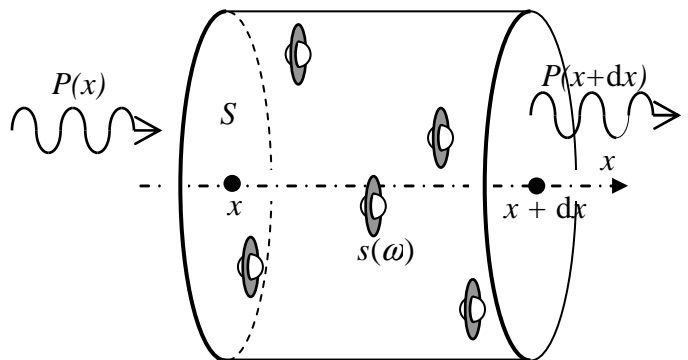
Considérons alors la tranche de ce cylindre comprise entre les abscisses x et $x + dx$: cette tranche contient $dN = n^* S dx$ molécules absorbantes, chacune absorbant (en moyenne) la puissance $\mathcal{P}_{abs} = I(x)s(\omega)$. On a

$$\text{donc : } P(x + dx) = SI(x + dx) = SI(x) - n^* S dx I(x)s(\omega).$$

En divisant cette expression par S , on retrouve l'expression (e11) de l'énoncé.

b) D'où $\frac{dI}{dx} + n^* s(\omega) I(x) = 0 \Rightarrow I(x) = I(x=0) \exp(-n^* s(\omega)x)$ (c24)

c) Il s'agit de la loi de Beer-Lambert. $n^* s(\omega)$ est le coefficient d'extinction.



I)–C–2 : Absorption dans l'infrarouge par la molécule de dioxyde de carbone.

17) Le moment dipolaire de la molécule CO₂ est $\vec{p} = 2q\overrightarrow{GP_0} - q\overrightarrow{GP_1} - q\overrightarrow{GP_2}$.

Or $\overrightarrow{GP_0} = \xi_0 \vec{e}_z$, $\overrightarrow{GP_1} = (\xi_1 - r_0) \vec{e}_z$ et $\overrightarrow{GP_2} = (\xi_2 + r_0) \vec{e}_z$, d'où $\vec{p} = q(2\xi_0 - \xi_1 - \xi_2) \vec{e}_z$

$$\text{Mais (c6) : } \xi_0 = -\frac{m_O}{m_C}(\xi_1 + \xi_2) \Rightarrow \vec{p} = -q \frac{2m_O + m_C}{m_C} (\xi_1 + \xi_2) \vec{e}_z \quad (\text{c25})$$

18) Comme à la question 12)d) :

$$\mathcal{P}_{\text{onde} \rightarrow (M)}(t) = 2q\vec{E}(t) \cdot \frac{d\overrightarrow{OP_0}}{dt} - q\vec{E}(t) \cdot \frac{d\overrightarrow{OP_1}}{dt} - q\vec{E}(t) \cdot \frac{d\overrightarrow{OP_2}}{dt} = \vec{E}(t) \cdot \frac{d}{dt} (2q\overrightarrow{OP_0} - q\overrightarrow{OP_1} - q\overrightarrow{OP_2}) = \vec{E}(t) \cdot \frac{d\vec{p}}{dt}$$

19) Comme à la question 12), la force résultante exercée par l'onde sur la molécule peut être considérée comme nulle, le référentiel barycentrique est galiléen. On reprend les équations du mouvement (c5a) et (c5c) en tenant compte de la force électrique :

$$\bullet P_1 : m_O \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = k(\xi_0 - \xi_1) - qE(t) \quad (\text{c26a})$$

$$\bullet P_2 : m_O \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} = -k(\xi_2 - \xi_0) - qE(t) \quad (\text{c26c})$$

Avec (c6) : $\xi_0 = -\frac{m_O}{m_C}(\xi_1 + \xi_2)$ et en divisant par m_O :

$$\bullet P_1 : \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = -\frac{k}{m_O} \left[\left(1 + \frac{m_O}{m_C} \right) \xi_1 + \frac{m_O}{m_C} \xi_2 \right] - \frac{q}{m_O} E(t) \quad (\text{c27a})$$

$$\bullet P_2 : \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} = -\frac{k}{m_O} \left[\left(1 + \frac{m_O}{m_C} \right) \xi_2 + \frac{m_O}{m_C} \xi_1 \right] - \frac{q}{m_O} E(t) \quad (\text{c27c})$$

En additionnant membre à membre les deux équations précédentes :

$$\frac{d^2(\xi_1 + \xi_2)}{dt^2} = -k \left(\frac{1}{m_O} + \frac{2}{m_C} \right) (\xi_1 + \xi_2) - \frac{2q}{m_O} E(t) \quad (\text{c27})$$

Or (c9) : $\omega_A^2 = k \left(\frac{1}{m_O} + \frac{2}{m_C} \right)$ et (c25) :

$$\vec{p} = p \vec{e}_z = -q \frac{2m_O + m_C}{m_C} (\xi_1 + \xi_2) \vec{e}_z \Rightarrow (\xi_1 + \xi_2) = -\frac{p}{q} \frac{m_C}{2m_O + m_C} ; \text{ on remplace dans (c27) :}$$

$$\frac{d^2 p}{dt^2} = -\omega_A^2 p + 2q^2 \frac{2m_O + m_C}{m_O m_C} E(t). \text{ En rajoutant le terme phénoménologique d'amortissement, on}$$

retrouve bien l'expression (e12) de l'énoncé.

20) a) Dans la partie I-C-1, la partie variable δp du moment dipolaire p de la molécule CO s'exprimait : $p = q\xi$; on peut donc réécrire l'équation (e9) sous la forme :

$$\frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dp}{dt} + \omega_0^2 p = \frac{q^2}{m} E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{e9}) \text{ alors qu'ici } p \text{ de CO}_2 \text{ vérifie :}$$

$$\frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dp}{dt} + \omega_A^2 p = 2q^2 \frac{2m_O + m_C}{m_O m_C} E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{e12})$$

Ces équations sont les mêmes, à condition de remplacer ω_0 par ω_A et $\frac{q^2}{m}$ par $2q^2 \frac{2m_O + m_C}{m_O m_C}$

dorénavant. Toutes choses égales par ailleurs, on a donc la nouvelle expression de $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$:

$$\mathcal{P}_{abs}(\omega) = \frac{2m_O + m_C}{m_O m_C} \frac{q^2 \tau E_0^2}{\left(1 + (\tau\omega_A)^2 \left(\frac{\omega}{\omega_A} - \frac{\omega_A}{\omega}\right)^2\right)} \quad (c28)$$

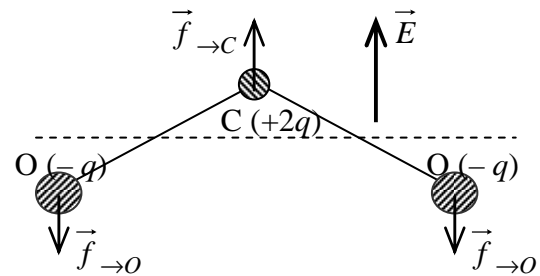
Il y a une unique résonance d'élongation, à la pulsation ω_A , la largeur en pulsation de la bande passante restant égale à $\Delta\omega = \frac{1}{\tau}$.

b) Pour le mode (S), $\xi_1 + \xi_2 \equiv 0$ et donc le moment dipolaire induit de CO_2 reste toujours nul. L'onde ne peut donc fournir de la puissance à la molécule dans ce mode, il n'y a que le mode (A) d'élongation qui puisse être excité (et donc absorber) par le champ électrique de l'onde.

21) a) Si \vec{E} a une composante perpendiculaire à la direction de la molécule, cette composante peut exciter la vibration de torsion :

Comme vis-à-vis de la torsion, la molécule se comporte comme un oscillateur harmonique, le pic d'absorption aura lieu à la fréquence de résonance.

b) Il y a toujours la diffusion Raman : bien que moins efficace que l'absorption précédente, la collision avec un photon de fréquence ν peut donner un photon diffusé de fréquence $\nu + \nu_S$ (diffusion Raman anti-Stokes) ou $\nu - \nu_S$ (Stokes) : l'analyse de la lumière diffusée, pour une onde incidente suffisamment monochromatique, permet de mesurer ν_S



21) Le nombre d'ondes σ est relié à la fréquence ν par $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$.

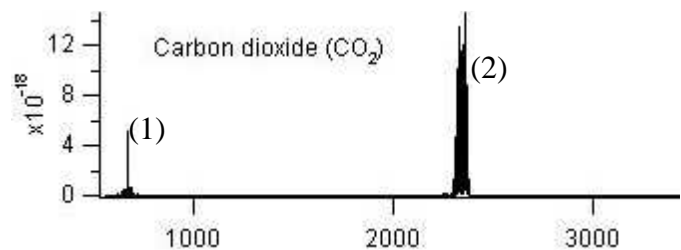
On mesure :

- Pic (1) : $\sigma_1 = 680 \text{ cm}^{-1} = 6,8 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$

ce qui correspond à une fréquence

$\nu_1 = 2,0 \times 10^{13} \text{ Hz}$: c'est le mode de torsion.

- Pic (2) : $\sigma_2 = 2300 \text{ cm}^{-1} = 2,3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ ce qui correspond à une fréquence $\nu_2 = 6,9 \times 10^{13} \text{ Hz}$: c'est le mode d'élongation (A), aux incertitudes de mesures du graphe près.



I)-D Spectres de vibration-rotation : description quantique

I)-D-1) Quantification des énergies de vibration pure.

23) a) On peut assimiler la valeur quantique l'énergie de l'oscillateur harmonique $\hbar\omega_0\left(\frac{1}{2} + n\right)$ à la

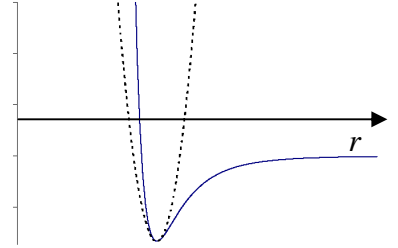
valeur classique $\frac{1}{2}k(\Delta r)^2 = \frac{1}{2}m\omega_0^2(\Delta r)^2$, où Δr représente l'amplitude des oscillations radiales :

$$\text{dans le niveau } (n), \text{ on obtient donc une amplitude } \Delta r_n = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_0}\left(\frac{1}{2} + n\right)} \quad (\text{c29})$$

b) A.N. : $\Delta r_0 = 4,8 \times 10^{-12} \text{ m} \ll r_0 = 1,1 \times 10^{-10} \text{ m}$: les noyaux sont donc bien « localisés ».

24) Si l'on compare le profil de $V(r)$ et celui de sa parabole osculatrice en r_0 de l'approximation harmonique, on constate que la parabole est sous la courbe de $V(r)$ pour $r - r_0 < 0$ et au-dessus pour $r - r_0 > 0$:

C'est donc que $\frac{1}{6}\gamma(r - r_0)^3 < 0$ pour $r - r_0 > 0$, γ est donc négatif.



25) Dans l'état (n) , on peut évaluer l'ordre de grandeur de ce terme

perturbatif par $\frac{1}{6}\gamma(\Delta r_n)^3$. Il peut donc

$$\text{être négligé si } \frac{1}{6}\gamma(\Delta r_n)^3 \ll \frac{1}{2}m\omega_0^2(\Delta r_n)^2 \text{ soit } \Delta r_n = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_0}\left(\frac{1}{2} + n\right)} \ll \frac{3m\omega_0^2}{\gamma}$$

Ceci donne une limitation de la valeur de n pour laquelle l'approximation harmonique est valable.

I)-D-2) Prise en compte de la rotation pour une molécule diatomique.

26) En posant $\vec{r}_1 = \overrightarrow{GP_1}$, $\vec{r}_2 = \overrightarrow{GP_2}$, $\vec{r} = \overrightarrow{P_1P_2}$: $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ et $\vec{r}_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2}\vec{r} = -\frac{m}{m_1}\vec{r}$, $\vec{r}_2 = +\frac{m}{m_2}\vec{r}$.

Alors le moment cinétique barycentrique de la molécule est :

$$\vec{L} = m_1 \vec{r}_1 \times \frac{d\vec{r}_1}{dt} + m_2 \vec{r}_2 \times \frac{d\vec{r}_2}{dt} = \left(\frac{m_1^2}{m_1} + \frac{m_2^2}{m_2}\right) \vec{r} \times \frac{d\vec{r}}{dt} = m\vec{r} \times \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (\text{c30})$$

La molécule étant isolée, \vec{L} est constant, donc \vec{r} , et donc $\overrightarrow{GP_1}$ et $\overrightarrow{GP_2}$ sont toujours contenus dans le plan constant perpendiculaire à \vec{L} . On peut utiliser dès lors les coordonnées polaires, et

$$\text{immédiatement : } \vec{L} = mr^2 \frac{d\theta}{dt} \vec{e}_z \quad (\text{c31})$$

• Avec la même manipulation que pour l'obtention de (c29),

$$E_C = \frac{1}{2}m_1 \left(\frac{d\vec{r}_1}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}m_2 \left(\frac{d\vec{r}_2}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{d\vec{r}}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}m \left(r \frac{d\theta}{dt}\right)^2$$

$$\text{Et, avec (c31) : } E_C = \frac{1}{2}m \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2} \frac{L^2}{mr^2} \quad (\text{c32})$$

$$\bullet \text{ Ainsi } E = -E_L + \frac{1}{2}m \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2} \frac{L^2}{mr^2} + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (\text{c33})$$

puisque l'approximation $V(r) = -E_L + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$ est désormais supposée valable.

27) a) En suivant la même démarche qu'à la question (24) :

$$\left| \frac{\frac{L^2}{mr_0^3}(r-r_0)}{k(r-r_0)^2} \right| \approx \frac{L^2}{kmr_0^3 \Delta r_n} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m^2 \omega_0^2 r_0^3 \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_0} \left(\frac{1}{2} + n\right)}} = \left(\frac{\hbar}{mr_0^2 \omega_0} \right)^{3/2} \frac{l(l+1)}{\sqrt{(1+2n)}}$$

Donc $f(l, n) = \frac{l(l+1)}{\sqrt{(1+2n)}}$ (c34)

b) Pour la molécule CO, on calcule $\left(\frac{\hbar}{mr_0^2 \omega_0} \right)^{3/2} = 7,7 \times 10^{-5}$. Pour $n = 0$ (cas le plus défavorable),

$$\left| \frac{L^2}{mr_0^3}(r-r_0) \right| < \frac{k(r-r_0)^2}{100} \text{ si } l(l+1) < 130, \text{ soit } l < 11.$$

28) a) Avec l'approximation précédente, l'expression de l'énergie (d'où le hamiltonien relatif aux

$$E = -E_L + \underbrace{\frac{1}{2} m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} k (r-r_0)^2}_{\text{oscillateur harmonique radial}} + \frac{1}{2} \frac{L^2}{mr_0^2} \quad (\text{c35})$$

Les valeurs propres de l'énergie sont donc $E_{n,l} = -E_L + \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2}$ (e18)

b) mr_0^2 peut être vu comme le moment d'inertie de la molécule (considérée comme rigide).

c) Voir 27)b) : $\frac{\hbar^2}{mr_0^2} / \hbar\omega_0 = \frac{\hbar}{mr_0^2 \omega_0} = 1,81 \times 10^{-3}$.

• l'écart « vibrationnel » entre deux niveaux (n, l) et $(n+1, l)$ est $\hbar\omega_0$;

• l'écart « rotationnel » entre deux niveaux (n, l) et $(n, l+1)$ est

$$\frac{\hbar^2(l+1)}{mr_0^2}$$

L'écart « rotationnel » est donc beaucoup plus faible que l'écart « vibrationnel ».

d) On en déduit l'allure du diagramme des niveaux d'énergies :

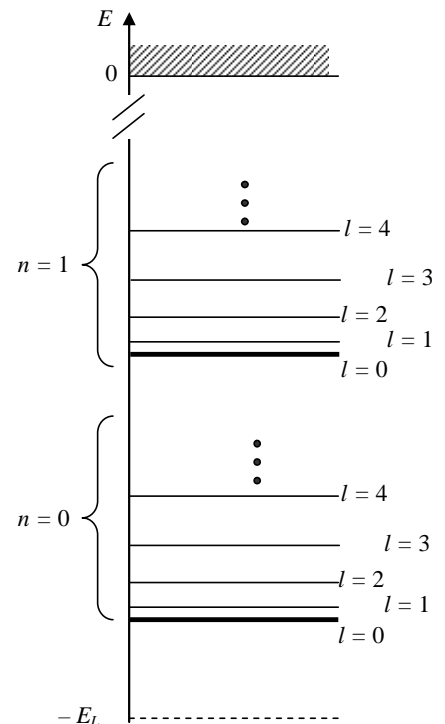
e) • La « température caractéristique de vibration » est une évaluation de la température à partir de laquelle le premier niveau vibrationnel excité ($n=1, l=0$) est notablement peuplé. On l'évalue par $k_B T_{vib} = \hbar\omega_0$, soit : $T_{vib} = 3,1 \times 10^3$ K pour CO

(On pourrait aussi prendre $k_B T_{vib} / 2 = \hbar\omega_0$)

• La « température caractéristique de rotation » est une évaluation de la température à partir de laquelle le premier niveau rotationnel excité ($n=0, l=1$) est notablement peuplé. On

l'évalue par $k_B T_{rot} = \frac{\hbar^2}{mr_0^2}$, soit $T_{rot} = 5,3$ K pour CO

(Ou encore $\frac{k_B T_{rot}}{2} = \frac{\hbar^2}{mr_0^2}$)



29) Ce sont des valeurs propres $m\hbar$ de L_z : $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$: $2l+1$ états différents.

30) $T_0 = 300 \text{ K} \ll T_{\text{vib}} = 3100 \text{ K}$: seul le niveau vibrationnel fondamental est notablement peuplé.

31) a) On ne considère donc ici que le niveau vibrationnel $n = 0$: les seuls niveaux accessibles sont les

niveaux $(n = 0, l)$, d'énergie $E_{n=0,l} = -E_L + \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2}$, et dégénérés $(2l+1)$ fois.

Donc $p(l) = \frac{(2l+1)}{Z} \exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2 k_B T_0}\right)$, où Z est la fonction de partition.

b) Le niveau le plus peuplé sera celui pour lequel $p(l)$ est maximal, soit :

$$\frac{dp}{dl} = 0 = \frac{1}{Z} \left[2 - \frac{\hbar^2 (2l+1)^2}{2mr_0^2 k_B T_0} \right] \exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2 k_B T_0}\right) \Rightarrow \frac{4mr_0^2 k_B T_0}{\hbar^2} = (2l+1)^2 \quad (\text{c36})$$

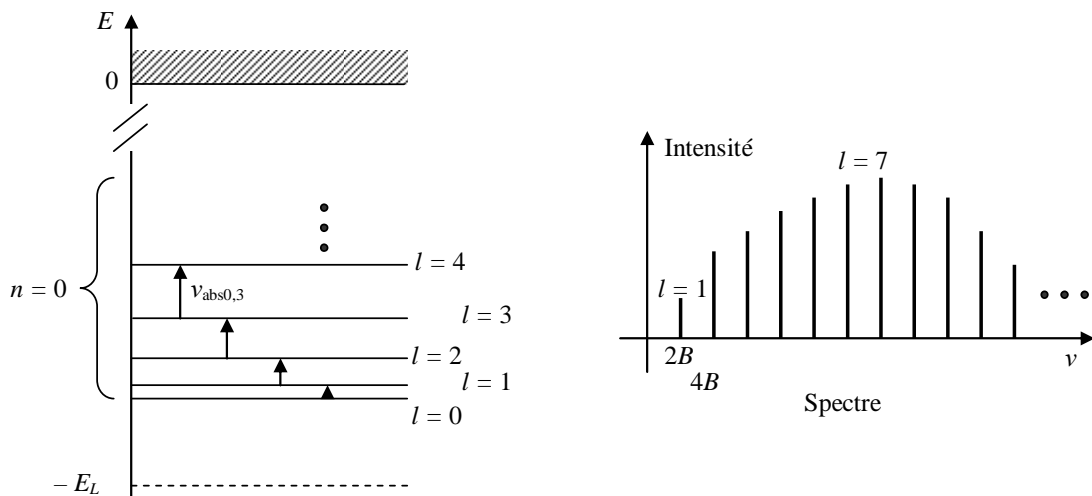
On trouve $l = 7$ pour le niveau le plus peuplé.

D-D-3) Absorption dans l'infrarouge par une molécule diatomique polaire

32) a) $B = 5,81 \times 10^{10} \text{ Hz}$

b) • **absorption** : $E_{n,l} < E_{n',l'}$: deux cas se présentent :

- $n = n'$, donc $l < l' \Rightarrow l' = l + 1$ pour tout l : la transition se fait par absorption d'un d'un photon, de fréquence $\nu_{\text{abs } 0,l}$ tel que $h\nu_{\text{abs } 0,l} = E_{n,l+1} - E_{n,l} = \frac{\hbar^2 (l+1)}{mr_0^2}$, soit :
 $\nu_{\text{abs } 0,l} = 2B(l+1)$: domaine millimétrique.



Rem : si la température est 300 K, c'est le niveau $n = 0, l = 7$ qui est le plus peuplé, on doit s'attendre à ce que la raie d'absorption $\nu_{\text{abs } 0,7} = 16B = 9,29 \times 10^{11} \text{ Hz}$ ($\lambda = 0,340 \text{ mm}$) soit la plus intense.

- $n < n'$ (Cf. question 28)) c'est-à-dire $n' = n + 1$:
 - si $l' = l - 1$ (possible si $l \geq 1$) pour tout l : la transition se fait par absorption d'un photon, de fréquence $\nu_{\text{abs } 1,l-}$ tel que :

$$h\nu_{\text{abs } 1,l-} = E_{n+1,l-1} - E_{n,l} = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2 l}{mr_0^2}, \text{ soit :}$$

$$\nu_{\text{abs } 1,l-} = \nu_0 - 2Bl \quad (l \geq 1) \quad (\text{c39})$$

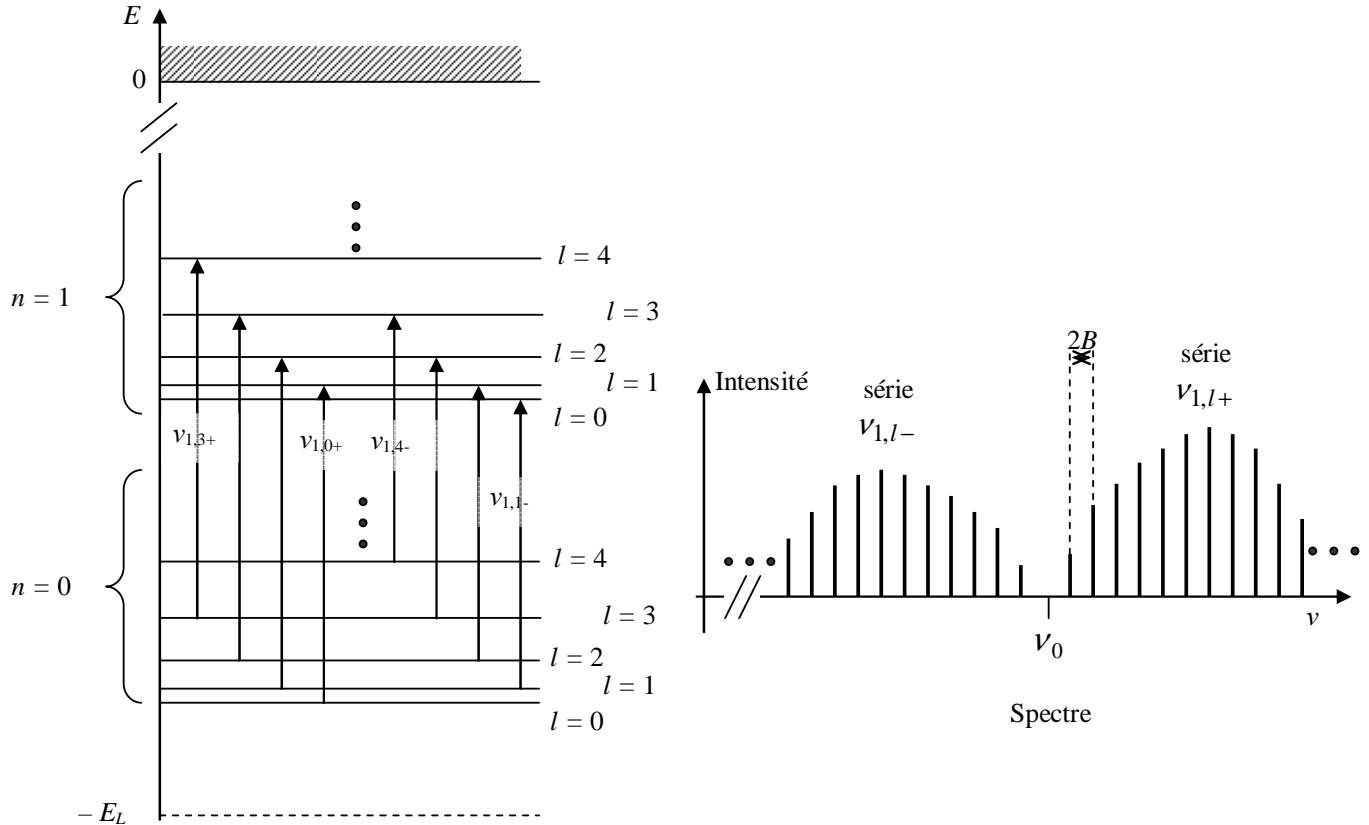
Vu la valeur de ν_0 , on est dans l'infrarouge.

▫ si $l' = l + 1$ (possible pour tout l) : la transition se fait par absorption d'un photon, de fréquence $\nu_{abs\ 1,l+}$ tel que :

$$h\nu_{abs\ 1,l+} = E_{n+1,l+1} - E_{n,l} = \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2(l+1)}{mr_0^2}, \text{ soit :}$$

$$\nu_{abs\ 1,l+} = \nu_0 + 2B(l+1) \quad (l \geq 0) \quad (c40)$$

on est dans l'infrarouge.



Toutes ces transitions sont permises, car le moment dipolaire de CO est toujours non nul.

On remarque qu'aucune transition ne se fait à la fréquence ν_0 , contrairement aux conclusions du modèle classique D-C-1).

33) Le nombre d'ondes est l'inverse de la longueur d'onde, comme $\sigma \approx 2000 \text{ cm}^{-1} = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, les longueurs d'onde correspondantes sont de l'ordre de $5 \mu\text{m}$, c'est de l'absorption infrarouge, du niveau $E_{n,l}$ (avec $n=0$, le seul peuplé) vers le niveau $E_{n',l'} > E_{n,l}$, donc $n'=1$

a) On a vu que les absorptions ne pouvaient se faire qu'aux fréquences $\nu_0 \pm 2Bk$, où k est un entier non nul : la raie absente au centre, évaluée à 2143 cm^{-1} , soit une fréquence de $6,43 \times 10^{13} \text{ Hz}$ correspond à la fréquence propre d'élongation ν_0 de CO.

b) Sur 10 intervalles, on mesure l'écart $2B$ entre deux raies successives égal à 4 cm^{-1} , soit, en fréquence, $2B = 1,2 \times 10^{11} \text{ Hz}$, compatible aux erreurs de lecture près avec $B = 5,81 \times 10^{10} \text{ Hz}$ trouvé à la qu. 32)a).

c) La branche droite (raies R) correspond aux fréquences $\nu_{abs\ 1,l+} = \nu_0 + 2B(l+1)$ ($l \geq 0$) provenant d'une transition du niveau ($n=0, l$) vers le niveau ($n=1, l+1$) : elles sont nommées raies R_l .

La branche gauche (raies P) correspond aux fréquences $\nu_{abs\ 1,l-} = \nu_0 - 2Bl$ ($l \geq 1$) provenant d'une transition du niveau ($n=0, l, l \geq 1$) vers le niveau ($n=1, l-1$) : elles sont nommées raies P_l .

d) On a vu qu'à la température considérée, le niveau (de départ) le plus peuplé était le niveau

($n = 0, l = 7$) : l'absorption devrait être maximale pour la raie R_7 (la huitième de la branche R en partant de la gauche), ce qui est bien le cas, et pour la raie P_7 (la septième de la branche P en partant de la droite), ce qui est aussi le cas.

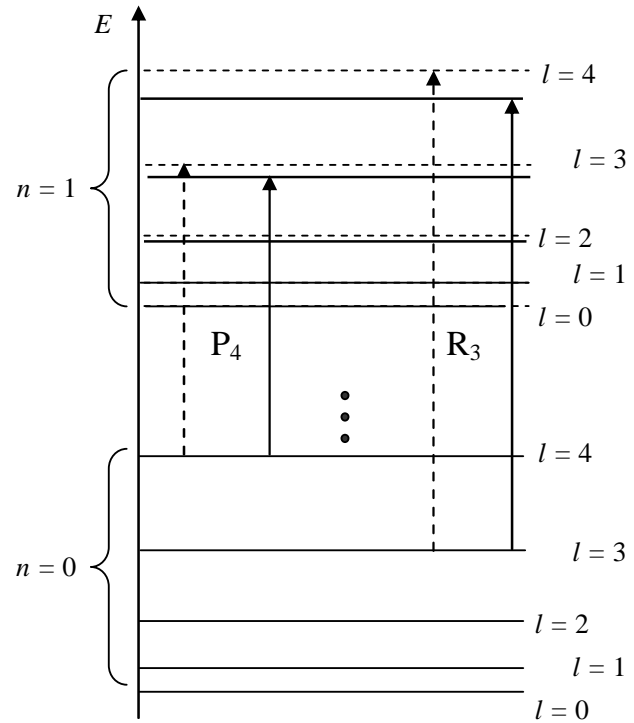
e) Il apparaît que les différentes raies ne sont pas exactement équidistantes : elles sont légèrement plus serrées vers la droite de la branche R, et légèrement moins serrées vers la gauche de la branche P. Cela peut s'interpréter en supposant une énergie effective $E^*_{1,l}$ dans le niveau vibrationnel

$n = 1$ plus faible que celle prévue $E_{1,l}$, avec un écart croissant avec l :

En traits pleins sont représentées les valeurs effectives $E^*_{1,l}$, en tirets les valeurs $E_{1,l}$ prévues par le modèle.

C'est effectivement le cas, à cause d'un effet de couplage rotation/vibration, non pris en compte par le modèle simple étudié ici, et provenant des termes négligés :

$$-\frac{L^2}{mr_0^3}(r - r_0) \text{ et } \frac{1}{6}\gamma(r - r_0)^3 < 0$$



f) La température est insuffisante pour que le niveau de départ $n = 1$ (pour qu'il y ait émission dans l'infrarouge ...) soit peuplé.

I-D-4) Spectre d'absorption ou d'émission dans l'infrarouge de la molécule CO_2 .

34) Finalement, l'expression (e18) des niveaux d'énergie d'une molécule diatomique :

$$E_{n,l} = -E_L + \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2} \text{ se lit comme la somme de deux termes (en plus de } -E_L \text{) :$$

- $\hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right)$ relatif aux oscillations harmoniques radiales ;
- $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2} = \frac{L^2}{2J}$: valeur propre de l'énergie cinétique d'un rotateur rigide linéaire de moment

d'inertie $J = mr_0^2$.

Ce résultat peut s'adapter à la molécule linéaire CO_2 , la seule différence est qu'il existe maintenant quatre modes propres normaux d'oscillation aux pulsations respectives ω_A , ω_S et ω_T (deux modes à cette pulsation), il va donc exister quatre nombres quantiques d'oscillation relatifs à chacun de ces quatre modes, soit n_A , n_S , n_{Tx} (oscillations de pliage dans le plan (Gxz)) et n_{Ty} (oscillations dans le plan (Gyz)). Par ailleurs, le moment d'inertie barycentrique (autour de G coïncidant avec l'atome de carbone) est bien $J = 2m_O r_0^2$. Ainsi, avec les mêmes approximations que pour celles de la molécule CO, les valeurs propres de l'énergie de la molécule CO_2 sont donc :

$$E_{n_A, n_S, n_{Tx}, n_{Ty}, l} = -E_1 + \hbar\omega_A\left(n_A + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_S\left(n_S + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_T\left(\left(n_{Tx} + \frac{1}{2}\right) + \left(n_{Ty} + \frac{1}{2}\right)\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J} \quad (\text{c41})$$

35) a) Pour une oscillation dans le mode (S), le moment dipolaire de la molécule CO_2 est constamment nul, il ne peut donc y avoir de transitions radiatives (dipolaires) modifiant n_S . De même, le moment dipolaire n'existant que lors des oscillations selon le mode (A) ou (T), si n_A et n_T sont tous deux nuls, il ne peut y avoir de transitions radiatives dipolaires : l'absorption ou l'émission dans le domaine millimétrique qui existait pour la molécule polaire CO des niveaux $(n=0, l)$ (les seuls peuplés au départ) vers un niveau $(n=0, l \pm 1)$ ne peuvent exister ici.

Les seules absorptions possibles correspondent donc aux transitions :

$(n_A = 0, n_S = 0, n_T = 0, l)$ vers $(n_A = 1, n_S = 0, n_T = 0, l \pm 1)$ ou $(n_A = 0, n_S = 0, n_T = 1, l \pm 1)$

(les modes (A) et (T) étant supposés découplés, il n'y a pas lieu d'envisager une absorption résonnante vers $(n_A = 1, n_S = 0, n_T = 1, l \pm 1)$).

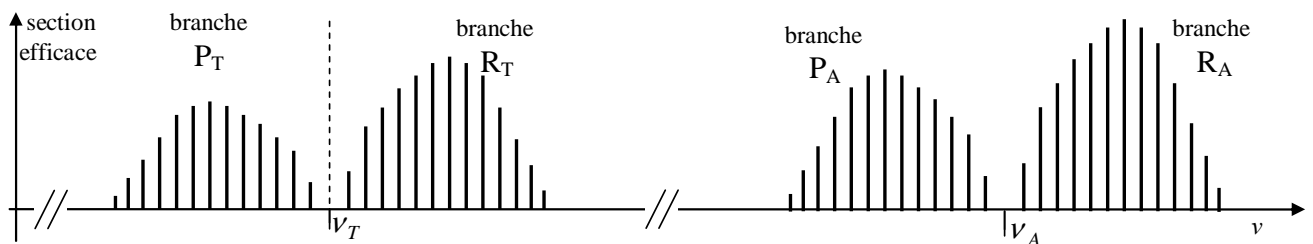
On observera donc deux bandes d'absorption autour des fréquences ν_A et ν_T :

- Autour de $\nu_A = 7,042 \times 10^{13}$ Hz :
 - branche P aux fréquences $\nu_{A,P,k} = \nu_A - 2Bk$, $k \geq 1$
 - branche R aux fréquences $\nu_{A,R,k} = \nu_A + 2Bk$, $k \geq 1$
- Autour de $\nu_T = 2,000 \times 10^{13}$ Hz :
 - branche P aux fréquences $\nu_{T,P,k} = \nu_T - 2Bk$, $k \geq 1$
 - branche R aux fréquences $\nu_{T,R,k} = \nu_T + 2Bk$, $k \geq 1$

Ici, $B = \frac{\hbar}{8\pi m_O r_0^2} = 1,18 \times 10^{10}$ Hz (valeur inférieure à celle relative à CO, les raies sont plus

serrées), valeur commune aux deux bandes.

D'où l'allure du spectre d'absorption :



Rem : pour le mode (T), la molécule cessant d'être linéaire, les règles de sélection sont modifiées, et l'on peut en réalité avoir $\Delta l = 0$: d'où la présence d'une raie d'absorption à la fréquence ν_T , que l'énoncé ne permettait pas de prévoir.

b) Voir ci-dessus.

II) CO₂ et effet de serre.

II)–A Coefficients d'Einstein

36) La relation (c22) donne la puissance absorbée par un atome : $\mathcal{P}_{abs}(\omega) = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2 s_{//}(\omega)$. Or

la norme du vecteur de Poynting moyen est relié à la densité volumique d'énergie par $\frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2 = cu$.

Entre t et $t + dt$, les $N_1(t)$ entités absorberont l'énergie $N_1(t) \mathcal{P}_{abs}(\omega) dt = N_1(t) cu(\omega) s_{//}(\omega) dt$: statistiquement, cette énergie permettra le passage de $dN_{1 \rightarrow 2}$ entités de (1) \rightarrow (2), chaque transition absorbant l'énergie $\hbar\omega_{12}$, et donc :

$$N_1(t)cu(\omega)s_{//}(\omega) dt = dN_{1 \rightarrow 2} \hbar\omega_{12} \Rightarrow dN_{1 \rightarrow 2} = N_1(t) \frac{cs(\omega)}{\hbar\omega_{12}} u(\omega) dt \quad (e19)$$

$$\text{D'où : } \beta(\omega) = \frac{cs(\omega)}{\hbar\omega_{12}} \quad (c42)$$

37) La question 14) a montré que $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$, et donc $s(\omega)$, et donc $\beta(\omega)$ étaient très piqués sur ω_{12} , dans un intervalle de pulsation $\Delta\omega$ très étroit, et nuls ailleurs. Donc en pratique :

$$dN_{1 \rightarrow 2} = N_1(t) \left(\int_{\omega} \beta(\omega) u_{\omega}(\omega) d\omega \right) dt = N_1(t) \left(\int_{\omega_{12} - \Delta\omega/2}^{\omega_{12} + \Delta\omega/2} \beta(\omega) u_{\omega}(\omega) d\omega \right) dt$$

Mais sur cet intervalle très étroit, $u_{\omega}(\omega)$ ne varie pratiquement pas, et reste uniformément égal à $u_{\omega}(\omega_{12})$, on peut le sortir de l'intégrale, et on obtient :

$$dN_{1 \rightarrow 2} N_1(t) u_{\omega}(\omega_{12}) \left(\int_{\omega_{12} - \Delta\omega/2}^{\omega_{12} + \Delta\omega/2} \beta(\omega) d\omega \right) dt = N_1(t) B_{12} u_{\omega}(\omega_{12}) dt \quad (e20)$$

$$\int_{\omega_{12} - \Delta\omega/2}^{\omega_{12} + \Delta\omega/2} \beta(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} \beta(\omega) d\omega = \frac{c}{\hbar\omega_{12}} \int_0^{\infty} s(\omega) d\omega = B_{12} \quad (c43)$$

38) Soit $E = N_1 E_1 + N_2 E_2$ l'énergie totale de ce système de molécules, et considérons uniquement

l'émission spontanée : alors $\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_{2 \rightarrow 1}}{dt}$ et donc

$$\frac{dE}{dt} = E_1 \frac{dN_1}{dt} + E_2 \frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_{2 \rightarrow 1}}{dt} (E_1 - E_2) = A_{21} N_2 (E_1 - E_2) \text{ d'après la loi de l'émission}$$

spontanée.

Mais $N_2 E_2 = E - N_1 E_1$, donc $N_2 (E_1 - E_2) = (N_1 + N_2) E_1 - E = N E_1 - E$, si bien que :

$$\frac{dE}{dt} = A_{21} N_2 (E_1 - E_2) = A_{21} (N E_1 - E) \text{ ou encore } \frac{dE}{dt} + A_{21} (E - N E_1) = 0, \text{ à mettre en relation avec}$$

$$\text{l'équation (e4) : } \frac{dE}{dt} + \frac{(E + E_L)}{\tau_E} = 0$$

$$\text{D'où } A_{21} = \frac{1}{\tau_E}$$

39) En régime stationnaire, $N_1(t)$ n'évolue plus. Donc :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_{2 \rightarrow 1(ei)}}{dt} + \frac{dN_{2 \rightarrow 1(es)}}{dt} - \frac{dN_{1 \rightarrow 2}}{dt} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{dN_1}{dt} = 0 = N_2(t) B_{21} u_{\omega}(\omega_{12}) + N_2(t) A_{21} - N_1(t) B_{12} u_{\omega}(\omega_{12}) \Rightarrow$$

$$u_{\omega}(\omega_{12}) = \frac{N_2 A_{21}}{N_1 B_{12} - N_2 B_{21}} = \frac{A_{21}}{B_{21} \left(\frac{B_{12} N_1}{B_{21} N_2} - 1 \right)}, \text{ relation (e24) de l'énoncé.}$$

40) a) La loi de Boltzmann impose à l'équilibre thermique :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar \omega_{12}}{k_B T}\right) \Rightarrow \frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{\hbar \omega_{12}}{k_B T}\right) \quad (\text{c44})$$

b) Les relations (e24) et (e25) doivent donner la même valeur de $u_{\omega}(\omega_{12}, T)$ à toute température :

$$\text{avec (c44) : } u_{\omega}(\omega_{12}, T) = \frac{\hbar \omega_{12}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{12}}{k_B T}\right) - 1} = \frac{A_{21}}{B_{21} \left(\frac{B_{12} \exp\left(\frac{\hbar \omega_{12}}{k_B T}\right)}{B_{21}} - 1 \right)} \quad (\text{c45})$$

Posons $x = \exp\left(\frac{\hbar \omega_{12}}{k_B T}\right) \in [1, +\infty[$; avec cette notation, pour tout $x \in [1, +\infty[$, (c45) donne :

$$\frac{\hbar \omega_{12}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{x-1} = \frac{A_{21}}{B_{21} \left(\frac{B_{12}}{B_{21}} x - 1 \right)} \quad (\text{c46})$$

Cette égalité entre fonctions de x impose :

$$\bullet \frac{B_{12}}{B_{21}} = 1 \Rightarrow B_{21} = B_{12} \quad (\text{c47})$$

$$\bullet \frac{\hbar \omega_{12}^3}{\pi^2 c^3} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \quad (\text{c48})$$

c) Les coefficients d'Einstein décrivent des propriétés intrinsèques aux entités considérées : ils sont donc indépendants de tout autre paramètre extérieur, donc de la température ou même de l'existence de l'équilibre thermique : les relations précédentes (c47) et (c48) sont donc valables en toute situation.

Rem : le bilan de la question 39) ne fait intervenir que des transitions radiatives, il peut être modifié en cas de transitions non radiatives, résultant de collisions entre les entités, par exemple.

d) Le photon émis par rayonnement induit a exactement les mêmes caractéristiques (fréquence, vecteur d'onde (et donc direction), phase, état de polarisation) que le photon incident qui l'a provoqué ... et qui n'est pas absorbé : l'émission induite renforce donc le rayonnement incident., elle est à la base des MASER et LASER.

e) Le rapport $\frac{d N_{2 \rightarrow 1(ei)}}{d N_{2 \rightarrow 1(es)}} = \frac{B_{21} u_{\omega}(\omega_{12})}{A_{21}}$ (qui doit être le plus grand possible pour MASER et

LASER) est favorisé par une densité d'énergie élevée, mais aussi par la petitesse du rapport

$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar \omega_{12}^3}{\pi^2 c^3}$: c'est donc plus facile de réaliser de l'amplification optique dans les fréquences millimétriques (MASER) que dans les fréquences infrarouges et a fortiori visibles (LASER).

II)–B Quelques propriétés du rayonnement d'équilibre thermique

41) Dans une cavité vide de toute matière, contenue dans une enceinte fermée dont les parois sont maintenues à la température T s'établit ce rayonnement d'équilibre thermique.

42) a) L'énergie de rayonnement qui traversera dS entre t et $t + dt$ dans le sens de \vec{e} à $d\Omega$ est contenue à la date t dans le cylindre de base dS et d'axe \vec{e} , sur la longueur $c dt$. Ce volume $d^2 V = c \cos \theta dS dt$, contient donc l'énergie de rayonnement dans l'intervalle de pulsation $[\omega, \omega + d\omega]$:

$$d^4 \mathcal{E}_\omega = cu_\omega(\omega, T) \cos \theta dS \frac{d\Omega}{4\pi} d\omega dt$$

b) On en déduit la puissance $d^3 \mathcal{P}_\omega$ correspondante :

$$d^3 \mathcal{P}_\omega = \frac{d^4 \mathcal{E}_\omega}{dt} = \frac{cu_\omega(\omega, T)}{4\pi} \cos \theta dS d\Omega d\omega \quad (c49)$$

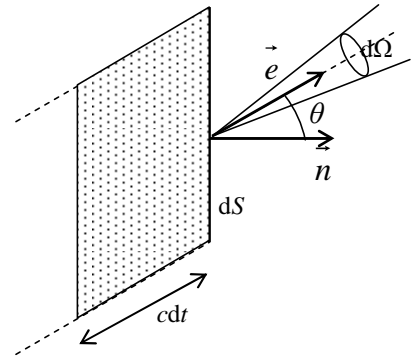
D'où l'expression de la luminance spectrale : $L_\omega(\omega, T) = \frac{cu_\omega(\omega, T)}{4\pi}$ (c50)

c) L'intégration de (c49) sur l'hémisphère défini par $\theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]$ donne :

$$d^2 \mathcal{P}_\omega = \int_{\theta=0}^{\pi/2} 2\pi \frac{cu_\omega(\omega, T)}{4\pi} \sin \theta \cos \theta dS d\omega d\theta \quad \text{Avec} \quad \int_{\theta=0}^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{1}{2} \quad \text{on obtient :}$$

$$d^2 \mathcal{P}_\omega = \frac{cu_\omega(\omega, T)}{4} dS d\omega \quad \text{et donc l'expression de la densité spectrale de flux surfacique}$$

hémisphérique de rayonnement thermique : $\varphi_\omega(\omega, T) = \frac{cu_\omega(\omega, T)}{4}$ (c51)



43) a) Un corps noir est un corps opaque dont la surface absorbe tout rayonnement incident, quelque soit sa fréquence et sa direction d'incidence.

b) Quand un corps noir est en équilibre thermique avec le rayonnement d'équilibre thermique, il doit donc rayonner autant qu'il absorbe, et ceci à toute fréquence : il doit donc émettre exactement le rayonnement d'équilibre thermique, et donc en particulier la densité spectrale de flux surfacique

hémisphérique précédent : $\varphi_\omega(\omega, T) = \frac{cu_\omega(\omega, T)}{4}$

C'est encore vrai, même s'il n'est pas en équilibre thermique avec le rayonnement.

44) Avec $l = AB = \frac{\delta}{\cos \theta}$ et $L_\omega(\omega, T) = \frac{cu_\omega(\omega, T)}{4\pi} = \frac{\varphi_\omega(\omega, T)}{\pi}$ l'intégration de (e28) sur l'hémisphère

défini par $\theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]$ donne : $d^2_{abs} \mathcal{P}_\omega = \int_{\theta=0}^{\pi/2} 2\pi n^* s(\omega) \frac{\varphi_\omega(\omega, T)}{\pi} \frac{\delta}{\cos \theta} \sin \theta \cos \theta dS d\omega d\theta :$

Comme $\int_{\theta=0}^{\pi/2} \sin \theta d\theta = 1 :$

$$\frac{d^2_{abs} \mathcal{P}_\omega}{dS} = d\varphi_{abs, \omega} = 2\delta n^* s(\omega) \varphi_\omega(\omega, T) d\omega \quad (e29)$$

45) Par unité de surface de chaque face de la couche, il entre le flux surfacique d'équilibre thermique

$\varphi(T)$ et sort la portion $(1-b)\varphi(T)$ du flux surfacique de rayonnement thermique entré par l'autre face et non absorbé, et le flux surfacique $\varphi_{émis}$ émis par rayonnement thermique par la couche elle-même. A l'équilibre thermique, le flux sortant doit égalier exactement le flux entrant, d'où :

$$\varphi_{émis} = b\varphi(T) = b\sigma T^4 \quad (\text{e32})$$

Variante : Soit S la surface d'une face de la couche ; la matière de la couche reçoit par absorption par ses deux faces la puissance totale $2Sb\varphi(T)$ et émet par ses deux faces la puissance rayonnée $2S\varphi_{émis}$. Ces deux puissances doivent être égales à l'équilibre thermique, d'où le résultat.

46) Le flux surfacique entrant est celui de rayonnement thermique $\varphi(T)$ et il sort les flux $(1-b)\varphi(T)$ et $\varphi_{émis} = b\varphi(T)$. On a bien $\varphi_{entrant} + \varphi_{sortant} = 2\varphi(T) = 2\sigma T^4$ (e33)

II-C L'effet de serre

47) a) Soit R_S le rayon du Soleil, et D la distance Soleil – Terre. Le Soleil rayonne de façon isotrope par sa photosphère la puissance totale $4\pi R_S^2 \sigma T_S^4$; à travers la sphère de rayon D portant l'orbite terrestre, le flux surfacique de ce rayonnement est

$$\Phi_S = \frac{4\pi R_S^2 \sigma T_S^4}{4\pi D^2} \Rightarrow \Phi_S = \sigma T_S^4 \theta^2 \quad (\text{c52})$$

où $\theta = \frac{R_S}{D}$ est le demi-angle sous lequel le Soleil est vu de la Terre.

b) Alors $T_S = 5,78 \times 10^3$ K.

c) L'angle d'ouverture de ce rayonnement étant faible au niveau de l'orbite terrestre, la Terre masque sur la sphère de rayon D une surface πR_T^2 , elle reçoit la puissance de rayonnement :

$$P_S = \pi R_T^2 \Phi_S = 1,74 \times 10^{17} \text{ W}$$

48) a) Donc $\varphi_S = \frac{P_S}{4\pi R_T^2} = \frac{\Phi_S}{4}$ (c53)

b) Le sol reçoit la puissance P_S , rétrodiffuse αP_S et donc absorbe $(1 - \alpha)P_S$; en divisant par la surface $4\pi R_T^2$ du sol, on trouve le flux surfacique moyen absorbé $\varphi_{abs} = (1 - \alpha)\varphi_S$ (c54)

c) On suppose le régime permanent, donc le sol est en équilibre radiatif, et ainsi :

$$\varphi_{abs} = (1 - \alpha)\varphi_S = \varphi_T \quad (\text{c55})$$

d) Le sol terrestre rayonnant comme un corps noir, on a donc :

$$\varphi_{abs} = (1 - \alpha)\varphi_S = \varphi_T = \sigma T_{T0}^4 \Rightarrow T_{T0} = 255 \text{ K}$$

C'est nettement inférieur à la température moyenne relevée, l'atmosphère joue donc un rôle.

e) On sait que la loi de déplacement de Wien s'écrit : $\lambda_m T = cste$

L'indication relative au rayonnement du Soleil donne $cste \approx 3 \times 10^3 \text{ K}(\mu\text{m})$ (la valeur exacte est $2,898 \times 10^3 \text{ K}(\mu\text{m})$), on en déduit, pour le rayonnement tellurique : $\lambda_m \approx 12 \mu\text{m}$.

49) a) L'équilibre radiatif du sol s'écrit : $\varphi_S + \varphi_A = \alpha\varphi_S + \varphi_T$ (c56)

Celui de la face supérieure de l'atmosphère : $\varphi_S = \alpha\varphi_S + (1 - b)\varphi_T + \varphi_A$ (c57)

Ou celui, global, de l'atmosphère : $\varphi_T = (1 - b)\varphi_T + 2\varphi_A \Rightarrow b\varphi_T = 2\varphi_A$ (c58)

(Cette dernière relation est d'ailleurs la combinaison (c56)–(c57))

On en déduit : $\varphi_T = \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{b}{2}} \varphi_S = \sigma T_T^4$ (c59)

et : $\varphi_A = b \frac{1 - \alpha}{2 - b} \varphi_S$ (c60)

b) Avec $\varphi_T = \sigma T_T^4$, (c59) donne $b = 2 \frac{\varphi_T - (1 - \alpha)\varphi_S}{\varphi_T} = 0,77$

c) La relation (32) appliquée à l'atmosphère à la température T_A donne :

$$\varphi_A = b \frac{1 - \alpha}{2 - b} \varphi_S = b \sigma T_A^4 \Rightarrow \frac{1 - \alpha}{2 - b} \varphi_S = \sigma T_A^4 \Rightarrow T_A = 242 \text{ K. Rem : (c58) } \Rightarrow T_A^4 = \frac{T_T^4}{2} \quad (\text{c61})$$

d) La relation (c59) montre que plus l'atmosphère est absorbante, plus la température du sol est élevée. On voit se profiler ici le rôle de CO_2 , qui absorbe au voisinage de λ_m : plus sa concentration est élevée, plus l'absorbance de l'atmosphère est élevée, et plus la température du sol augmente.

II-D Influence des concentrations des différents « gaz à effet de serre »

- 50) a) Un gaz à effet de serre est un gaz, présent dans l'atmosphère, qui absorbe dans l'infrarouge.
 b) Le verre de la serre est, comme l'atmosphère, approximativement transparent au rayonnement visible, et absorbant dans l'infrarouge.
 c) CO₂ est une molécule polarisable, qui peut absorber de façon résonnante dans l'infrarouge, autour des longueurs d'ondes $\lambda_T = 15 \mu\text{m}$ (mode de torsion) et $\lambda_A = 4,3 \mu\text{m}$ (mode d'élongation asymétrique) : ces fréquences encadrent d'assez près le maximum de rayonnement à 288 K, soit environ $10 \mu\text{m}$ pour que l'absorption soit efficace.
 d) La bande d'absorption autour de $15 \mu\text{m}$ correspond à la bande d'absorption autour de la fréquence de résonance du mode de torsion.
 e) Ces molécules homonucléaires ne sont ni polaires, ni polarisables dans l'infrarouge, elles n'y présentent donc pas d'absorption résonnante, elles n'absorbent pas dans l'infrarouge.
 f) C'est la vapeur d'eau.
 g) Le principal est le méthane. Les oxydes d'azote (essentiellement le protoxyde N₂O) jouent un rôle non négligeable, comme les fréons. En revanche, la teneur en monoxyde de carbone de l'atmosphère est trop faible pour qu'on puisse considérer qu'il participe à l'effet de serre.

- 51) a) La couche étant en équilibre radiatif (tout autre mécanisme d'échange de chaleur étant ici exclu), elle rayonne autant qu'elle absorbe, et donc :

$$2 d\varphi_R = d_{abs} \varphi_M + d_{abs} \varphi_D \quad (c62)$$

- b) Par les relations (e35) : $d_{abs} \varphi_M = \sum_i 2n_i^*(z) \chi_i \varphi_M(z) dz$

et (e36) : $d_{abs} \varphi_D = \sum_i 2n_i^*(z) \chi_i \varphi_D(z) dz$, on déduit de (c62) :

$$2 d\varphi_R = \sum_i 2n_i^*(z) \chi_i (\varphi_M(z) + \varphi_D(z)) dz \quad (c63)$$

or (e34) donne $\varphi_M(z) + \varphi_D(z) = 2\sigma T^4(z)$, donc, dans (c63) :

$$d\varphi_R = \sum_i 2n_i^*(z) \chi_i \sigma T^4(z) dz$$

- 52) a) Le flux radiatif total montant à l'altitude $z + dz$ est celui à l'altitude z , diminué de $d_{abs} \varphi_M$, mais renforcé de $d\varphi_R$ rayonné par la couche vers le haut. Donc :

$$\varphi_M(z + dz) = \varphi_M(z) + d\varphi_R - d_{abs} \varphi_M \quad (c64)$$

- b) De même, le flux radiatif descendant à l'altitude z est celui à l'altitude $z + dz$, diminué de $d_{abs} \varphi_D$, mais renforcé de $d\varphi_R$ rayonné par la couche vers le bas.. Donc :

$$\varphi_D(z) = \varphi_D(z + dz) + d\varphi_R - d_{abs} \varphi_D \quad (c65)$$

- 53) a) En effectuant la somme membre à membre de (c64) et (c65) on obtient :

$$\varphi_M(z + dz) + \varphi_D(z) = \varphi_M(z) + \varphi_D(z + dz) + 2d\varphi_R - d_{abs} \varphi_M - d_{abs} \varphi_D \quad (c66)$$

Avec (c62), (c66) réarrangée donne :

$$(\varphi_M(z + dz) - \varphi_D(z + dz)) - (\varphi_M(z) - \varphi_D(z)) = 0 \Rightarrow \frac{d(\varphi_M - \varphi_D)}{dz} = 0 \quad (e38)$$

$\varphi_M(z) - \varphi_D(z)$ est donc une constante.

- b) En effectuant la soustraction membre à membre de (c64) et (c65), après réarrangement, on obtient :

$$(\varphi_M(z + dz) + \varphi_D(z + dz)) - (\varphi_M(z) + \varphi_D(z)) = d_{abs} \varphi_D - d_{abs} \varphi_M \quad (c67)$$

Avec les relations (e35) et (e36) :

$$(\varphi_M(z+dz) + \varphi_D(z+dz)) - (\varphi_M(z) + \varphi_D(z)) = \sum_i 2n_i^*(z)\chi_i(\varphi_D(z) - \varphi_M(z))dz$$

Soit, après différentiation et division par dz :

$$\frac{d(\varphi_M + \varphi_D)}{dz} = \sum_i 2n_i^*(z)\chi_i(\varphi_D - \varphi_M) \quad (e39)$$

54) a) En $z = H$, sommet de la troposphère, l'équilibre radiatif global s'écrit entre les flux montants et descendants :

$$\varphi_S + \varphi_D(z = H) = \alpha\varphi_S + \varphi_M(z = H) \Rightarrow \varphi_M(z = H) - \varphi_D(z = H) = (1 - \alpha)\varphi_S$$

Ce bilan global peut d'ailleurs être trouvé à n'importe quelle altitude ...

$$\text{Comme } \varphi_M(z) - \varphi_D(z) \text{ est une constante, on a bien : } \varphi_M(z) - \varphi_D(z) = (1 - \alpha)\varphi_S \quad (e40)$$

b) Or $\varphi_D(z = H) = 0$, donc :

$$\varphi_M(z = H) = (1 - \alpha)\varphi_S = \varphi_M(z = H) + \varphi_D(z = H) = 2\sigma T^4(z = H) \text{ par (e34), ainsi :}$$

$$(1 - \alpha)\varphi_S = 2\sigma T^4(z = H) \quad (c68)$$

D'où l'on détermine $T(z = H) = 214$ K, comparable à la valeur 217 K mesurée.

55) La relation (e39) peut s'écrire : $\frac{d(2\sigma T^4)}{dz} = (\alpha - 1)\varphi_S \sum_i 2n_i^*(z)\chi_i$

On l'intègre de z à H :

$$2\sigma T^4(z = H) - 2\sigma T^4(z) = (\alpha - 1)\varphi_S \left(\sum_i 2\chi_i \left(\int_z^H n_i^*(z) dz \right) \right) = (\alpha - 1)\varphi_S \left(\sum_i 2\chi_i N_i(z) \right) \quad (c69)$$

Or par (c68) : $(1 - \alpha)\varphi_S = 2\sigma T^4(z = H)$, donc :

$$\varphi_M(z) + \varphi_D(z) = 2\sigma T^4(z) = (1 - \alpha)\varphi_S \left(1 + \sum_i 2\chi_i N_i(z) \right) \quad (c70)$$

56) a) A toute altitude, on a :

$$\left. \begin{aligned} \bullet \varphi_M(z) + \varphi_D(z) &= (1 - \alpha)\varphi_S \left(1 + \sum_i 2\chi_i N_i(z) \right) \\ \bullet \varphi_M(z) - \varphi_D(z) &= (1 - \alpha)\varphi_S \end{aligned} \right\} \Rightarrow 2\varphi_M(z) = (1 - \alpha)\varphi_S \left(2 + \sum_i 2\chi_i N_i(z) \right)$$

$$\text{Donc, en } z = 0 : \varphi_M(z = 0) = \varphi_T = \sigma T_T^4 = (1 - \alpha)\varphi_S \left(1 + \sum_i \chi_i N_i(z = 0) \right)$$

$$\text{On a donc bien : } \sigma T_T^4 = (1 - \alpha)(1 + A)\varphi_S \quad (e41)$$

$$\text{avec } A = \sum_i N_i(z = 0)\chi_i$$

b) Si l'on considère une surface S sur le sol, en négligeant la courbure de la Terre sur les 10 km d'épaisseur de la troposphère, le nombre de molécules de type (i) contenues dans le cylindre de base S et d'axe vertical de la troposphère, entre $z = 0$ et $z = H$ est :

$$\mathcal{N}_{Si} = \int_{z=0}^H n_i^*(z) S dz, \text{ d'où } N_i(z = 0) = \frac{\mathcal{N}_{Si}}{S} : \text{ c'est le nombre de molécules de type } (i) \text{ dans la}$$

troposphère, par unité de surface de sol.

c) Par unité de surface de sol, la masse de CO₂ est $\frac{M_{\text{CO}_2}}{4\pi R_T^2}$, si $\mathcal{M}_{\text{CO}_2}$ représente la masse molaire de

$$\text{CO}_2, \text{ alors : } N_{\text{CO}_2}(z=0) = \mathcal{N}_A \frac{M_{\text{CO}_2}}{4\pi R_T^2 \mathcal{M}_{\text{CO}_2}} = 7,38 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$$

d) Voir la relation (e31) : l'absorbance db_i d'une couche d'épaisseur dz (relative à la seule espèce (i)) est $db_i = 2n_i(z)\chi_i dz$; l'absorbance totale de l'atmosphère, cumulée sur toutes les espèces, et intégrée sur toute l'épaisseur de l'atmosphère serait :

$$b = \int_{z=0}^H \left(\sum_i 2n_i(z)\chi_i \right) dz = 2 \sum_i N_i(z=0)\Sigma_i = 2A \Rightarrow A = \frac{b}{2}$$

La relation (e41) : $\sigma T_T^4 = (1-\alpha)(1+A)\varphi_S = (1-\alpha)\left(1 + \frac{b}{2}\right)\varphi_S$ est à mettre en relation avec la

relation (c59) de la question 49)a) : $\sigma T_T^4 = \frac{1-\alpha}{1-\frac{b}{2}}\varphi_S$ où b représentait justement l'absorbance totale

de l'atmosphère : ces deux relations conduisent approximativement au même résultat, dans la limite où b serait très inférieure à 1. Mais la relation (e41) a « l'avantage » d'éviter toute divergence de T_T pour $b \rightarrow 2$: on peut donc continuer à dégager gaiement du CO₂, la température de la Terre restera bornée ...

e) La relation (e41) donne $A = 0,63$

57) a) La portion de A relative au CO₂ est donc actuellement $A_{\text{CO}_2} = 0,15A = 0,0944$, l'autre portion (soit 0,535) est constante. Comme A_{CO_2} est proportionnelle à la teneur en CO₂ de la troposphère, sa valeur au début de l'ère industrielle était $A'_{\text{CO}_2} = \frac{290}{380} A_{\text{CO}_2} = 0,0721$, et la valeur de A était :

$$A = 0,607.$$

b) La relation (e41) donne alors la valeur passée de la température moyenne de la Terre : $T'_T = 287 \text{ K}$

Plus précisément, la différentiation logarithmique de (e40) donne $4 \frac{\delta T}{T} = \frac{\delta A}{1+A}$, d'où :

$$T_T(\text{actuelle}) - T_T(1860) = +0,99 \text{ K}, \text{ comparable à ce qui est relevé.}$$

58) a) La relation (c70) : $\varphi_M(z) + \varphi_D(z) = 2\sigma T^4(z) = (1-\alpha)\varphi_S \left(1 + \sum_i 2\chi_i N_i(z)\right)$ donne

$$\sigma T^4(z=0) = (1-\alpha)\varphi_S \left(\frac{1}{2} + A\right), \text{ d'où la température de l'atmosphère au niveau du sol :}$$

$$T(z=0) = 263 \text{ K. Brrrh.}$$

Cet écart de 25 K avec la température du sol est inacceptable.

b) Du sol (263 K) au sommet de la troposphère (214 K) on calcule une pente moyenne de la température $\frac{\Delta T}{\Delta z} = -4,9 \text{ K} \cdot (\text{km})^{-1}$, plus faible en valeur absolue que la valeur mesurée.

c) L'écart de température trouvé entre le sol et le bas de l'atmosphère indique qu'il n'est pas légitime de négliger la convection atmosphérique, ni les transferts thermiques dus à l'évaporation / condensation de l'eau.