

Préface

La lumière est l'un des éléments vitaux pour le monde du vivant, avec un soleil qui nous apporte l'énergie mais aussi la lumière qui révèle les beautés qui nous entourent ainsi que les formes, textures, couleurs, ombres, reflets... des milliers de nuances qui nous permettent de percevoir le monde qui nous entoure et faisant de la vue notre sens le plus fin, le plus développé et le plus utile dans la vie au quotidien. Même si nous sommes moins effrayés que ne l'étaient nos ancêtres, les phénomènes lumineux qui nous entourent restent toujours aussi surprenants et intrigants, semblant souvent inexplicables et complexes tellement ils sont multiples, variables, changeants, rapides et impalpables.

Mais, rien de cela ne relève de la magie mais s'explique par des phénomènes physiques dont un grand nombre ont déjà été percés et modélisés. C'est l'objet de la spectrométrie qui s'attache à comprendre les interactions entre lumière et matière et qui, par l'analyse des changements de couleur de la lumière avant et après interactions, permet d'identifier le milieu en interaction et notamment sa composition.

Dans l'atmosphère, milieu peu dense, la lumière permet de faire cette analyse à distance. Cette particularité nous a permis d'améliorer notre connaissance des milieux qui nous entourent : des arcs-en-ciel provoqués par les gouttelettes d'eau aux aurores du grand nord en passant par les queues de comètes, et jusqu'aux galaxies lointaines. Cette information nous permet de nous extraire de l'attraction terrestre et d'explorer ces mondes. Le nombre d'exoplanètes découvertes ne cesse d'augmenter alors qu'il y a un peu plus de vingt ans leur existence n'était que spéculation et objet de science-fiction.

Mais l'œil est aussi un détecteur limité et notamment pour le domaine de l'infrarouge. Pourtant cette gamme de fréquence possède ses propres atouts, aussi bien

pour notre quotidien que pour les scientifiques. Elle nous permet d'allumer la télévision avec une télécommande mais aussi, pour des applications plus techniques, d'analyser de nombreuses espèces chimiques et donner des informations sur la vitesse des objets, leur température, et bien d'autres paramètres.

Ce champ d'application est loin d'être aujourd'hui une science épuisée et parfaitement maîtrisée, mais des progrès fabuleux ont été réalisés au cours de la dernière décennie. Ces connaissances, en parallèle aux possibilités ouvertes par l'exploration spatiale, ont permis des avancées scientifiques considérables. Maîtriser ces avancées permet aujourd'hui de poursuivre la compréhension de notre atmosphère et l'exploration des mondes qui nous entourent, même ceux que nous ne voyons pas, n'imaginons pas. Ces connaissances sont essentielles aux explorateurs modernes que nous sommes et qui par télédétection améliorerons la description de ces mondes.

Capitaliser et regrouper ces connaissances est donc un effort nécessaire pour poursuivre notre quête de connaissance. Attention, se plonger dans ces phénomènes peut provoquer le vertige. La physique et la chimie se recombinent à l'échelle moléculaire, atomique, électronique, photonique, etc. Les maîtriser vous permettra de comprendre les fondements de la physique, de développer les instruments et les méthodes toujours plus sophistiquées pour extraire à partir du rayonnement une information multiple et utile. Cette information fera de vous les sorciers de demain, capables de décoder les processus physico-chimiques *via* la lumière.

Philippe KECKHUT

Physicien à l'université de Versailles Saint-Quentin
et directeur du LATMOS

Avant-propos

Les spectroscopies théorique et instrumentale optimisent les paramètres qui permettent de caractériser les espèces chimiques, molécules, radicaux et ions à partir des modèles théoriques et des données expérimentales. Les résultats des recherches menées dans les laboratoires sont utilisés pour analyser les données que fournissent les différents instruments utilisés en astronomie pour observer le ciel ou l'espace et détecter des atomes, molécules ou espèces chimiques (ions, radicaux, macromolécules, nanocages, etc.) situées dans différents milieux allant des atmosphères des planètes, dont la Terre, et de leurs satellites, aux milieux interstellaires, aux comètes ou aux exoplanètes.

Les progrès continus dans le domaine de la technologie des systèmes embarqués et communicants permettent de récupérer une masse de données avec des précisions de plus en plus élevées (spectres à haute résolution, faibles rapports signal sur bruit des détecteurs de plus en plus performants, techniques de transmission et de récupération de données plus fiables) à partir d'instruments mis en œuvre dans les observatoires basés au sol ou dans l'espace dans les sondes spatiales ou télescopes spatiaux. À partir des lunettes d'observation ou télescopes associés à des instruments de mesure, spectrographes, spectromètres, interféromètres munis de systèmes de détection standards ou utilisant la technique d'autocorrélation d'intensités ou la détection hétérodyne, de nombreuses découvertes ont été rendues possibles et ont permis des avancées dans le domaine de l'astrophysique. Sans être exhaustif, on peut par exemple lister quelques-unes des avancées suivantes :

- Galileo Galilei, qui est l'un des premiers astronomes à avoir utilisé un télescope (mot qu'il invente en 1611) pour observer le ciel et les astres. Dans ses écrits relatant ses observations, sa découverte de 4 lunes tournant autour de Jupiter en 1610 va l'amener à adopter le modèle héliocentrique de l'univers proposé en

1543 par Copernic au détriment du modèle géocentrique accepté par la communauté et l'église ;

– en 1919, à partir des photographies d'Eddington prises lors d'une éclipse solaire, F.O. Dyson, A.S. Eddington et C. Davidson présentent la détermination de la déviation de la lumière d'une étoile par le champ gravitationnel du soleil dans un article. Ces résultats constituent alors la confirmation des prédictions de la théorie de la relativité d'Einstein ;

– plus loin, en 1929, l'expansion de l'Univers est découverte par Edwin Hubble à partir du décalage vers le rouge (effet Doppler) des galaxies en analysant le spectre de céphéides, étoiles caractérisées par des variations de luminosité, observées au télescope Hooker de l'observatoire du Mont Wilson en Californie ;

– en améliorant les appareils d'observation, Handbury, Brown et Twiss mesurent, en 1956, le diamètre angulaire de l'étoile Sirius par la technique d'autocorrélation dans un interféromètre d'intensités dans le domaine optique ;

– en 1965, le rayonnement fossile ou fond diffus cosmologique (CMB : *Cosmic Background Radiation*) prédit pour la première fois par Ralph Alpher en 1948 dans sa thèse est découvert par Arno Penzias et Robert Wilson au Bell Telephone Laboratories lors de la mise au point d'un nouveau récepteur radio suite aux interférences détectées indépendamment de l'orientation de l'antenne en construction et correspondant à 3,5 K en température pour une longueur d'onde de 7,35 cm ;

– en 1976, M.A. Johnson, A.L. Betz, R.A. McLaren, E.C. Sutton et C.H. Townes observent une émission mésosphérique en régime thermodynamique hors équilibre (« non-LTE ») en provenance de Mars ainsi que de Venus. Ce phénomène découvert pour la première fois est par la suite interprété comme une émission stimulée du CO₂ dans le domaine infrarouge vers 10 microns par D. Deming et M.J. Mumma en 1983 ;

– à partir des données du satellite COBE (*COsmic Background Explorer*) lancé en 1989, du spectre du rayonnement fossile ou fond diffus cosmologique mesuré avec précision par FIRAS (*Far InfraRed Absolute Spectrophotometer*), J.C. Mather *et al.* en 1990 situent la température caractéristique à 2,735 K ;

– en 1995, c'est la première observation d'une planète autour d'une étoile de type solaire, 51 Peg b par Mayor et Queloz à de l'observatoire de Haute-Provence (OHP) par la mesure de l'effet Doppler du spectre obtenu avec le spectrographe Élodie suite aux variations périodiques de la vitesse radiale de l'étoile-hôte en 56 m/s en 4 jours ;

– avec un nouveau spectromètre à dispersion croisée, sous vide, P. Connes et F. Bouchy découvrent en 1999 une autre exoplanète autour de l'étoile Upsilon Andromedae avec une précision de mesure de 3 m/s, toujours à l'OHP ;

– et très récemment, le 14 septembre 2015, le LIGO (Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory) détecte pour la première fois les distorsions causées par les ondes gravitationnelles dans l'espace-temps, prédites par la théorie de la relativité générale d'Einstein, et générées par deux trous noirs qui se heurtent à près de 1,3 milliard d'années-lumière.

Une mention spéciale doit être faite concernant Rosetta, l'engin spatial de la mission de l'ESA, avec des contributions des États membres de l'UE et de la NASA. Il a été mis en orbite autour de la comète de la famille Jupiter 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P). Les comètes sont le meilleur échantillon de matériel de nébuleuse solaire primitive actuellement disponible et qui date de 4,57 milliards d'années à l'origine de notre système planétaire. Rosetta a rencontré le noyau de la comète le 6 août 2014, à 3,7 unités astronomiques (UA) du soleil, et a fait atterrir la sonde Philae à la surface du noyau le 12 novembre 2014, lorsque la comète était à 3,0 UA du soleil.

Les observations initiales ont permis :

- de donner un référentiel pour décrire la forme globale, la morphologie et la composition de la surface ainsi que les propriétés physiques globales du noyau ;
- de détecter plusieurs molécules, dont H_2^{17}O , H_2^{18}O , CO et CO_2 , et d'évaluer leur variabilité temporelle ainsi que leur distribution hétérogène ;
- de mesurer le rapport D/H élevé dans l'eau, $5,3 \times 10^{-4}$, ce qui exclut l'idée que les comètes de la famille Jupiter contiennent uniquement de l'eau de l'océan de la Terre.

La mission Rosetta a commencé à explorer nos origines grâce aux efforts de milliers de personnes à l'ESA, à la NASA, dans l'industrie, dans les agences spatiales, et des ingénieurs et scientifiques du monde entier dans les différentes structures de recherche et d'observation.

Les télescopes sont continuellement améliorés pour sonder l'origine de l'univers et rechercher d'autres mondes en dehors du nôtre. Le télescope spatial James Webb de la NASA, successeur du télescope spatial Hubble et dont le lancement est prévu pour 2018, permettra de mieux cerner l'origine et l'évolution des galaxies. Le *European Extremely Large Telescope*, qui devrait être achevé en 2024, aura pour mission d'observer les exoplanètes, les premiers jours de l'univers, les trous noirs super massifs et la nature mystérieuse de la matière noire et de l'énergie noire. E-ELT, James Webb et d'autres télescopes de nouvelle génération vont également tenter de rechercher des planètes semblables à la Terre dans d'autres systèmes solaires, y compris l'examen de leurs atmosphères, orbites et origines.

Tous ces appareils envoyés dans l'espace pour sonder les galaxies et l'univers sont munis de capteurs et autres systèmes de détection adaptés au signal électromagnétique utilisé pour sonder au plus près les milieux étudiés. Sur la Terre, les technologies des objets connectés associées aux drones vont permettre d'augmenter notre capacité d'observation. Ces évolutions participent au phénomène du *Big Data* et pour une analyse fiable des données, il est nécessaire de bien appréhender les modèles physiques développés afin d'identifier par leurs signatures spectrales les molécules diatomiques ou polyatomiques qui sont présentes dans les milieux sondés. La spectroscopie permet la détermination de la structure des espèces chimiques (en phase gazeuse, liquide ou solide) en appliquant les méthodes et outils de la spectroscopie théorique et l'identification des espèces (atomes, molécules, fragments moléculaires, radicaux, etc.) dans différents environnements (nanocavités, milieux contenant différentes espèces, surface de glace, surface de poussières, etc.). L'utilisation des espèces elles-mêmes comme sondes pour caractériser l'environnement (température, pression, composition) et sa nature nécessite des modèles théoriques adaptés pour analyser les données, étant donné les conditions astronomiques où les densités des espèces sont très faibles et les températures qui peuvent être très élevées ou très faibles selon le milieu sondé.

Les modèles théoriques s'appuient sur les lois fondamentales de la physique et sont développés selon une méthode ascendante (*bottom-up*). À partir des lois connues et d'hypothèses réalistes, on peut déduire les conséquences issues du modèle pour la prévision objective. On peut également partir des méthodes expérimentales et, dans une approche descendante (*top-down*), constituer une base de données d'expérimentation à partir de la réponse du système étudié suite à une contrainte *in situ* ou appliquée à dessein et proposer dans un premier temps des analyses fondées sur des modèles empiriques construits sur une réalité physique. La résolution des modèles peut être analytique ou numérique. Lorsqu'il est possible de mettre en œuvre l'expérimentation, les résultats de simulation sont comparés aux résultats expérimentaux. On analyse ensuite ces données en les confrontant aux modèles théoriques ou empiriques. Habituellement, on utilise une méthode inverse pour confronter les données expérimentales aux données théoriques. Pour être exploitée, la fonction coût qui minimise les écarts entre paramètres théoriques et expérimentaux par une procédure de moindre carré nécessite une méthode inverse basée généralement sur l'algorithme simplexe de Levenberg-Marquardt ou BFGS pour déterminer les constantes moléculaires.

Ce livre décrit les méthodes théoriques qui sont mises en œuvre dans le cadre de recherches fondamentales pour interpréter les spectres de molécules diatomiques observées dans le domaine infrarouge lorsque ces molécules sont soumises à un environnement où la température et la pression modifient leurs spectres infrarouges

en phase gazeuse ou dans des nanocages. Plusieurs ouvrages de référence traitent des études spectroscopiques de molécules diatomiques en phase gazeuse à différentes températures. Dans ce livre nous décrivons les modèles théoriques qui ont été développés pour étudier la modification des spectres infrarouge des diatomiques sous l'effet de la pression, l'élargissement du profil de raie, le déplacement des centres de bandes et la modification du spectre rovibrationnel dans des nanocages ou sur des surfaces.

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de master ou de doctorat, aux enseignants, chercheurs, astronomes et astrophysiciens qui analysent les données correspondant à l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine de l'infrarouge afin d'identifier les espèces chimiques et leurs environnements.

Le manuscrit est divisé en 3 sections : la première, qui comprend deux chapitres, traite de modèles théoriques bien connus au sujet des diatomiques et qui sont abordés dans de nombreux ouvrages permettant de décrire une molécule diatomique isolée ; cette section prend donc sa source dans des ouvrages bien connus tels celui de Herzberg, Wilson, Amat, Nielsen et Tarrago, de Barchewitz, Hollas, Lefebvre-Brion et Field, Brown, Landau, Cohen-Tannoudji, Messiah, etc. La liste serait trop longue et mention n'est faite que de ceux consultés pour cette partie, auxquels il faut rajouter les cours de physique moléculaire en maîtrise 2^e année (master 2) d'Amat à l'UPMC et ceux de Flaud et Camy-Peyret en DEA (master 2) laser et matière à l'UPSUD. La deuxième section comprend également deux chapitres qui décrivent les modèles théoriques développés en recherche et appliqués à l'analyse des résultats expérimentaux dans des laboratoires du CNRS, organisme de recherche en France. Ces travaux ont été initiés en particulier dans le groupe de physique moléculaire de Besançon (Galatry, Robert, Bonamy J., Bonamy L., Girardet, Lahklifi, etc.) et poursuivis en collaboration par la suite avec des chercheurs des laboratoires de la région parisienne (Boulet, Hartmann, Dahoo, etc.) pour étudier les molécules dans différents milieux et soumises à des interactions dont les effets qui se manifestent en particulier à l'échelle nanométrique modifient le profil des spectres IR des molécules. Enfin, dans la troisième section, on présente quelques applications des modèles à l'étude de molécules diatomiques décrites dans la deuxième partie.

Le chapitre 1 décrit de manière générale les molécules diatomiques, l'opérateur hamiltonien complet qui permet de déterminer ses différents états électroniques et, dans le cadre de l'approximation de Born et Oppenheimer, ses états de vibration-rotation. Les symétries des molécules homonucléaires et hétéronucléaires ainsi que la nomenclature des différents niveaux électroniques et de vibration-rotation compte tenu des groupes de symétrie correspondants sont également rappelés. Le chapitre 2

présente les modèles construits pour étudier, dans le domaine IR proche et moyen, la spectroscopie de vibration d'une molécule diatomique dans son état électronique fondamental. Les théories de perturbation standard de Rayleigh-Schrödinger et de perturbation non standard de contact proposée par Van Vleck pour déterminer les états de vibration lorsque l'on tient compte de la non-harmonicité du potentiel électronique pilotant le mouvement des noyaux sont décrites. Les théories pour calculer les états de rotation dans le domaine IR lointain sont également abordées ainsi que les interactions entre les degrés de liberté de vibration et de rotation. Les chapitres 3 et 4 rappellent les théories développées pour analyser les spectres des diatomiques lorsqu'elles sont dans un environnement contraint, sous l'effet de la pression en milieu gazeux ou dans des nanocages en milieu condensé. Le formalisme de Liouville est développé pour traiter statistiquement les interactions entre la molécule active et son environnement. Les déplacements et largeurs de raies sont calculés ainsi que les modifications des spectres, en particulier ceux liés à la rotation en phase condensée. Dans le chapitre 5, les théories décrites dans les chapitres précédents sont appliquées à des molécules types pour illustrer différentes applications et analyser les spectres observés en spectroscopie Raman avec un LIDAR ou en spectroscopie classique d'absorption lorsque la molécule est dans une nanocage.