

Préface

L'espace est un extraordinaire laboratoire pour entrevoir l'étendue et la complexité des phénomènes physiques à l'œuvre dans la nature. Il offre des environnements extrêmes que l'homme ne sait pas reproduire sur terre. Les températures tutoient le zéro absolu dans les nuages interstellaires denses et atteignent des milliers de milliards de degrés autour des trous noirs super massifs. La densité des nébuleuses diffuses est plus faible que celle produite par les meilleurs générateurs de vide terrestres, celle des résidus d'étoiles mortes est si grande que la matière en devient déstructurée.

Si, sauf pour quelques astres dans le système solaire, ces laboratoires sont inaccessibles à l'homme et même aux sondes spatiales, une quantité colossale d'informations est contenue dans la lumière qui traverse l'espace. Lorsque les rayons lumineux rencontrent les miroirs de nos télescopes, ils sont focalisés vers des détecteurs et des instruments d'analyse de plus en plus performants.

L'analyse spectrale de la lumière décomposée par un prisme optique est particulièrement riche en indices sur la nature physico-chimique des astres et de leur environnement. Telle une empreinte digitale, chacun des éléments chimiques laisse une signature unique dans le spectre de la lumière, permettant de préciser la composition chimique des astres. La forme de ces empreintes, les raies spectrales, témoigne aussi des conditions physiques qui règnent à la source de cette lumière.

N'en déplaise au philosophe positiviste du XIX^e siècle Auguste Comte, tous les éléments chimiques du système solaire – y compris ceux qui se trouvent dans les êtres vivants – ont une origine cosmique. Les éléments peuvent être ainsi classés en un petit nombre de familles, définies par le processus qui les a créées : le Big Bang (hydrogène et hélium), les réactions nucléaires au cœur des étoiles (carbone, azote, etc.), les explosions de supernovae (oxygène, phosphore, soufre, fer, etc.), la fusion

d'étoiles à neutron (francium, uranium, thorium, etc.) et la spallation des rayons cosmiques (bore, béryllium).

« La surface de la Terre est la rive de l'océan cosmique [...]. Nous sommes faits de poussières d'étoiles. Nous sommes un moyen pour le cosmos de se connaître lui-même. » Exprimé ainsi de manière poétique par l'astrophysicien Carl Sagan, nous devinons notre origine cosmique, et la compréhension détaillée des atomes et molécules prend une signification qui semble nous dépasser.

Dans une célèbre analogie, Richard Feynman compare le physicien à un insecte flottant dans le coin d'une piscine, montant et descendant au gré des vagues, et qui tente de reconstituer ce qui se passe dans cette piscine simplement en mesurant la hauteur des vagues qui l'agitent. L'astrophysicien est lui aussi tendu vers l'objectif de découvrir et comprendre ce qui se passe dans l'océan cosmique, par la seule observation des vagues électromagnétiques qui atteignent la rive.

La spectroscopie sous toutes ses facettes (instruments, cadres théoriques, techniques d'analyse et de compréhension) constitue aujourd'hui un vaste édifice aux ramifications multiples. Elle est sans doute l'outil le plus puissant, le plus fin et l'un des plus universellement utilisés pour traduire ces vagues en une vision cohérente de l'Univers à toutes les échelles, de l'infiniment petit à l'infiniment grand.

Le tout est plus que la somme des parties, comme Aristote l'avait déjà formulé il y a plusieurs millénaires.

Les auteurs, spécialistes en modélisation et spectroscopie, nous plongent dans les modèles théoriques des molécules triatomiques et de leurs spectres infrarouges dans différents environnements de l'espace. Cet ouvrage apporte une pierre à l'édifice qui nous élève dans notre compréhension d'une partie du tout.

Céline REYLE
Astrophysicienne à l'institut UTINAM
Observatoire des sciences de l'Univers Franche-Comté Bourgogne

Avant-propos

Dans l'avant-propos du volume 1 était souligné l'intérêt de la spectroscopie, à la fois d'un point de vue théorique et d'un point de vue instrumental, pour l'analyse des observations effectuées sur les espèces chimiques, molécules, radicaux, ions. Dans le domaine de l'infrarouge (IR), on peut détecter par différents types d'instruments d'observation du spatial des molécules ou espèces chimiques (ions, radicaux, macromolécules, nanocages, etc.) présentes dans les atmosphères de planètes, la Terre incluse, et de leurs satellites, dans les milieux interstellaires, les comètes ou les exoplanètes, par exemple.

Un échantillon parmi les plus marquants des observations au moyen d'instruments au sol ou embarqués sur des sondes ou télescopes spatiaux avait été listé pour montrer la diversité des découvertes permettant des avancées dans le domaine de l'astrophysique ou de la cosmologie. Notons, en particulier, que l'une des observations mentionnées dans l'avant-propos du volume 1 a valu à ses auteurs, Barry Clark Barish, Kip Stephen Thorne et Rainer Weiss, le prix Nobel de physique en 2017 :

« 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. »

Les progrès dans les systèmes de détection modernes (télescopes Planck et Hubble) et les grands télescopes qui sont continûment améliorés et programmés pour être envoyés dans l'espace (télescope spatial James Webb de la NASA [2020], *European Extremely Large Telescope* E-ELT [2024]) permettent de sonder l'univers afin de mieux comprendre son origine, ce qui le compose (moins de 5 % de matière

visible, environ 25 % de matière noire et le reste constitué d'énergie noire (70 % responsable d'une force qui repousse la gravité), d'observer les exoplanètes ou les trous noirs, ou de mesurer son expansion. Toutes ces observations spatiales conduisent les astronomes et les physiciens à retravailler le modèle cosmologique et revoir l'équation d'Einstein dans le cadre de sa théorie de la relativité générale publiée en 1915. De même, les programmes d'exploration des planètes à l'aide d'instruments robotisés et communicants, tels que celui de Mars Rover 2020, ouvrent la voie à des observations et des données d'analyses qu'il faudra interpréter grâce à des modèles théoriques adaptés aux différents domaines du spectre électromagnétique comme celui de la spectroscopie IR qui fait l'objet de ce volume.

En reprenant le paragraphe de l'avant-propos du volume 1, rappelons que la spectroscopie permet non seulement de déterminer la structure des espèces chimiques (en phase gazeuse, liquide ou solide) par application des méthodes et outils de la spectroscopie théorique, mais aussi aide à 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.). Les espèces elles-mêmes peuvent être utilisées comme des sondes pour caractériser l'environnement (température, pression, composition) et déterminer sa nature en s'appuyant sur les modèles théoriques développés pour analyser les données correspondantes.

Ce livre décrit les méthodes théoriques qui sont mises en œuvre dans le cadre de recherches fondamentales pour interpréter les spectres de molécules triatomiques observés 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. Dans ce livre, nous décrivons les modèles théoriques qui ont été développés pour étudier les molécules triatomiques en phase gazeuse ainsi que la modification des spectres infrarouges de ces molécules comme le déplacement des centres de bandes ou modification du spectre rovibrationnel dans des nanocages ou sur des surfaces.

L'analyse spectroscopique IR présente un intérêt fondamental pour la physique de l'atmosphère. Les molécules d'ozone O_3 ou de vapeur d'eau H_2O , triatomiques non linéaires, compte tenu de leurs rôles dans les échanges d'énergie avec les rayonnements solaires et leurs implications dans les réactions d'équilibres chimiques avec d'autres constituants minoritaires présents dans l'atmosphère et dans les nuages, sont parmi les molécules les plus étudiées en phase gazeuse aussi bien expérimentalement que sur le plan théorique. De même, la molécule de CO_2 ou de N_2O , triatomiques linéaires et constituants mineurs de l'atmosphère terrestre, jouent un rôle non négligeable dans le bilan radiatif. La molécule CO_2 est une molécule qui participe au réchauffement climatique comme GES (gaz à effet de serre).

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de master et en doctorat, aux enseignants et 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.

La première partie de l'ouvrage, qui est constituée des deux premiers chapitres, décrit les modèles théoriques élaborés pour l'étude des spectres de vibration-rotation des triatomiques. Elle a été inspirée en partie par les cours de physique moléculaire en maîtrise 2^e année (master 2) de G. Amat à l'UPMC et ceux de J.M. Flaud et C. Camy-Peyret en DEA (master 2) « Laser et matière » à l'UPSUD, et les travaux de recherche dans les laboratoires du CNRS, organisme de recherche en France, impliqués dans les études spectroscopiques de molécules triatomiques dans le domaine IR, que ce soit à l'UPMC (groupe G. Amat, L. Henry, J.M. Flaud et C. Camy-Peyret, A. Perrin, etc.) ou à l'UPSUD (groupe M. Barchewitz, G. Graner, C. Boulet, etc.). La deuxième partie, qui comprend les trois chapitres suivants, décrit les modèles théoriques développés également en recherche pour analyser les observations effectuées sur les molécules triatomiques lorsqu'elles sont isolées dans des milieux en phase condensée. Ces travaux ont été initiés en particulier dans le groupe de physique moléculaire de Besançon (L. Galatry, D. Robert, J. Bonamy, L. Bonamy, C. Girardet, A. Lakhlifi, etc.) et poursuivis, par la suite, en collaboration avec des chercheurs des laboratoires de la région parisienne (L. Abouaf, B. Gauthier, H. Dubost, P.R. Dahoo, etc.) pour étudier des molécules dans différents milieux et soumises à des interactions, dont les effets se manifestent en particulier à l'échelle nanométrique, ce qui modifie le profil des spectres IR de ces molécules. Le modèle théorique d'inclusion ou modèle étendu de Lakhlifi-Dahoo est explicité avec les programmes qui permettent de calculer les spectres IR des triatomiques dans les nanocages. Enfin, dans la troisième partie, on présente quelques applications des modèles à l'étude de molécules triatomiques décrites dans la deuxième partie.

Dans le chapitre 1, on montre comment utiliser les propriétés de symétrie des molécules triatomiques linéaires et non linéaires pour prédire la structure du spectre IR de vibration-rotation en tenant compte de la symétrie des états entre lesquels s'effectuent les transitions possibles et de celle de l'opérateur induisant ces transitions (moment dipolaire ou tenseur de polarisation). Les propriétés de symétrie sont également utilisées pour appliquer la méthode de transformation de contact à l'hamiltonien de vibration-rotation des triatomiques non linéaires afin de résoudre l'équation aux valeurs propres conduisant à la détermination des niveaux d'énergie de ces molécules, en particulier pour les degrés de liberté de rotation en passant de la base construite sur les nombres quantiques adaptés aux rotateurs symétriques allongés et aplatis à la base de Wang, fonctions propores du groupe de symétrie D_2 (ou V).

Dans le chapitre 2, comme dans le volume 1, un accent particulier est mis sur l'utilisation de la théorie des groupes pour construire l'hamiltonien de vibration-rotation et pour déduire les règles de sélection par suite de l'interaction entre la lumière et les molécules pour les transitions dipolaires électriques en spectroscopie infrarouge. Les modèles théoriques utilisés dans le cadre de la transformation de contact sont rappelés pour l'étude des mouvements de vibration et de rotation des triatomiques linéaires et non linéaires.

Dans le chapitre 3, on montre qu'une molécule piégée dans une nanocage d'un cristal de clathrate est soumise à un champ de forces anisotrope dû à l'interaction avec les molécules d'eau du cristal. Le modèle théorique d'inclusion ou modèle étendu de Lakhlifi-Dahoo décrit dans ce chapitre permet de déterminer les sites (cage-structure) favorables au piégeage de l'espèce moléculaire en fonction de sa structure et de sa taille. Les constantes de Langmuir permettant de calculer les abondances des espèces piégées, dans le modèle thermodynamique de Van der Waals-Platteeuw, sont déterminées et présentées sous la forme simple de van't Hoff. Les résultats des calculs concernant quelques molécules triatomiques ont été présentés. D'autre part, les niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels de la molécule piégée se trouvent perturbés. Les fréquences des transitions vibrationnelles sont déplacées, généralement, de quelques pour cent, tandis que le spectre de rotation ainsi que le mouvement de translation du centre de masse de la molécule subissent des modifications importantes. Le modèle d'inclusion permet également de calculer le spectre modifié, en utilisant une approche analogue à celle décrite dans le chapitre 3 du volume 1 concernant le calcul des déplacements et des largeurs des raies spectrales. Pour illustrer ces calculs, le choix a été porté sur CO_2 , une espèce très étudiée de par son importance dans les atmosphères planétaires.

Dans le chapitre 4, la confrontation des résultats de simulation aux observations en spectroscopie IR à haute résolution d'échantillons dilués dans des environnements solides, tels que les matrices de gaz rares, a permis de mettre en évidence deux sites de piégeage du C_3 et de O_3 en matrice de gaz rares, un site simple et un site double, dans un réseau cubique à faces centrées. Quant au couplage molécule-matrice, il est différent dans les deux sites, la relaxation d'énergie s'effectuant par transfert direct multiphonon pour l'un et par un autre mécanisme pour l'autre. La présence de la molécule dans le réseau cristallin modifie les propriétés thermiques de l'environnement solide par suite des modes lents liés aux mouvements de rotation contraints de la molécule et qui engendrent les modes orientationnels. Dans le cas de l'ozone, il faut inclure le couplage entre les phonons et les modes lents de la molécule piégée pour interpréter la dépendance en température des largeurs de raie pour les deux sites.

Dans le chapitre 5, l'accent est mis sur l'effet d'un environnement électromagnétique, présent dans une nanocage, sur le potentiel électronique qui pilote le mouvement des noyaux dans une molécule triatomique linéaire. Dans une matrice de gaz rare, la nanocage est constituée d'un nanosite construit sur le remplacement d'un atome de la matrice (site de substitution simple S1) ou de deux atomes de la matrice (site de substitution double S2) par la molécule triatomique. Les méthodes de la physique du solide et celles de la physique moléculaire des milieux dilués (en phase gazeuse) sont appliquées à la phase condensée au système molécule-matrice pour calculer l'effet de l'environnement électromagnétique sur les vibrations de la molécule. Deux conditions sont nécessaires pour que le couplage dynamique « environnement matriciel-molécule » soit effectif : la symétrie du site doit être compatible avec celle de la molécule et les énergies de vibration de la phase condensée doivent être du même ordre de grandeur que celles des vibrations de la molécule. Les calculs montrent que ce couplage dynamique est négligeable devant le couplage statique : le champ électromagnétique polarise principalement les orbitales électroniques périphériques de la molécule et modifie légèrement le potentiel électronique qui pilote le mouvement des noyaux. Cet effet Stark est l'effet prédominant qui est responsable du déplacement des fréquences vibrationnelles, hautes fréquences, en IR.

Dans le chapitre 6, deux exemples de molécules triatomiques permettent d'illustrer l'application des modèles théoriques, décrits dans les chapitres précédents, sur le phénomène d'adsorption d'une molécule sur un substrat (ici, le graphite). D'une part, la configuration d'équilibre et l'énergie d'adsorption de la molécule adsorbée sont déterminées par la minimisation de l'énergie potentielle d'interaction molécule-surface. D'autre part, la constante de diffusion est calculée après détermination de la vallée de diffusion. Enfin, dans le cadre d'un possible rapprochement entre molécules adsorbées, les énergies d'interaction électrostatique et d'induction entre deux molécules multipolaires jusqu'à l'ordre octupôle-octupôle, ont été présentées avec un programme en langage Fortran pour les calculer.

