

Préface

Jusqu'au début des années 1950, l'immensité du cosmos paraissait essentiellement froide et stérile. Le lancement de Spoutnik 1, le 4 octobre 1957 marque le début de l'ère spatiale qui, très rapidement, permit l'envoi d'explorateurs scientifiques robotisés à travers le système solaire, ainsi que d'observatoires spatiaux en orbite terrestre. Parallèlement, le développement de techniques de détection avancées et de télescopes de plus en plus puissants a permis un essor sans précédent des observatoires au sol. Tout ceci a totalement révolutionné notre vision, à la fois des atmosphères planétaires et du milieu interstellaire, dévoilant une richesse moléculaire insoupçonnée et créant une nouvelle discipline : l'astrochimie.

Cette révolution repose majoritairement sur l'utilisation de la lumière comme messager, nous renseignant sur la composition de ces milieux, et ce par l'exploitation de l'ensemble des longueurs d'onde. En effet, si Newton comprend la décomposition de la lumière visible dès 1666, il fallut attendre 1800 pour que Herschel étende notre vision en découvrant le rayonnement infrarouge, suivi de peu par Ritter pour les ultraviolets, puis par Röntgen en 1895 pour les rayons X. C'est à ce moment que Maxwell unifie ces différents rayonnements dans sa théorie de l'électromagnétisme. À partir des années 1920, le développement de la physique quantique par Heisenberg, Schrödinger, Pauli, Dirac, etc., permit de comprendre pourquoi les éléments chimiques (atomes et molécules) imprimaient une signature discrète, sous forme de raies d'absorption ou d'émission dans les spectres électromagnétiques, ainsi que l'avaient observé plus d'un siècle auparavant Wollaston et Fraunhofer. La spectroscopie était née en tant qu'outil analytique essentiel.

Cependant, les molécules absorbant principalement dans les rayonnements à courte longueur d'onde, infrarouges et micro-ondes, qui sont largement absorbés par l'atmosphère terrestre, c'est l'avènement des observatoires spatiaux qui fut décisif pour l'astrochimie. Toutefois, des observatoires dans le domaine micro-onde ont également

pu être mis en place au sol, dans des régions très sèches de haute altitude (ALMA) ou de manière aéroportée (ballons stratosphériques, SOFIA). Les astrophysiciens disposent désormais d'une importante batterie d'instruments dédiés à la spectroscopie, incluant bien entendu les spectromètres embarqués sur les sondes spatiales à destination de Vénus (Venus Express), Mars (Mars Express, TGO, etc.), Jupiter (Junon), Saturne (Cassini-Huygens), des comètes (Rosetta), etc. Et l'avenir s'annonce très excitant dans ce domaine avec les futurs observatoires terrestres (E-ELT, etc.), spatiaux (JWST, WFIRST) et différentes missions planétaires.

De plus, la découverte en 1995 par Mayor et Quéloz (prix Nobel de physique 2019) de la première exoplanète, et le nombre exponentiel des découvertes de ces astres depuis lors, a permis d'envisager et d'entreprendre les toutes premières études spectroscopiques de leurs atmosphères. De nouveaux instruments spatiaux à venir (JWST, ARIEL) vont même être partiellement ou entièrement consacrés à la caractérisation spectroscopique de ces planètes extrasolaires, avec, comme objectif avoué, la recherche de biosignatures.

Mais l'exploitation de tous ces instruments et de leurs grandes quantités de données nécessite, en amont, un important travail de laboratoire, tant expérimental que théorique, afin d'enregistrer et modéliser les spectres de nombreuses molécules. Il peut s'agir de molécules organiques relativement complexes, mais également de molécules simples. En effet, contrairement à une idée reçue, pour les « petites » molécules (CO_2 , H_2O , CH_4 , NH_3 , etc.), la modélisation de leur spectre infrarouge est encore nettement insuffisante dans les bases de données actuelles. De fait, les données nécessaires aux planétologues requièrent aujourd'hui des conditions « extrêmes » qui n'ont encore pas, ou peu, été étudiées en laboratoire : températures et pressions très élevées, molécules dans des environnements confinés, etc.

Le présent ouvrage est ainsi destiné à faire le point sur les connaissances théoriques nécessaires à la compréhension et à la modélisation du spectre des deux molécules essentielles en planétologie : l'ammoniac (NH_3) et le méthane (CH_4), et de fournir les outils nécessaires à leur étude spectroscopique en environnement confiné, comme, par exemple, les clathrates.

Vincent BOUDON
Directeur de recherche (CNRS)
Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB)

Avant-propos

L'analyse spectroscopique infrarouge (IR) présente un intérêt fondamental pour la physique de l'atmosphère et des planètes et l'étude de molécules observables en astrophysique. Les observations dans le domaine du spatial au moyen d'instruments disposés au sol ou embarqués sur des sondes ou des télescopes spatiaux concourent aux découvertes qui font avancer la science ou qui participent aux sciences de l'observation. La base de données constituée permet de confirmer ou de préciser les prédictions théoriques qui nous aident à mieux comprendre les phénomènes et processus physico-chimiques des environnements qui nous entourent. Ces observations bénéficient des avancées technologiques et des progrès aussi bien dans la mise en œuvre des systèmes de détection que dans l'analyse par le biais d'ordinateurs de plus en plus performants des méthodes statistiques de plus en plus maîtrisées ou des modèles théoriques orientés sur l'analyse des données issues de l'observation. Citons un exemple récent concernant l'observation d'un trou noir [AKI 19] :

« The Event Horizon Telescope (EHT) is a large telescope array consisting of a global network of radio telescopes and the EHT project combines data from several very-long-baseline interferometry (VLBI) stations around Earth with angular resolution sufficient to observe objects of the size of a supermassive black hole's event horizon. »¹

Les auteurs collaborant au projet EHT utilisent des méthodes basées sur les interférences d'ondes électromagnétiques à partir d'un réseau d'instruments localisés en

1. « Le télescope de l'horizon des événements (EHT) est un réseau de télescopes très étendu composé d'un réseau mondial de radiotélescopes et le projet EHT combine les données de plusieurs stations d'interférométrie à très longue ligne de base (VLBI) autour de la Terre avec une résolution angulaire suffisante pour observer des objets de la taille d'un trou noir supermassif à l'horizon des événements. »

différents endroits de la surface terrestre. Les méthodes appliquées sont ainsi de plus en plus sophistiquées et nécessitent des collaborations internationales pour la collecte des données, l'analyse et une mise en forme des données afin de mettre en lumière le phénomène observé.

La diversité des découvertes permet ainsi des avancées dans le domaine de l'astrophysique ou de la cosmologie convergeant vers une meilleure compréhension des phénomènes à l'origine de l'univers et de répondre à des questions telles que la nature et la distribution de sa composition qui, à l'heure actuelle, sont données à moins de 5 % de matière visible, environ 25 % de matière noire et le 70 % restant constitué d'énergie noire, responsable d'une force qui repousse la gravité et contribuerait à l'expansion de l'Univers. Les observations spatiales imposent aux astronomes et aux physiciens d'améliorer les approches théoriques et pour n'en citer que quelques-uns : le modèle cosmologique et l'équation d'Einstein dans le cadre de la théorie de la relativité générale ou la théorie géométrique de la gravitation publiée en 1915 [EIN 15], la baryogénèse pour interpréter la prédominance de la matière sur l'antimatière [SAK 67]. 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.

Les spectroscopies théorique et expérimentale concourent au développement des méthodes et de dispositifs pour l'observation et l'analyse des spectres caractéristiques des espèces chimiques, molécules, radicaux, ions dans des environnements spécifiques comme il a été montré dans les volumes 1 et 2 de la série *La spectroscopie infrarouge* [DAH 17, DAH 19]. Dans le domaine de l'IR, il est ainsi possible de 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.

En physique moléculaire, les niveaux d'énergie rovibrationnels d'une molécule sont calculés à partir de l'hamiltonien moléculaire établi par Wilson et Howard [WIL 36], reformulé par Darling et Dennison [DAR 40] et simplifié ensuite par Watson [WAT 68a]. La transformation de contact de Van Vleck [VAN 29] est appliquée pour déterminer les niveaux d'énergie de vibration-rotation à différents ordres d'approximation. Le formalisme de cette méthode est décrit dans les volumes 1 et 2, et son application illustrée sur les molécules diatomiques et triatomiques. Elle a été appliquée initialement par Schaffer *et al.* [SCH 39] et améliorée ensuite par Nielsen, Amat et Goldsmith [AMA 57a, AMA 57b, AMA 58, GOL 56, GOL 57, NIE 51].

Cette méthode permet de regrouper l'hamiltonien en polyades interagissant par application de transformations unitaires ce qui conduit à une forme matricielle en blocs plus facile à diagonaliser. Ainsi, à partir de la méthode proposée par Watson [WAT 67, WAT 68b, WAT 68c] pour étudier théoriquement les états isolés, Flaud et Camy-Peyret [FLA 81, FLA 90] ont montré que l'utilisation des propriétés de symétrie des molécules triatomiques non linéaires (H_2O , O_3 , etc.) permettait de construire les transformations unitaires conduisant à la transformation de l'hamiltonien initial en blocs interagissants pouvant être reliés aux observations expérimentales pour les niveaux vibrationnels en interaction. Les molécules d'ammoniac et de méthane ont été étudiées en physique moléculaire par des méthodes identiques en spectroscopie IR, dans les groupes de recherche impliqués dans l'étude spectroscopique IR de molécules dans des laboratoires du CNRS en France, dans la région parisienne ou à Dijon. Les travaux issus de ces groupes ont été consultés au travers de thèses soutenues dans ce domaine. Nous donnons dans la bibliographie les thèses consultées lors de l'élaboration de cet ouvrage, en particulier celles de Moret-Bailly [MOR 61], Tarrago [TAR 65], Champion [CHA 78], Gherissi [GEH 79], Loëte [LOE 84], Coudert [COU 86], Coquart [COQ 94], Boudon [BOU 95], Gabart [GAB 96], Permogorov [PER 96] consacrées à l'analyse des spectres obtenus en phase gazeuse et qui concernent aussi bien les bandes froides que les bandes chaudes ou de combinaisons. Dans cet ouvrage, consacré aux effets d'un environnement sur le spectre de la molécule de NH_3 ou de CH_4 , comme exemple de toupie symétrique ou sphérique, seules les bandes froides sont concernées dans des situations où la rotation est gênée soit en couplage faible (mouvements de rotation limités aux faibles valeurs de J), soit en couplage fort (mouvements de libration) selon le type d'environnement comme étudié dans les travaux de thèse de Abouaf-Marguin [ABO 73], Dubost [DUB 75], Gauthier [GAU 80], Boissel [BOI 85], Lakhlifi [LAK 87], Brosset [BRO 93] et Dahoo [DAH 96].

Comme rappelé dans l'avant-propos des volumes 1 et 2, l'application des méthodes et outils de la spectroscopie théorique développés initialement en spectroscopie moléculaire pour la phase gazeuse et adaptés aux environnements perturbant le mouvement de la molécule considérée, permet non seulement de déterminer la structure des espèces chimiques (en phase gazeuse, liquide ou solide), mais aussi d'identifier 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.

Cet ouvrage décrit les méthodes théoriques qui sont mises en œuvre dans le cadre de recherches fondamentales pour interpréter les spectres de molécules d'ammoniac,

molécules à axe de symétrie ternaire, observées dans le domaine IR lorsque ces molécules sont soumises à un environnement où la température et la pression modifient leurs spectres IR en phase gazeuse ou dans des nanocages. Nous décrivons les modèles théoriques qui ont été développés pour étudier les molécules d'ammoniac et de méthane dans ces milieux à partir des modèles théoriques élaborés pour la phase gazeuse. On peut ainsi interpréter la modification des spectres IR de ces molécules comme le déplacement des centres de bandes ou modification du spectre rovibrationnel dans des nanocages ou sur des surfaces.

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'IR, afin d'identifier les espèces chimiques et leurs environnements.

Ce volume 3, qui sera suivi d'un volume 4 pour les applications, complète les deux premiers volumes, et propose aux non-initiés en spectroscopie – et dans une moindre mesure aux initiés-experts – les méthodes développées au moyen de modèles théoriques utilisant la théorie des groupes pour les molécules rigides et non rigides caractérisées par le phénomène de l'effet tunnel et des mouvements de grande amplitude. Les simulations des modèles permettent d'analyser les données IR et d'identifier des molécules à partir de transitions et de profils, non seulement en phase gazeuse à partir de bandes fondamentales, mais également lorsqu'elles sont contraintes d'évoluer dans un environnement qui peut être une nanocage ou une surface – à notre connaissance.

La molécule d'ammoniac, ainsi que la molécule de méthane, font partie des molécules à axe de symétrie ternaire et quaternaire. La première partie est constituée de deux chapitres, axés sur la symétrie et l'emploi de la théorie des groupes pour étudier les toupies symétriques et sphériques, ainsi qu'un rappel sur le profil des raies de molécules qui évoluent dans des nanocages, ou sur des surfaces. Ensuite, les modèles théoriques élaborés pour l'étude des spectres de vibration-rotation des molécules polyatomiques en phase gazeuse sont rappelés. Les théories développées en physique moléculaire permettent d'étudier aussi bien les bandes froides que les bandes chaudes et les bandes de combinaison qui ont été largement décrites dans les textes spécifiques à l'étude spectroscopique en phase gazeuse.

Dans ce volume, la description théorique est limitée à l'étude des bandes froides, qui correspondent aux spectres qui ont pour origine les transitions partant du niveau de vibration-rotation fondamental. L'étude spectroscopique IR concerne les mouvements de libration qui résultent d'un couplage fort avec l'environnement t et les mouvements de rotation gênée lorsque le couplage avec l'environnement est faible (rotation à faibles J).

La partie théorique issue de la physique moléculaire a été inspirée par les cours de physique moléculaire en master 2 de G. Amat à l'UPMC et ceux de J.M. Flaud et C. Camy-Peyret en DEA, « Laser et matière » à l'UPSUD. Les travaux de recherche effectués dans les laboratoires de l'organisme de recherche CNRS (Paris, Orsay, Dijon, Grenoble, Reims) en France, en particulier disponibles sous forme de thèses sur les études spectroscopiques de molécules de type toupie symétrique ou toupie sphérique dans le domaine IR ont également été consultés. Quant aux modèles théoriques spécifiques aux effets d'un environnement, ils ont été développés en recherche en particulier dans le groupe de physique moléculaire de Besançon (L. Galatry, D. Robert, J. Bonamy, L. Bonamy, C. Girardet, A. Lahklifi, etc.), pour analyser les observations effectuées sur les molécules soumises à la pression ou isolées dans des milieux en phase condensée en collaboration avec des chercheurs des laboratoires de la région parisienne (L. Abouaf, H. Dubost, B. Gauthier, J.P. Boissel, P.R. Dahoo, etc.).

Ces modèles permettent d'étudier des molécules dans différents milieux lorsqu'elles sont 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 Lahklifi-Dahoo a été explicité dans les volumes 1 et 2 et certains programmes pour le calcul numérique y sont décrits (principalement dans le volume 2). Ils permettent de calculer les spectres IR des molécules dans les nanocages.

Le chapitre 1 décrit les outils et méthodes principaux développés en théorie des groupes et en algèbre tensorielle pour leurs applications en spectroscopie IR. Les groupes de symétrie ponctuels finis et continus permettent classifier les niveaux d'énergie associés aux degrés de liberté électronique, vibrationnels et rotationnels par leurs symétries connectées à une représentation irréductible du groupe. L'échange de noyaux identiques dans une molécule où l'inversion par effet tunnel est observable par l'expérimentation est étudié dans le cadre du groupe de permutation-inversion.

Dans le chapitre 2, les méthodes de la théorie des groupes sont appliquées pour déterminer les groupes de symétrie des molécules toupies symétriques en faisant référence à la molécule NH_3 et aux molécules toupies sphériques en faisant référence à la molécule CH_4 . Les isotopologues (l'atome d'hydrogène H est remplacé par l'atome de deutérium D) de ces molécules sont également étudiées du point de vue de leurs appartenances à des groupes de symétrie. Les propriétés de symétries des molécules NH_3 et CH_4 et de leurs variétés isotopiques ont été présentées dans le chapitre et leurs groupes de symétrie géométrique déterminés. On montre que la perte d'un élément de symétrie modifie le groupe d'appartenance qui passe du plus symétrique au moins symétrique, ce qui a pour conséquence de modifier les spectres

IR observables. La théorie des groupes de permutation-inversion a également été utilisée pour déterminer les groupes CNPI correspondants.

Dans le chapitre 3, les méthodes de la théorie des groupes sont appliquées pour déterminer les fonctions engendrant les représentations irréductibles du groupe de symétrie des molécules toupie symétrique et toupie sphérique en faisant référence aux molécules NH_3 et CH_4 et de leurs isotopes pour les différents degrés de liberté, qu'ils soient de type électronique, vibrationnel, rotationnel et de spins électronique et nucléaire. Un hamiltonien approché est utilisé et permet d'exprimer la fonction d'onde totale comme un produit de fonctions d'ondes en négligeant l'interaction vibration-rotation. Les poids statistiques des niveaux ont été calculés avec la formule générique donnée par Landau et les phénomènes d'inversion décrits dans le cadre du groupe de symétrie moléculaire selon l'approche de Bunker et Jensen. Les différentes expressions permettant de calculer un profil de raie observable dans un spectre ainsi que la méthode permettant de déterminer les règles de sélection d'une façon générale seront rappelées compte tenu de la forme de la fonction d'onde totale décrivant la molécule dans l'approximation d'ordre zéro, c'est-à-dire en négligeant les couplages et ses propriétés de symétrie. L'objectif est d'identifier les types de symétrie des niveaux d'énergie de chaque type de degré de liberté et de déterminer les transitions autorisées qui correspondent aux règles de sélection que ce soit en spectroscopie d'absorption, d'émission ou de diffusion. Ces transitions constituent les marqueurs de la molécule lorsqu'elle interagit avec la lumière dans le cadre des études en spectroscopie d'absorption ou d'émission IR ou en spectroscopie Raman.

Dans le chapitre 4, le modèle théorique développé pour étudier les spectres IR qui résultent des transitions entre les niveaux d'énergie de vibration-rotation des molécules de type toupie symétrique est décrit en se référant à la molécule NH_3 . La résolution de l'équation aux valeurs propres de Schrödinger du système moléculaire qui dépend des degrés de liberté des noyaux et des électrons constituant la molécule n'a pas de solutions analytiques simples. Un hamiltonien approché est construit dans l'approximation de Born et Oppenheimer pour découpler le mouvement rapide des électrons de celui des noyaux. Pour chaque état électronique, l'hamiltonien des noyaux permet l'étude des mouvements de vibration-rotation de la molécule. Les différentes étapes de calcul des niveaux d'énergie de vibration-rotation sont explicitées dans le cadre des applications de la mécanique quantique appliquée aux molécules. On réalise le découplage du mouvement de translation des autres degrés de liberté en étudiant les mouvements de vibration-rotation dans un repère lié à la configuration d'équilibre de la molécule (repère mobile) et dont l'origine coïncide avec son centre de masse (conditions de Sayvetz-Eckart). La vibration est ensuite étudiée dans l'approximation de faibles amplitudes. Un découplage partiel est réalisé entre les mouvements de vibration et de rotation de la molécule. La méthode de contact de Van Vleck est

utilisée pour scinder l'hamiltonien en blocs afin d'étudier les spectres IR des molécules. Les transitions entre les niveaux d'énergie qui résultent de l'interaction entre le moment dipolaire permanent ou le moment dipolaire induit de la molécule et le rayonnement électromagnétique IR conduisent respectivement aux spectres d'absorption et/ou d'émission de la molécule ou aux spectres Raman de la molécule.

Dans le chapitre 5, le modèle théorique basé du groupe spectroscopique de Dijon est illustré dans le cadre de l'étude de la molécule de méthane CH_4 , toupie sphérique en phase gazeuse. Cette molécule n'est pas facile à étudier d'un point de vue théorique. L'approche de Dijon est celle qui nous semble la plus complète, bien que basée sur un formalisme mathématique pas facile à aborder. Il nécessite l'emploi des méthodes de la théorie des groupes en utilisant le formalisme tensoriel développé à Dijon. Dans le cas de toupies sphériques, il faudrait plus d'un chapitre pour aborder les différents modèles théoriques élaborés pour calculer les niveaux d'énergie et les transitions entre ces niveaux. Seules les grandes lignes du modèle dans le cadre de la spectroscopie du méthane en phase gazeuse sont données. À partir de ce modèle théorique, appliqué à l'ordre le plus bas dans le développement de l'hamiltonien de vibration-rotation, on peut étudier l'effet d'un environnement sur les caractéristiques spectroscopiques du méthane CH_4 lorsqu'elle est dans des milieux divers en s'appuyant sur les considérations de symétries développées dans les deux premiers chapitres. Son application est illustrée sur le moment dipolaire électrique pour les transitions en spectroscopie IR pour le méthane en phase gazeuse.