

Table des matières

Avant-propos	1
Préface	5
Pierre DROSSART	
Chapitre 1. Observer les spectres IR dans le spatial	7
1.1. Introduction	7
1.2. Spectroscopie par transformée de Fourier	14
1.2.1. Principe d'acquisition d'un spectre IR par interférométrie.	16
1.2.2. Conception et fonctionnement d'un interféromètre à grande différence de marche	18
1.2.3. Spectroscopie d'absorption en matrices par FTIR.	21
1.2.4. Spectroscopie laser en matrices par FIL et DR IR-IR.	28
1.3. Spectroscopie d'absorption laser en cavité résonante	35
1.3.1. Spectroscopie d'absorption intracavité laser ou <i>Intra Cavity Laser Absorption Spectroscopy (ICLAS)</i>	39
1.3.2. Spectroscopie d'absorption à cavité par temps de déclin ou <i>Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)</i>	42
1.3.3. Spectroscopie par peignes de fréquence ou <i>Frequency Comb Spectroscopy (FCS)</i>	48
1.4. Spectroscopie pour l'observation dans le spatial	52
1.4.1. Ellipsométrie spectroscopique pour le spatial	53
1.4.2. Spectroscopie embarquée sur sonde spatiale	68
1.4.3. Spectroscopie LIDAR pour observer le spatial.	72
1.5. Conclusion	76
1.6. Annexe : la distorsion instrumentale et le traitement des données.	76

Chapitre 2. Interactions entre une molécule et son environnement solide	83
2.1. Introduction	84
2.2. Système « molécule active-environnement solide »	86
2.2.1. Énergie d'interaction binaire	86
2.2.2. Contribution dispersion-répulsion	88
2.2.3. Contribution électrostatique	88
2.2.4. Contribution d'induction	90
2.3. Développement à deux centres du terme $\left(\frac{1}{ \vec{r}_{jk} } \right)$	91
2.4. Conclusion	94
2.5. Annexes	94
2.5.1. Moments multipolaires et polarisabilité dipolaire d'une molécule par rapport à son repère fixe $(G, \vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$	94
2.5.2. Éléments de matrice de rotation	95
2.5.2.1. Subroutine de calcul des éléments de matrice de rotation	95
2.5.3. Coefficients de Clebsch-Gordan	97
2.5.3.1. Subroutine de calcul des coefficients de Clebsch-Gordan	97
Chapitre 3. Nanocage de matrice de gaz rare	99
3.1. Introduction	99
3.2. Les gaz rares à l'état solide	100
3.3. Inclusion de la molécule et déformation du cristal dopé	103
3.3.1. Inclusion de la molécule	103
3.3.2. Déformation du cristal dopé	105
3.3.3. NH_3 en matrice d'argon	108
3.3.4. Renormalisation de l'hamiltonien du système	108
3.4. Mouvements de NH_3 piégée en matrice d'argon	110
3.4.1. Mode de vibration-inversion ν_2	110
3.4.2. Mouvement d'orientation	113
3.4.3. Mouvements de translation	119
3.4.4. Couplage « mouvement d'orientation-bain thermique »	120
3.5. Spectres infrarouges	121
3.5.1. Coefficient d'absorption infrarouge	121
3.5.2. Spectres barres	122
3.5.2.1. Infrarouge lointain – FIR (<i>Far infrared</i>)	123
3.5.2.2. Infrarouge proche – NIR (<i>Near infrared</i>)	124

3.5.3. Profil spectral	126
3.5.3.1. Infrarouge lointain	126
3.5.3.2. Infrarouge proche.	128
3.6. Annexes.	129
3.6.1. Modes normaux de vibrations d'un cristal de Bravais de symétrie cubique à faces centrées (cfc)	129
3.6.2. Ajustement de l'énergie potentielle de rotation peu perturbée sur la base des éléments de la matrice de rotation.	134
3.6.3. Coefficients de développement du couplage « orientation de la molécule-vibrations du réseau (phonons) »	135
3.6.3.1. Couplage à 1 phonon	135

Chapitre 4. Nanocages de clathrates hydrates 137

4.1. Introduction.	137
4.2. Modèle de substitution étendu.	138
4.3. Structures des clathrates	144
4.4. Inclusion d'une molécule CH ₄ ou NH ₃ dans une nanocage de clathrate.	145
4.4.1. Modèle d'inclusion	145
4.4.2. Énergie potentielle d'interaction – Configuration d'équilibre	147
4.5. Hamiltonien du système et séparation des mouvements.	151
4.6. Mouvement de translation	154
4.6.1. Cas de CH ₄ – Nanocages de la structure sI	155
4.6.1.1. CH ₄ -sI-petite cage	155
4.6.1.2. CH ₄ -sI-grande cage	156
4.6.2. Cas de NH ₃ – Nanocages de la structure sI	156
4.6.2.1. NH ₃ -sI-petite cage	156
4.6.2.2. NH ₃ -sI-grande cage	157
4.7. Mouvements de vibrations	157
4.7.1. Cas de CH ₄ – Nanocages de la structure sI	159
4.7.2. Cas de NH ₃ – Nanocages de la structure sI	159
4.7.2.1. Mouvement de vibration-inversion de NH ₃	160
4.8. Mouvement d'orientation	160
4.8.1. Cas de CH ₄ – Nanocages de la structure sI	161
4.8.2. Cas de NH ₃ – Nanocages de la structure sI	165
4.8.2.1. NH ₃ -sI-petite cage	165
4.8.2.2. NH ₃ -sI-grande cage	170
4.9. Spectres barres	173
4.9.1. Infrarouge lointain	173
4.9.2. Infrarouge proche	175

4.9.2.1. Cas de CH ₄ – Nanocages de la structure sI.	176
4.9.2.2. Cas de NH ₃ – Nanocages de la structure sI.	177
4.10. Annexes	178
4.10.1. Expressions des éléments de transitions orientationnelles dans l'approximation des librateurs harmoniques	178
4.10.2. Moment dipolaire en fonction des coordonnées normales sans dimension	181

Chapitre 5. Nanocage de fullerène 185

5.1. Introduction.	186
5.2. Molécule d'ammoniac piégée dans une nanocage de fullerène C ₆₀	187
5.2.1. Structure de la nanocage de fullerène C ₆₀	187
5.2.2. Inclusion de NH ₃ dans une nanocage de fullerène C ₆₀	188
5.2.3. Énergie potentielle d'interaction – Configuration d'équilibre	190
5.3. Surfaces d'énergie potentielle – Modèle inertiel	192
5.3.1. Mouvement d'orientation-translation	192
5.3.2. Mouvement de translation.	194
5.3.3. Mouvement de vibration-inversion-translation.	195
5.3.4. Lagrangien cinétique	196
5.4. Traitement quantique	198
5.4.1. Modes de vibrations – Déplacements des fréquences.	199
5.4.2. Mode de vibration-inversion	200
5.4.3. Mouvement d'orientation	202
5.5. Spectres barres	204
5.5.1. Infrarouge lointain et micro-ondes	204
5.5.2. Infrarouge proche	205
5.6. Annexes.	207
5.6.1. Programme en langage Fortran	207
5.6.2. Expressions des composantes du vecteur moment dipolaire et ses dérivées par rapport aux coordonnées normales de vibrations.	223

Chapitre 6. Adsorption sur un substrat de graphite 225

6.1. Introduction.	225
6.2. Système « molécule NH ₃ -substrat » – Énergie d'interaction	226
6.2.1. Description du système	226
6.2.2. Énergie d'interaction « molécule NH ₃ -substrat de graphite »	228
6.2.2.1. Contribution dispersion-répulsion	228
6.2.2.2. Contributions électrostatique et d'induction	229
6.3. Configuration d'équilibre et surfaces d'énergie potentielle.	230

6.4. Hamiltonien du système	233
6.4.1. Séparation des mouvements.	234
6.4.2. Hamiltoniens renormalisés	236
6.4.3. Mouvements de translation	236
6.4.4. Mouvements de vibrations.	237
6.4.4.1. Modes de vibrations ν_1 , ν_3 et ν_4 de la molécule NH_3	237
6.4.4.2. Mode de vibration-inversion ν_2 de la molécule NH_3	238
6.4.5. Mouvement d'orientation	242
6.4.6. Couplage « mouvement d'orientation-bain thermique »	246
6.5. Spectres infrarouges de la molécule NH_3 adsorbée sur le substrat de graphite	247
6.5.1. Infrarouge lointain	249
6.5.2. Infrarouge proche	252
6.5.2.1. Mode d'élongation symétrique ν_1	253
6.5.2.2. Modes de déformations antisymétriques ν_3 et ν_4	255
6.5.2.3. Mode de vibration-inversion ν_2	255
6.6. Conclusion	259
6.7. Annexes	259
6.7.1. Programme en langage Fortran	259
6.7.2. Expressions des termes de couplage « orientation de la molécule-phonons du bain thermique »	269
6.7.3. Expressions des composantes du vecteur moment dipolaire et ses dérivées par rapport aux coordonnées normales de vibrations.	269
 Bibliographie	 271
 Index	 301
 Sommaire de <i>Spectroscopie infrarouge de toupies symétriques et sphériques pour l'observation spatiale 1</i>.	 305