



HAL
open science

Spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique et astrophysique

Moustapha Ndao

► **To cite this version:**

Moustapha Ndao. Spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique et astrophysique. Ecologie, Environnement. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066388 . tel-01637276

HAL Id: tel-01637276

<https://theses.hal.science/tel-01637276>

Submitted on 17 Nov 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

SPÉCIALITÉ

SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PRÉSENTÉE PAR

Moustapha Ndao

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse : Spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique et astrophysique

Soutenue le 29 septembre 2016 devant le jury composé de

M.	Y. Benilan	Professeur, Université Paris Est Créteil	Examineur
M.	V. Boudon	Directeur de recherche CNRS, Université de Bourgogne	Rapporteur
M.	L. Coudert	Directeur de recherche CNRS, Université Paris Sud 11	Directeur de thèse
M.	F. Kwabia Tchana	Maître de conférence, Université Paris Diderot	Co-directeur de thèse
Mme	N. Lacombe	Professeur Emérite, Université Pierre et Marie Curie	Examinatrice
Mme	M. Rotger	Professeur, Université de Reims	Rapporteur

Remerciements

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse M. Laurent Coudert et à mon co-directeur de thèse M. Fridolin Kwabia Tchana pour m'avoir accordé leur confiance et pour m'avoir mis dans d'excellentes conditions de travail. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour l'aide et les encouragements qu'ils m'ont prodigués. Ils m'ont incité à participer à des congrès et des écoles d'été de spectroscopie où j'ai pu présenter mes travaux et tisser des relations qui pourront me servir au-delà de ma thèse. Pour cela, je leur prie d'accepter l'expression de ma plus profonde gratitude.

Les travaux de thèse présentés dans ce présent manuscrit ont été réalisés au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques. A cet effet, je tiens à remercier l'ancien directeur du laboratoire, Monsieur Gilles Bergametti, et l'actuel directeur, Monsieur Patrice Coll, pour m'avoir accueilli au sein de leur unité.

Cette thèse n'aurait pu s'effectuer sans le financement qui m'a été accordé par l'université Pierre et Marie Curie et par l'École Doctorale des Sciences de l'Environnement d'Ile-de-France. Je les en remercie tout particulièrement.

Je suis également très reconnaissant à Madame Agnès Perrin et Monsieur Laurent Manceron. Malgré leur emploi du temps très chargé, ils m'ont aidé tout au long de ma thèse et ont été toujours disponibles pour travailler avec moi. Je les remercie pour leur soutien, tant sur le plan scientifique qu'humain, et pour leurs conseils, qui me seront utiles bien après cette thèse. Merci également à Monsieur Yves Benilan pour avoir accepté d'être membre de mon comité de thèse.

Je remercie aussi pour leur gentillesse mes collègues doctorants, avec qui j'ai partagé le même bureau, Monsieur Jabri Atef, Madame Gwenaëlle Larcher et Monsieur Cong Tuang Le. Je remercie particulièrement ce dernier pour les longues discussions que nous avons eues.

Je dois beaucoup de reconnaissance à tous les membres de l'équipe Spectroscopie Atmosphère et plus particulièrement à Madame Pascale Chelin pour ses encouragements et sa bonne humeur et à Monsieur Jean-Marie Flaud pour son aide pour l'analyse des spectres du phosgène.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de rapporter et d'examiner ma thèse.

Enfin, je ne saurais terminer sans exprimer toute ma reconnaissance à mon oncle Latyr Ndao et à mon cousin Aliou Diop pour m'avoir permis de mener à bien mes projets d'études en France.

Table des matières

Introduction	11
1 Le Hamiltonien moléculaire	15
1.1 Hamiltonien de vibration-rotation	15
1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	15
1.1.2 Séparation de la translation et angles d'Euler	16
1.2 Hamiltonien d'une molécule non-rigide	17
1.3 Hamiltonien d'une molécule semi-rigide	20
1.3.1 Hamiltonien de Darling-Dennison	22
1.3.2 Développement du Hamiltonien de Darling-Dennison	25
1.4 Niveaux d'énergie vibrationnelle	26
1.5 Hamiltonien et niveaux d'énergie rotationnels	26
1.5.1 Moment et fonction d'onde rotationnel	26
1.5.2 Hamiltonien rotationnel	28
1.5.3 Energie rotationnelle	29
1.5.4 Hamiltonien rotationnel compte tenu de la distorsion	31
2 Spectre de vibration-rotation du phosgène	33
2.1 Niveaux d'énergie rovibrationnels	33
2.1.1 Groupe de symétrie	34
2.1.2 Niveaux d'énergie et spectre vibrationnels	35
2.1.3 Niveaux d'énergie rotationnels	40
2.2 Bandes vibrationnelles du phosgène	42
2.2.1 Règles de sélection rotationnelle	42
2.2.2 Fonction d'onde rovibrationnelle et poids statistiques	43
2.2.3 Intensité d'une raie rovibrationnelle	44
2.2.4 Méthode de moindres carrés	46
3 La torsion de CD₂HOH	49
3.1 Modélisation de la torsion	49
3.1.1 Angle de torsion et configuration de référence	50
3.1.2 Fonction énergie potentielle de torsion	51
3.2 Hamiltonien de rotation-torsion	52

3.2.1	Niveaux d'énergie torsionnelle	55
3.2.2	Hamiltonien effectif de torsion	59
3.2.3	Niveaux d'énergie de rotation-torsion	62
3.3	Propriétés de symétrie de CD ₂ HOH	62
3.4	Prise en compte de l'asymétrie	64
3.5	Spectre de rotation-torsion	65
3.5.1	Intensité des sous bandes torsionnelles	66
3.5.2	Hamiltoniens de rotation-torsion	67
4	Dispositifs expérimentaux	69
4.1	Spectroscopie par transformée de Fourier	69
4.1.1	L'interféromètre de Michelson	69
4.1.2	Limitations de l'interféromètre à transformée de Fourier	71
4.1.3	Avantages de la spectroscopie par transformée de Fourier	74
4.1.4	L'interféromètre à haute résolution Bruker 125HR	75
4.2	Détecteurs et séparatrices infrarouges	75
4.2.1	Les détecteurs	75
4.2.2	Séparatrices de rayonnement infrarouge	78
4.3	Sources de rayonnement infrarouge utilisées	79
4.3.1	La lampe à Globalar	79
4.3.2	Le rayonnement synchrotron	80
4.4	Cellule multi-passages refroidie	84
4.4.1	Dispositif optique	84
4.4.2	Refroidissement et régulation de la température	88
4.4.3	Lecture de la pression et vide dans la cellule	89
4.5	Programmes utilisés	93
5	Analyse du spectre de CD₂HOH	99
5.1	Analyse du spectre de torsion	99
5.1.1	Attribution du spectre de torsion	100
5.1.2	Analyse du spectre de torsion	101
5.2	Analyse du spectre de rotation-torsion	103
5.2.1	Sous bandes de torsion mettant en jeu e_0 , o_1 , et e_1	103
5.2.2	Les sous bandes torsionnelles avec $\nu'_t > 2$	106
6	Analyse du spectre du phosgène	113
6.1	Sources de production et concentration du phosgène dans l'atmosphère	113
6.2	Intérêts atmosphérique	114
6.3	Travaux présents et antérieurs	116
6.4	Détails expérimentaux	117
6.4.1	Synthèse chimique de la molécule	117
6.4.2	Enregistrement des spectres des bandes ν_3 et ν_6	117
6.5	Analyse de la bande ν_3 du phosgène	119

7 Conclusion et perspectives	127
7.1 Conclusion	127
7.2 Perspectives	128
Annexes	131
8.1 Publications en rapport avec cette thèse	131
8.1.1 Publications dans des revues avec comité de lecture	131
8.1.2 Communications orales	131
8.1.3 Communications par affiches	132
Bibliographie	136

Liste des tableaux

1.1	Association des axes xyz et abc	28
1.2	Effets de $C_x(\pi)$, $C_y(\pi)$ et $C_z(\pi)$	32
2.1	Table de caractère du groupe $C_{2v}(M)$	35
2.2	Table de caractère du groupe $C_s(M)$	36
2.3	Γ_v pour la variété symétrique du phosgène	39
2.4	Symétrie des fonctions d'onde rotationnelles E^+ , E^- , O^+ et O^-	41
2.5	Type de symétrie des niveaux rotationnels	41
3.1	Constantes mises en jeu à l'Eq. (3.1)	51
3.2	Composantes du tenseur d'inertie généralisé	53
3.3	Valeur des paramètres impliqués dans l'expression de $\mathbf{I}(\alpha)$	54
3.4	Expression numérique des termes impliqués des Eqs. (3.6)–(3.8)	55
3.5	Parité des fonctions d'onde torsionnelles pour $k = 0$	59
3.6	Table de caractères du groupe $C_s(M)$	63
3.7	Le paramètre d'asymétrie $S(K, v_t)$ pour $K = 1$ et $0 \leq v_t \leq 5$	65
5.1	Résultats de l'analyse du spectre de torsion	104
5.2	Paramètres déterminés lors de l'analyse du spectre de torsion	105
5.3	Sous bandes torsionnelles à l'intérieur de e_0 , o_1 et e_1	107
5.4	Coefficients du développement des Eqs. (3.30) et (3.31)	108
5.5	Sous bandes torsionnelles avec $v'_t > 2$	111
6.1	Transitions attribuées pour la bande ν_3 de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et de $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$	122
6.2	Paramètres spectroscopiques pour la bande ν_3 de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et de $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$	123

Liste des figures

1.1	Energie rotationnelle en fonction de κ	30
2.1	Configurations de référence de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$	34
2.2	Les six modes normaux de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$	37
2.3	Les six modes normaux de $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$	38
3.1	Trois configurations de CD_2HOH	50
3.2	Fonctions énergie potentielle de CH_3OH , CH_2DOH et CD_2HOH	52
3.3	Variations de l'énergie torsionnelle	57
3.4	Variations de l'énergie torsionnelle	58
3.5	Variations des fonctions d'onde torsionnelles pour $k = 0$	60
3.6	Variations des fonctions d'onde torsionnelles pour $k = 7$	61
3.7	Portion du spectre de torsion de CD_2HOH	66
3.8	Sous bandes de torsion de CD_2HOH	67
4.1	Interféromètre de Michelson	70
4.2	Interféromètre Bruker 125HR	76
4.3	Détecteurs utilisés dans l'interféromètre Bruker 125HR	77
4.4	Efficacité des séparatrices	78
4.5	Représentation schématique des éléments du synchrotron SOLEIL	81
4.6	Distribution spatiale des photons à la sortie de la ligne AILE	82
4.7	Comparaison spectres Global et rayonnement synchrotron	83
4.8	Miroirs de la cellule multi-passages refroidie	85
4.9	Cellule multi-passages en configuration de White	86
4.10	Cellule multi-passages en configuration de Chernin	87
4.11	Les quatre compartiments de la cellule multi-passages	88
4.12	Vue intérieure de la cellule multi-passages	90
4.13	Une des sources d'erreur sur la mesure de la pression	91
4.14	Ecarts jauges cryogénique et extérieur	92
4.15	Vue extérieure de la cellule après fermeture de la bride CF400	93
4.16	Organigramme des programmes utilisés pour l'analyse des spectres	97
5.1	Une petite portion du spectre infrarouge lointain de CD_2HOH	100
5.2	Deux sous bandes torsionnelle enregistrée dans le domaine microonde	102

6.1	Vue d'ensemble de la bande ν_6 du phosgène	118
6.2	Vue d'ensemble de la bande ν_3 du phosgène	120
6.3	Une portion de la branche R de la bande ν_3 vers 320 cm^{-1}	124
6.4	Une portion de la branche R de la bande ν_3 vers 307 cm^{-1}	125

Introduction

Objectif scientifique

La spectroscopie moléculaire haute résolution est aujourd'hui un outil incontournable pour l'étude des atmosphères planétaires et du milieu interstellaire. En effet, une parfaite connaissance de ces milieux repose sur l'étude de données, en général des spectres moléculaires, que nous fournissent, ou qui nous ont déjà été fournies, par des satellites d'observation terrestre comme IASI ou GOME-2, des radiotélescopes embarqués comme Herschel ou des plates-formes d'observation basées sur terre telle que ALMA. Une étude préalable en laboratoire de molécules susceptibles d'être détectées par ces observations, ou déjà détectées mais dont la modélisation n'est par encore satisfaisante, est incontournable. Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans cette logique. Nous nous sommes intéressés à deux molécules, une molécule d'intérêt astrophysique, le méthanol doublement deutéré CD_2HOH , et une molécule d'intérêt atmosphérique, le phosgène Cl_2CO .

Du point de vue astrophysique, les molécules deutérées sont très importantes, car elles permettent de mesurer le rapport $[\text{D}]/[\text{H}]$ dans le milieu interstellaire. L'analyse du spectre haute résolution de la variété isotopique doublement deutérée du méthanol CD_2HOH a pour objectif de fournir des données supplémentaires pour l'évaluation de ce rapport. Même si cette molécule a été détectée dans le milieu interstellaire il y a plus de dix ans, les données haute résolution disponibles sont très parcellaires et il n'existe aucune analyse théorique globale de son spectre microonde et à plus forte raison de base de données spectroscopique à usage astrophysique. En ayant pour objectif la compilation d'une telle base, nous nous sommes intéressés aux spectres haute résolution de cette molécule dans les domaines infrarouge, térahertz et submillimétrique. Une analyse de ces derniers n'est possible qu'en prenant en compte les effets du mouvement de grande amplitude de rotation interne, ou torsion, présentée par cette molécule et affectant profondément ses niveaux d'énergie.

Les résultats obtenus dans cette thèse pour la molécule de phosgène Cl_2CO seront im-

portants pour l'analyse des données enregistrées grâce aux satellites d'observation terrestres et aux expériences de ballons stratosphériques. Plus précisément, ils devraient permettre une amélioration de la restitution des profils de concentration, non seulement de cette molécule mais aussi de la molécule de Fréon-11, qui joue un rôle important dans le cycle de l'ozone.

Le phosgène est une molécule lourde avec des vibrations de très basse énergie. Plus précisément elle compte quatre modes vibrationnels dans l'infrarouge lointain, en dessous de 600 cm^{-1} . Ce sont ν_2 , ν_3 , ν_4 et ν_6 , dont le plus bas ν_3 est vers 285 cm^{-1} . Ils sont responsables de bandes chaudes qui n'ont jamais été observées à haute résolution et qui sont d'une grande importance pour la modélisation complète des régions où le phosgène est détecté et modélisé : la région $800\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ de la bande ν_1 et la région $1800\text{--}1860\text{ cm}^{-1}$ de la bande ν_5 . Afin d'étudier les quatre bandes vibrationnelles correspondantes nous avons utilisé des spectres enregistrés dans la région $200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ grâce au rayonnement synchrotron de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Dans cette thèse, nous avons enregistré dans cette région et sous haute résolution les bandes ν_2 , ν_3 , ν_4 et ν_6 du phosgène et procédé à la première analyse en position de celle correspondant au mode vibrationnel de plus basse énergie, la bande ν_3 . Ce travail permettra à long terme l'analyse des premières bandes chaudes $\nu_5 + \nu_3 - \nu_3$ et $\nu_5 + \nu_6 - \nu_6$ situées dans la région $11.8\text{ }\mu\text{m}$. L'absence de prise en compte de ces bandes chaudes conduit à une erreur systématique d'environ 20% lors de l'exploitation de spectres atmosphériques.

Une des bandes de forte absorption infrarouges du phosgène, la bande ν_5 , se produit dans la même région spectrale que celle à $11,8\text{ }\mu\text{m}$ du Fréon-11. Cette superposition accidentelle conduit à une surestimation de la concentration de ce dernier composé et montre la nécessité d'une étude spectroscopique approfondie du phosgène.

Présentation du manuscrit

Le présent mémoire comprend sept chapitres.

- Les chapitres 1, 2 et 3 posent les bases théoriques nécessaires à la compréhension des spectres de vibration-rotation du phosgène et de torsion du méthanol doublement deutéré. On s'intéresse à deux variétés isotopiques du phosgène : la variété normale $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et la variété isotopique $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$. Ce sont deux molécules asymétriques non linéaires dont les niveaux d'énergie sont bien décrits par l'approximation semi-rigide. La variété partiellement deutérée du méthanol CD_2HOH est une molécule non-rigide présentant un mouvement de grande amplitude de rotation interne (ou torsion)

du groupe méthyle partiellement deutéré CD_2H par rapport au groupe hydroxyle OH . Celui-ci donne lieu à des niveaux d'énergie très différents de ceux d'une molécule rigide.

- Le chapitre 4 est essentiellement expérimental et est consacré à la description de la spectroscopie par transformée de Fourier et sa mise en œuvre avec le spectromètre Bruker IFS 125HR utilisé pour l'enregistrement des spectres infrarouges étudiés dans cette thèse. Nous nous sommes focalisés sur les différents types de détecteurs, séparatrices et sources infrarouges utilisés ainsi que sur la cellule cryogénique LISA-SOLEIL que nous avons utilisée pour l'enregistrement de la majeure partie des spectres. Nous terminons la présentation de ce chapitre par un paragraphe qui présente une description des programmes d'analyse utilisés pour traiter les spectres du phosgène. Ces programmes résolvent le problème de la vibration-rotation moléculaire et permettent de remonter aux constantes spectroscopiques des états excités.
- L'analyse du spectre de CD_2HOH est présentée au chapitre 5. Pour cette analyse nous avons eu à notre disposition des données microondes enregistrées au laboratoire PhLAM à Lille, dans les domaines submillimétrique et térahertz, et un spectre infrarouge lointain enregistré en utilisant le dispositif expérimental décrit au chapitre 4. Deux analyses bien distinctes sont donc présentées. Il y a d'abord une analyse du spectre de torsion puis une analyse du spectre de rotation-torsion.
- L'analyse spectroscopique concernant les positions et intensités relatives des raies dans le domaine infrarouge lointain de la molécule du phosgène Cl_2CO est présentée au chapitre 6. Il s'agit de la toute première étude à haute résolution du spectre de vibration-rotation de la bande ν_3 .
- Enfin, le dernier chapitre développe les conclusions générales et perspectives correspondant à ce travail.

Chapitre 1

Le Hamiltonien moléculaire

Dans le cadre de l'approximation non relativiste, les niveaux d'énergie moléculaire s'obtiennent par la résolution de l'équation aux valeurs propres du Hamiltonien décrivant le mouvement des noyaux et des électrons. Il existe plusieurs approximations qui permettent de simplifier ce problème et notamment, dans le cas des molécules à couche fermée considérées dans cette thèse, qui permettent de s'affranchir du mouvement des électrons. Ces approximations, décrites brièvement ci-dessous, vont permettre d'obtenir le Hamiltonien moléculaire. Ce résultat sera appliqué à la dérivation du Hamiltonien simplifié d'une molécule non-rigide dans lequel on ne prend en compte que les degrés de liberté correspondant à un mouvement de grande amplitude et à la rotation globale.

1.1 Hamiltonien de vibration-rotation

Afin d'obtenir le Hamiltonien de vibration-rotation, on fait appel à l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. On choisit ensuite le repère dans lequel on écrit le Hamiltonien de la molécule de façon à séparer l'énergie de translation globale des termes associés à la rotation et à la vibration.

1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [1, 2] consiste à écrire la fonction d'onde totale de la molécule sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire. En raison de la petitesse de la masse de l'électron par rapport à celle du noyau, on

peut négliger le gradient de la fonction d'onde électronique dans l'espace des coordonnées nucléaires. Ceci permet de découpler l'équation de Schrödinger en deux équations : une pour les électrons l'autre pour les noyaux. On suppose résolue la première équation, celle décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. C'est à dire que l'on suppose connues les valeurs propres du Hamiltonien électronique :

$$H_e = \sum_j \frac{\mathbf{P}_j^2}{2m_e} + U(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \quad (1.1)$$

où m_e représente la masse de l'électron, les indices i et j correspondent respectivement aux noyaux et aux électrons ; $U(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ est l'énergie potentielle Coulombienne contenant le potentiel de répulsion des noyaux, celui de répulsion des électrons et celui d'attraction noyaux électrons ; les quantités \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_j sont respectivement les vecteurs position des noyaux et des électrons dans le repère fixe $OXYZ$, lié au laboratoire, et la quantité \mathbf{P}_j est le moment cinétique de l'électron j . Le Hamiltonien de l'Eq. (1.1) a des états propres $\Psi_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ et des valeurs propres $E_e(\mathbf{R}_i)$ qui dépendent de façon paramétrique des coordonnées nucléaires :

$$H_e \Psi_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = E_e(\mathbf{R}_i) \Psi_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \quad (1.2)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de décrire le mouvement de vibration et de rotation de la molécule par un Hamiltonien dit de vibration-rotation, H_{vr} , dont l'énergie potentielle $V(\mathbf{R}_i)$ est la valeur propre du Hamiltonien électronique $E_e(\mathbf{R}_i)$. Le Hamiltonien du mouvement des noyaux prend la forme suivante :

$$H_{vr} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{R}_i) \quad (1.3)$$

où N est le nombre de noyaux, m_i est la masse du noyau i et \mathbf{P}_i est son moment cinétique.

1.1.2 Séparation de la translation et angles d'Euler

Afin de séparer la contribution à l'énergie cinétique provenant du mouvement de translation globale de la molécule de celle provenant de la vibration et de la rotation, on choisit un repère mobile $O'xyz$, lié à la molécule, dont l'origine coïncide avec le centre de masse de la molécule et dont l'orientation par rapport aux axes XYZ du laboratoire est donnée par les angles d'Euler χ , θ et ϕ . L'équation permettant de relier les coordonnées \mathbf{R}_i dans le

repère lié au laboratoire $OXYZ$ à celles \mathbf{r}_i dans le repère lié à la molécule est la suivante :

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \mathbf{r}_i \quad (1.4)$$

où $\mathbf{R}_{O'}$ représente les coordonnées du centre de masse de la molécule dans le repère $OXYZ$ et S^{-1} est une matrice unitaire 3×3 dont l'expression en fonction des angles d'Euler est la suivante :

$$S^{-1}(\chi, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} +c\chi c\theta c\phi - s\chi s\phi & -s\chi c\theta c\phi - c\chi s\phi & +s\theta c\phi \\ +c\chi c\theta s\phi + s\chi c\phi & -s\chi c\theta s\phi + c\chi c\phi & +s\theta s\phi \\ -c\chi s\theta & +s\chi s\theta & +c\theta \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

où $c\chi = \cos \chi$ et $s\chi = \sin \chi$, etc. Dans le cas d'une molécule isolée, l'énergie potentielle ne dépend ni de $\mathbf{R}_{O'}$ ni des trois angles d'Euler mais seulement des coordonnées \mathbf{r}_i . On l'écrira désormais $V(\mathbf{r}_i)$.

1.2 Hamiltonien d'une molécule non-rigide

Une molécule non-rigide est une molécule dont certains atomes effectuent des mouvements dont l'amplitude n'est pas petite par rapport aux distances interatomiques. On dit qu'elle présente un ou des mouvements de grande amplitude. Dans le cas bien connu de la molécule d'ammoniac, il s'agit de l'inversion. Dans le cas de la molécule de méthanol, on a affaire à de la rotation interne ou torsion. Les molécules non-rigides ne peuvent pas être traitées théoriquement en utilisant l'approximation harmonique [3], car la fonction énergie potentielle associée au mouvement de grande amplitude ne peut être reproduite par un développement polynômial. On est amené à utiliser d'autres approches pour calculer leurs niveaux d'énergie.

Dans ce paragraphe notre propos est d'obtenir le Hamiltonien d'une molécule non-rigide ne présentant comme degré de liberté interne que celui correspondant à un seul mouvement de grande amplitude. Il sera décrit par la coordonnée q .

Hougen *et al.* [4] ont développé une approche théorique pour les molécules triatomiques non-rigides dans laquelle le mouvement de grande amplitude est séparé de la partie vibrationnelle du Hamiltonien en faisant appel à une configuration mobile, dite de référence. A l'instar de ces auteurs [4], on définit une configuration de référence à l'aide des vecteurs $\mathbf{a}_i(q)$, avec $1 \leq i \leq N$, qui représentent le mouvement des noyaux au cours du mouvement

de grande amplitude dans le repère lié à la molécule. Les coordonnées des atomes dans le repère lié au laboratoire sont alors données par une équation qui s'obtient à partir de l'Eq. (1.4) et qui prend la forme :

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \mathbf{a}_i(q) \quad (1.6)$$

Afin de déterminer le Lagrangien de la molécule on doit tout d'abord calculer l'énergie cinétique [5] dans le repère lié au laboratoire :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 \quad (1.7)$$

où $\dot{\mathbf{R}}_i$ est la vitesse de l'atome i dans le repère du laboratoire. Sa détermination se fait en partant de l'Eq. (1.6) et nécessite le calcul de la dérivée par rapport au temps de $S^{-1}(\chi, \theta, \phi)$. On peut montrer que celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} S^{-1}(\chi, \theta, \phi)_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} S^{-1}(\chi, \theta, \phi)_{\alpha\gamma} \varepsilon_{\gamma\delta\beta} \omega_\delta \quad (1.8)$$

où $\alpha = X, Y, Z$ correspond aux coordonnées dans le repère du laboratoire ; $\beta, \gamma, \delta = x, y, z$ correspondent aux coordonnées dans le repère mobile ; $\varepsilon_{\gamma\delta\beta}$ est le tenseur unité antisymétrique d'ordre 3 et $\boldsymbol{\omega}$ est le vecteur vitesse angulaire de rotation. Ses coordonnées dans le repère lié à la molécule s'expriment [3] en fonction des dérivées des angles d'Euler par rapport au temps :

$$\begin{cases} \omega_x = s\chi\dot{\theta} - s\theta c\chi\dot{\phi} \\ \omega_y = c\chi\dot{\theta} + s\theta s\chi\dot{\phi} \\ \omega_z = c\theta\dot{\phi} + \dot{\chi} \end{cases} \quad (1.9)$$

Compte tenu du fait que

$$\dot{\mathbf{a}}_i(q) = \dot{q} \frac{\partial \mathbf{a}_i(q)}{\partial q} \quad (1.10)$$

on déduit de l'Eq. (1.8) que la vitesse de l'atome i dans le repère lié au laboratoire est donnée par :

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \dot{\mathbf{R}}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \left[\boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{a}_i(q) + \dot{q} \frac{\partial \mathbf{a}_i(q)}{\partial q} \right] \quad (1.11)$$

Cette équation montre que la vitesse s'exprime en fonction de $\dot{\mathbf{R}}_{O'}$, du vecteur vitesse angulaire de rotation $\boldsymbol{\omega}$ et de \dot{q} . Comme souligné plus haut, le premier terme de cette

équation ne sera pas pris en compte, car il correspond à la vitesse de translation globale de la molécule. L'énergie cinétique correspondant à la rotation globale de la molécule et au mouvement de grande amplitude va donc s'exprimer à l'aide de $\boldsymbol{\omega}$ et de \dot{q} seulement. En accord avec Wilson *et al.* [3] et le livre de Bunker [6], on l'exprime à l'aide du tenseur d'inertie généralisé $\mathbf{I}(q)$, un tenseur symétrique 4×4 , de la façon suivante :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma} \omega_{\beta} I(q)_{\beta, \gamma} \omega_{\gamma} \quad (1.12)$$

où β et γ représentent x, y, z et q , et $I(q)_{\beta, \gamma}$ sont les composantes du tenseur d'inertie généralisé. Les composantes $I(q)_{\beta, \gamma}$, avec $\beta, \gamma = x, y, z$, sont les composantes du tenseur d'inertie habituel de la molécule. Les trois composantes $I(q)_{x, q}$, $I(q)_{y, q}$ et $I(q)_{z, q}$ sont reliées à $\mathbf{L}(q)$, le moment angulaire généré par le mouvement de grande amplitude dans le repère lié à la molécule. On a en effet :

$$\mathbf{L}(q) = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{a}_i(q) \wedge \dot{\mathbf{a}}_i(q) = \dot{q} [I(q)_{x, q} \mathbf{i}_x + I(q)_{y, q} \mathbf{i}_y + I(q)_{z, q} \mathbf{i}_z] \quad (1.13)$$

où \mathbf{i}_x , \mathbf{i}_y et \mathbf{i}_z sont les vecteurs unitaires le long des axes xyz du repère mobile. Enfin la composante diagonale $I(q)_{q, q}$ du tenseur d'inertie généralisé s'écrit :

$$I(q)_{q, q} = \sum_{i=1}^N m_i \left[\frac{\partial \mathbf{a}_i(q)}{\partial q} \right]^2 \quad (1.14)$$

L'équation (1.12) permet d'obtenir le Lagrangien [5] par :

$$L = T - V(q) = \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma} \omega_{\beta} I(q)_{\beta, \gamma} \omega_{\gamma} - V(q) \quad (1.15)$$

où $V(q)$ représente l'énergie potentielle de la molécule associée au mouvement de grande amplitude. A partir de cette équation, on peut obtenir la fonction de Hamilton ou le Hamiltonien [7] de la molécule. Celui-ci s'exprime à l'aide des moments conjugués. Le Hamiltonien classique prend la forme suivante :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma} J_{\beta} \mu(q)_{\beta, \gamma} J_{\gamma} + V(q) \quad (1.16)$$

où β et γ représentent x, y, z et q , et $\boldsymbol{\mu}(q)$ est un tenseur 4×4 symétrique égale à l'inverse du tenseur d'inertie généralisé $\mathbf{I}(q)$. Dans cette équation, J_x , J_y et J_z sont les moments

conjugués correspondant aux composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère mobile lié à la molécule et J_q est le moment conjugué à la coordonnée q .

Le passage du Hamiltonien classique de l'Eq. (1.16) au Hamiltonien quantique s'effectue en utilisant la formule de Podolsky [8] ou les Eqs. (7-24) et (7-25) du livre de Bunker [6]. Le Hamiltonien quantique s'écrit :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma} |\boldsymbol{\mu}|^{\frac{1}{4}} J_{\beta} |\boldsymbol{\mu}|^{-\frac{1}{2}} \mu(q)_{\beta,\gamma} J_{\gamma} |\boldsymbol{\mu}|^{\frac{1}{4}} + V(q) \quad (1.17)$$

où $|\boldsymbol{\mu}|$ est le déterminant de $\boldsymbol{\mu}(q)$. Dans cette équation les moments conjugués sont des opérateurs agissant sur la fonction d'onde [3]. Le moment conjugué à la coordonnée q est :

$$J_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \quad (1.18)$$

où \hbar est la constante de Planck h divisée par 2π . Tandis que les moments conjugués J_x , J_y et J_z sont des opérateurs quantiques correspondant aux composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère mobile qui seront décrits au paragraphe 1.5. L'utilisation du Hamiltonien donné à l'Eq. (1.17) nécessite [3] l'emploi de l'élément de volume $\sin \theta d\theta d\phi d\chi dq$ lors du calcul d'intégrale mettant en jeu des fonctions d'ondes.

Dans la suite de cette thèse, les énergies seront exprimées en cm^{-1} , les distances en ångström et les masses en unité de masse atomique. Nous n'utiliserons de plus que des coordonnées q de type angulaire et des moments conjugués sans dimension. C'est à dire que nous réécrivons le moment conjugué de l'Eq. (1.18) simplement $-i\partial/\partial q$. Dans ces conditions, il convient de transformer le Hamiltonien de l'Eq. (1.17) en multipliant chaque composante de $\boldsymbol{\mu}$ par un facteur égale à $5.055 \times 10^5/29979.2458$ et d'enlever le facteur $\frac{1}{2}$.

1.3 Hamiltonien d'une molécule semi-rigide

Dans le cas d'une molécule semi-rigide, les atomes effectuent des déplacements dont l'amplitude demeure petite par rapport aux distances interatomiques. Comme au paragraphe 1.2 on fait appelle à une configuration de référence mais celle-ci est rigide et correspond à la configuration des atomes minimisant la fonction énergie potentielle de l'Eq. (1.3). L'Équation (1.4) devient alors :

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot (\mathbf{r}_i^e + \Delta \mathbf{r}_i) \quad (1.19)$$

où \mathbf{r}_i^e représente le vecteur position, constant, de l'atome i de la configuration de référence dans le repère lié à la molécule et $\Delta\mathbf{r}_i$ représente les petits déplacements de cet atome autour de la configuration de référence, également dans le repère lié à la molécule. En accord avec le paragraphe 1.1.2, on impose aux vecteurs position \mathbf{r}_i^e de satisfaire à l'équation :

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i^e = \mathbf{0} \quad (1.20)$$

qui traduit le fait que le centre de masse de la configuration de référence coïncide avec l'origine O' du repère lié à la molécule. On impose aux petits déplacements de satisfaire aux équations suivantes dites conditions d'Eckart [9] :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N m_i \Delta\mathbf{r}_i &= \mathbf{0} \\ \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i^e \wedge \Delta\mathbf{r}_i &= \mathbf{0} \end{aligned} \quad (1.21)$$

Le première de ces équations garantit, compte tenu de l'Eq. (1.20), que le centre de masse de la molécule coïncide à tout moment avec l'origine O' du repère lié à la molécule ; la deuxième de ces équations impose aux petits déplacements de ne pas reproduire une rotation globale de la molécule, déjà paramétrisée par les angles d'Euler. Dans le cadre de l'approximation semi-rigide, la fonction énergie multidimensionnel du Hamiltonien de vibration-rotation de l'Eq. (1.3) se développe de la façon suivante :

$$V(R_i) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\beta,\gamma} V_{ij}^{\beta,\gamma} \Delta r_{\beta i} \Delta r_{\gamma j} + \dots \quad (1.22)$$

où V_0 est une constante, $\beta, \gamma = x, y, z$ correspondent aux coordonnées dans le repère mobile et $V_{ij}^{\beta,\gamma}$ sont les coefficients du développement du potentiel :

$$V_{ij}^{\beta,\gamma} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Delta r_{\beta i} \partial \Delta r_{\gamma j}} \right)_0 \quad (1.23)$$

satisfaisant à $V_{ij}^{\beta,\gamma} = V_{ji}^{\gamma,\beta}$. Les modes vibrationnels de la molécules, appelés mode normaux [3], sont décrits par $3N - 6$ coordonnées Q_k qui diagonalisent la partie quadratique

du développement de la fonction énergie potentielle.¹ Avec les coordonnées normales Q_k , le développement de l'Eq. (1.22) devient :

$$V(\mathbf{Q}) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 + \sum_{k,l,m=1}^{3N-6} K_{klm} Q_k Q_l Q_m + \dots \quad (1.24)$$

où \mathbf{Q} représente les $3N - 6$ coordonnées normales et λ_k et K_{klm} sont des constantes. L'obtention des modes normaux se fait en résolvant le problème GF explicité dans le livre de Wilson, Decius et Cross [3]. Sa solution nécessite la fonction énergie potentielle, développée au second ordre, comme à l'Eq. (1.22), et conduit aux constantes λ_k . Comme dans le livre de Wilson, Decius et Cross [3], on exprime les coordonnées normales en fonction des petits déplacements à l'aide de la relation :

$$\sqrt{m_i} \Delta r_{\beta i} = \sum_{k=1}^{3N-6} l_{ik}^{\beta} Q_k \quad (1.25)$$

où $\beta = x, y, z$ correspond aux coordonnées dans le repère mobile et l_{ik}^{β} sont des coefficients. On pourra remarquer qu'en raison des conditions d'Eckart, données aux Eqs. (1.21), le nombre de degrés de liberté représenté par $\Delta \mathbf{r}_i$ est égal au nombre de coordonnées normales. Grâce à l'approche des modes normaux [3], on peut obtenir directement l'énergie classique vibrationnelle E_{vib} par :

$$E_{\text{vib}} = \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{1}{2} (\dot{Q}_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \quad (1.26)$$

où \dot{Q}_k est la dérivée de Q_k par rapport au temps. Cette équation indique que la vibration moléculaire classique est représentée par $3N - 6$ oscillateurs harmoniques de pulsation propre $\sqrt{\lambda_k}$. Dans la suite on sera amené à utiliser ω_k qui est cette pulsation en nombre d'onde :

$$\omega_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi c} \quad (1.27)$$

où c est la vitesse de la lumière.

1.3.1 Hamiltonien de Darling-Dennison

Dans le cadre de l'approximation semi-rigide, le Hamiltonien de vibration-rotation à utiliser est le Hamiltonien de Darling-Dennison. Initialement introduit par Darling et Den-

1. Ce résultats n'est valable que pour une molécule avec une configuration de référence non-linéaire. Dans le cas d'une configuration linéaire, le nombre de modes normaux est de $3N - 5$.

nison [10], cet Hamiltonien a été ensuite simplifié par Watson [11]. Cette forme simplifiée est la suivante :

$$H_{DD} = \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma} (J_\beta - \pi_\beta) \mu(\mathbf{Q})_{\beta, \gamma} (J_\gamma - \pi_\gamma) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + V(\mathbf{Q}) + U(\mathbf{Q}) \quad (1.28)$$

où $\beta, \gamma = x, y, z$ correspondent aux coordonnées dans le repère mobile, J_β est une des composantes du moment angulaire rotationnel dans ce repère, $\mu(\mathbf{Q})_{\beta, \gamma}$ représente les composantes de l'inverse du tenseur d'inertie effectif dépendant des coordonnées normales, π_β est une des composantes d'un moment angulaire vibrationnel, P_k est le moment conjugué à la coordonnée normale Q_k , $V(\mathbf{Q})$ est la fonction énergie potentielle de l'Eq. (1.24) et $U(\mathbf{Q})$ est un terme de type énergie potentielle. Les quantités impliquées dans le Hamiltonien de Darling-Dennison sont explicité ci-dessous à l'aide d'équations où les lettres grecs β, γ, δ et η correspondent aux coordonnées x, y, z dans le repère mobile.

Le moment angulaire vibrationnel à l'Eq. (1.28) s'écrit à l'aide des coordonnées normales et de leurs moments conjugués par :

$$\pi_\beta = \sum_{k, l=1}^{3N-6} \zeta_{kl}^\beta Q_k P_l \quad (1.29)$$

où ζ_{kl}^β est un coefficient de couplage de Coriolis s'exprimant à l'aide des coefficients l_{ik}^β de l'Eq. (1.25) par :

$$\zeta_{kl}^\beta = \sum_{\gamma, \delta} e_{\beta\gamma\delta} \sum_{i=1}^N l_{ik}^\gamma l_{il}^\delta \quad (1.30)$$

où $e_{\beta\gamma\delta}$ est défini à l'Eq. (1.8). Le tenseur d'inertie effectif, noté $\mathbf{I}(\mathbf{Q})$, impliqué dans l'Eq. (1.28) s'obtient à partir du tenseur d'inertie $\mathbf{I}(\mathbf{Q})$ que l'on développe selon les coordonnées normales :

$$I(\mathbf{Q})_{\beta, \gamma} = I_{\beta, \gamma}^0 + \sum_{k=1}^{3N-6} a_k^{\beta, \gamma} Q_k \quad (1.31)$$

où $I_{\beta, \gamma}^0$ sont les composantes, constantes, du tenseur d'inertie de la configuration de référence et $a_k^{\beta, \gamma}$ sont les coefficients d'interaction qui s'écrivent :

$$a_k^{\beta, \gamma} = \left(\frac{\partial I(\mathbf{Q})_{\beta, \gamma}}{\partial Q_k} \right)_0 = \sum_{\delta, \epsilon, \eta} e_{\beta, \delta, \eta} e_{\gamma, \epsilon, \eta} \sum_{i=1}^N (r_{\delta i}^e l_{ik}^\epsilon + r_{\epsilon i}^e l_{ik}^\delta) \quad (1.32)$$

Le tenseur d'inertie effectif s'exprime à l'aide du tenseur d'inertie et des coefficients de

couplage de Coriolis par :

$$I'(\mathbf{Q})_{\beta,\gamma} = I(\mathbf{Q})_{\beta,\gamma} - \sum_{k,l,m=1}^{3N-6} \zeta_{km}^{\beta} \zeta_{ml}^{\gamma} Q_k Q_l \quad (1.33)$$

Compte tenu des Eqs. (1.32) et (1.33), le tenseur d'inertie effectif se développe de la façon suivante en fonction des coordonnées normales :

$$I'(\mathbf{Q})_{\beta,\gamma} = I_{\beta,\gamma}^0 + \sum_{k=1}^{3N-6} a_k^{\beta,\gamma} Q_k + \sum_{k,l=1}^{3N-6} A_{kl}^{\beta,\gamma} \quad (1.34)$$

avec

$$A_{kl}^{\beta,\gamma} = \frac{1}{4} \sum_{\delta,\epsilon} a_k^{\beta,\delta} I_{\delta,\epsilon}^0 a_l^{\epsilon,\gamma} \quad (1.35)$$

Les composantes $\mu(\mathbf{Q})_{\beta,\gamma}$ de l'Eq. (1.28) s'expriment à l'aide de celle du tenseur d'inertie effectif par :

$$\mu(\mathbf{Q})_{\beta,\gamma} = [\mathbf{I}'(\mathbf{Q})^{-1}]_{\beta,\gamma} \quad (1.36)$$

Le tenseur $\mu(\mathbf{Q})$ se développe également selon les coordonnées normales. Les termes d'ordre zero de ce développement implique l'inverse du tenseur d'inertie de la configuration de référence :

$$\mu_{\beta,\gamma}^0 = [\mathbf{I}^{0-1}]_{\beta,\gamma} \quad (1.37)$$

Les termes d'ordre un et deux s'obtiennent à partir des dérivées première et seconde :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu(\mathbf{Q})_{\beta,\gamma}}{\partial Q_k} \right)_0 &= - \sum_{\delta,\epsilon} [\mathbf{I}^{0-1}]_{\beta,\gamma} a_k^{\delta,\epsilon} [\mathbf{I}^{0-1}]_{\epsilon,\gamma} \\ \left(\frac{\partial^2 \mu(\mathbf{Q})_{\beta,\gamma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 &= 3 \sum_{\delta,\epsilon} [\mathbf{I}^{0-1}]_{\beta,\gamma} (A_{kl}^{\delta,\epsilon} + A_{lk}^{\delta,\epsilon}) [\mathbf{I}^{0-1}]_{\epsilon,\gamma} \end{aligned} \quad (1.38)$$

Le dernier terme de l'Eq. (1.28) prend la forme suivante :

$$U(\mathbf{Q}) = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\beta} \mu(\mathbf{Q})_{\beta,\beta} \quad (1.39)$$

1.3.2 Développement du Hamiltonien de Darling-Dennison

En accord avec Papousek et Aliev [12], on met le Hamiltonien de Darling Dennison sous la forme suivante :

$$H_{DD} = \sum_{m,n} H_{m,n} \quad (1.40)$$

où m est le degré des opérateurs vibrationnels et n est celui des composantes de l'opérateur moment angulaire rotationnel. Les résultats du paragraphe précédent montrent que l'on est amené à considérer les termes suivants :

$$H_{DD} = H_{02} + H_{12} + H_{22} + H_{21} + H_{20} + H_{30} + H_{40} + \dots \quad (1.41)$$

Les termes H_{20} et H_{02} sont explicités ci-dessous en exprimant l'énergie en nombre d'onde et en utilisant des coordonnées normales sans dimension q_k s'exprimant à l'aide des coordonnées normales par :

$$q_k = \frac{\lambda_k^{1/4}}{\hbar^{1/2}} Q_k \quad (1.42)$$

Le terme H_{20} , représente le Hamiltonien vibrationnel de la molécule :

$$H_{20} = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k (p_k^2 + q_k^2) \quad (1.43)$$

où ω_k est le nombre d'onde donné à l'Eq. (1.27) et $p_k = -i\partial/\partial q_k$. Le terme H_{02} est le Hamiltonien rotationnel :

$$H_{02} = \sum_{\beta,\gamma} B_{\beta,\gamma} J_\beta J_\gamma \quad (1.44)$$

où J_β représente les composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère lié à la molécule et $B_{\beta,\gamma}$ est une constante. En utilisant, comme on le verra au paragraphe 1.5, un moment angulaire sans dimension, cette constante exprimée en nombre d'onde s'obtient par :

$$B_{\beta,\gamma} = \frac{h}{8\pi^2 c} \mu_{\beta,\gamma}^0 \quad (1.45)$$

où $\mu_{\beta,\gamma}^0$ est introduit à l'Eq. (1.37). Les autres termes de l'Eq. (1.41) ne seront pas explicités dans cette thèse. On peut les trouver dans la Ref. [12]. Soulignons néanmoins que ces termes décrivent le couplage de Coriolis rotation-vibration, la distorsion centrifuge et l'anharmonicité du potentiel.

1.4 Niveaux d'énergie vibrationnelle

Dans le cadre de l'approximation semi-rigide, les niveaux d'énergie vibrationnelle sont décrits par le Hamiltonien de l'Eq. (1.43) qui correspond à la somme de $3N - 6$ oscillateurs harmoniques indépendants. Les fonctions propres du Hamiltonien vibrationnel s'exprime comme le produit de fonctions propres de chaque oscillateur :

$$\Psi_{v_1, \dots, v_{3N-6}}(q_1, \dots, q_{3N-6}) = \prod_{k=1}^{3N-6} \phi_{v_k}(q_k) \quad (1.46)$$

où v_k est le nombre quantique vibrationnel du mode normal k décrit par la coordonnée q_k et $\phi_{v_k}(q_k)$ est la fonction propre de l'oscillateur harmonique. Cette dernière se met sous la forme d'une fonction Gaussienne multipliée par un polynôme d'Hermite [3] et elle satisfait à la relation de symétrie :

$$\phi_{v_k}(-q_k) = (-1)^{v_k} \phi_{v_k}(q_k) \quad (1.47)$$

L'énergie vibrationnelle $E_v(v_1, \dots, v_{3N-6})$ prend la forme suivante :

$$E_v(v_1, \dots, v_{3N-6}) = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k(v_k + \frac{1}{2}) \quad (1.48)$$

1.5 Hamiltonien et niveaux d'énergie rotationnels

Afin de prendre en compte la rotation des systèmes moléculaires traités dans cette thèse, on est amené à considérer les composantes du moment angulaire rotationnel dans le système fixe du laboratoire et dans le système d'axe mobile, lié à la molécule. Le Hamiltonien rotationnel s'exprime en fonction de ces dernières.

1.5.1 Moment et fonction d'onde rotationnel

Les opérateurs quantiques correspondant aux composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère lié au laboratoire, J_X , J_Y et J_Z , satisfont aux règles de commutation normales :

$$[J_X, J_Y] = i\hbar J_Z, \quad [J_Y, J_Z] = i\hbar J_X \quad \text{et} \quad [J_Z, J_X] = i\hbar J_Y \quad (1.49)$$

où \hbar est la constante de Planck divisée par 2π . Les composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère lié à la molécule sont notées J_x , J_y et J_z . On pourra trouver leur expression classique à l'Eq. (6) du paragraphe 11-2 du livre Wilson, Decius et Cross [3]

tandis que les opérateurs quantiques correspondants apparaissent aux Eqs. (7-144)–(7-146) du livre de Bunker [6]. Ces opérateurs satisfont aux règles de commutation anormales [6] :

$$[J_x, J_y] = -i\hbar J_z, \quad [J_y, J_z] = -i\hbar J_x \quad \text{et} \quad [J_z, J_x] = -i\hbar J_y \quad (1.50)$$

Les composantes du moment angulaire, que ce soit dans les systèmes fixe ou mobile, commutent avec l'opérateur moment angulaire total, $\mathbf{J}^2 = J_X^2 + J_Y^2 + J_Z^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$. Dans la suite, un moment angulaire sans dimension sera utilisé et le facteur \hbar dans l'expression des composantes du moment angulaire sera ignoré. Avec ce choix, J_z devient simplement $-i\partial/\partial\chi$.

On utilise les fonctions d'onde rotationnelles, notée $|J, k, M\rangle$, qui sont fonctions propres du moment angulaire total \mathbf{J}^2 , de sa projection J_Z suivant l'axe Z du laboratoire et de sa projection J_z suivant l'axe z du repère mobile. Ces fonctions d'onde satisfont à :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |J, k, M\rangle &= J(J+1)|J, k, M\rangle \\ J_Z |J, k, M\rangle &= M|J, k, M\rangle \\ J_z |J, k, M\rangle &= k|J, k, M\rangle \end{aligned} \quad (1.51)$$

où J , M et k sont les nombres quantiques correspondant à ces trois opérateurs et satisfaisant à $-J \leq k, M \leq J$. L'expression de la fonction d'onde $|J, k, M\rangle$ en fonction des angles d'Euler dépend des conventions choisies. Dans le présent mémoire nous prenons les mêmes conventions que Bunker [6] et nous l'écrivons de la façon suivante :

$$|J, k, M\rangle = \left[\frac{(2J+1)}{8\pi^2} \right]^{1/2} D_{kM}^{(J)}(\chi, \theta, \phi) \quad (1.52)$$

où :

$$D_{kM}^{(J)}(\chi, \theta, \phi) = e^{ik\chi} d_{kM}^{(J)}(\theta) e^{iM\phi} \quad (1.53)$$

Dans cette équation, la fonction $d_{kM}^{(J)}(\theta)$ est définie dans le livre d'Edmonds [13]. Ce choix implique que les fonctions d'onde de l'Eq. (1.52) sont compatibles avec la relation suivante :

$$J_{\pm}|J, k, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - k(k \mp 1)} |J, k \mp 1, M\rangle \quad (1.54)$$

où $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$. Dans le cas où la molécule est isolée, l'énergie de rotation ne dépend pas du nombre quantique M et, pour simplifier, nous utiliserons dans la suite la notation $|J, k\rangle$ au lieu de $|J, k, M\rangle$.

TABLE 1.1 – Association des axes xyz et abc

Représentation	x	y	z	Représentation	x	y	z
I ^r	b	c	a	I ^l	c	b	a
II ^r	c	a	b	II ^l	a	c	b
III ^r	a	b	c	III ^l	b	a	c

Note : Les six façons d'attacher les axes x , y et z du repère mobile aux axes propres a , b et c du tenseur d'inertie de la configuration de référence. Chaque association s'appelle une représentation qui peut être dextrogyre ou lévogyre suivant que l'exposant est r ou l, respectivement.

1.5.2 Hamiltonien rotationnel

La forme générale d'un Hamiltonien rotationnel H_R est donnée à l'Eq. (1.44). Il est possible de simplifier cette équation en choisissant les axes x , y et z du repère mobile de façon à ce qu'ils concident avec les axes propres du tenseur d'inertie de la configuration de référence. L'Eq. (1.44) devient alors :

$$H_R = B_x J_x^2 + B_y J_y^2 + B_z J_z^2 \quad (1.55)$$

avec, en utilisant l'Eq. (1.45) :

$$B_\beta = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\beta,\beta}^0} \quad (1.56)$$

Les trois axes propres du tenseur d'inertie sont notés a , b et c et sont choisis pour que les moments principaux d'inertie par rapport à ces axes, I_a^0 , I_b^0 et I_c^0 , satisfassent à $I_a^0 < I_b^0 < I_c^0$. Les constantes rotationnelles correspondantes, A , B et C , s'expriment en cm^{-1} par :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a^0}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b^0} \quad \text{et} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c^0} \quad (1.57)$$

et satisfont à $A > B > C$. Il existe six façons d'associer les axes x , y , et z du repère mobile aux axes propres a , b et c ; chacune constituant ce que l'on appelle une représentation. On trouvera à la Table 1.1 la définition des six représentations.

1.5.3 Énergie rotationnelle

Il n'existe pas de forme analytique simple de l'énergie rotationnelle. Il faut pour l'obtenir diagonaliser le Hamiltonien rotationnel avec les fonctions d'onde de l'Eq. (1.52). Avec celles-ci, le Hamiltonien rotationnel de l'Eq. (1.55), compte tenu des Eqs. (1.51) et (1.54), possède des éléments de matrices diagonaux $\Delta J = \Delta k = 0$ s'écrivant :

$$\langle J, k | H_R | J, k \rangle = [B_z - \frac{1}{2}(B_x + B_y)]k^2 + \frac{1}{2}(B_x + B_y)J(J+1) \quad (1.58)$$

et des éléments de matrix non-diagonaux $\Delta J = 0, \Delta k = \pm 2$ de la forme :

$$\langle J, k \pm 2 | H_R | J, k \rangle = \frac{1}{4}(B_x - B_y)\sqrt{[J(J+1) - k(k \pm 1)][J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)]} \quad (1.59)$$

Les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique sont étiquetés de façon univoque par les nombres quantiques J, K_a et K_c , avec $K_a + K_c = J$ ou $J+1$, où K_a et K_c correspondent respectivement aux projections du moment cinétique sur les axes a et c . Ce ne sont en général pas de bons nombres quantiques sauf dans les cas limites d'une toupie symétrique. Dans le cas d'une toupie symétrique allongé, qualifiée de « prolate, » on a $A > B = C$ et l'énergie rotationnelle devient :

$$E_R(J, K_a) = (A - B)K_a^2 + BJ(J+1) \quad (1.60)$$

Dans le cas d'une toupie symétrique aplatie, qualifiée de « oblate, » on a $A = B > C$ et l'énergie rotationnelle devient :

$$E_R(J, K_c) = (C - A)K_c^2 + BJ(J+1) \quad (1.61)$$

Entre ces deux cas, on définit le coefficient d'asymétrie κ qui s'écrit :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.62)$$

et qui est compris entre -1 et $+1$. Il vaut $+1$ dans le cas de la toupie aplatie et -1 dans le cas de la toupie allongée. La Figure 1.1 montre les variations de l'énergie rotationnelle en fonction de κ dans le cas où $A = 3, B = 2 + \kappa$ et $C = 1$.

Afin de déterminer les propriétés de symétrie des fonctions d'onde rotationnels, on tient compte du fait que la matrice du Hamiltonien rotationnel se subdivise en quatre sous-matrices correspondant à des fonctions d'onde rotationnelles de symétrie adaptées. Celles-

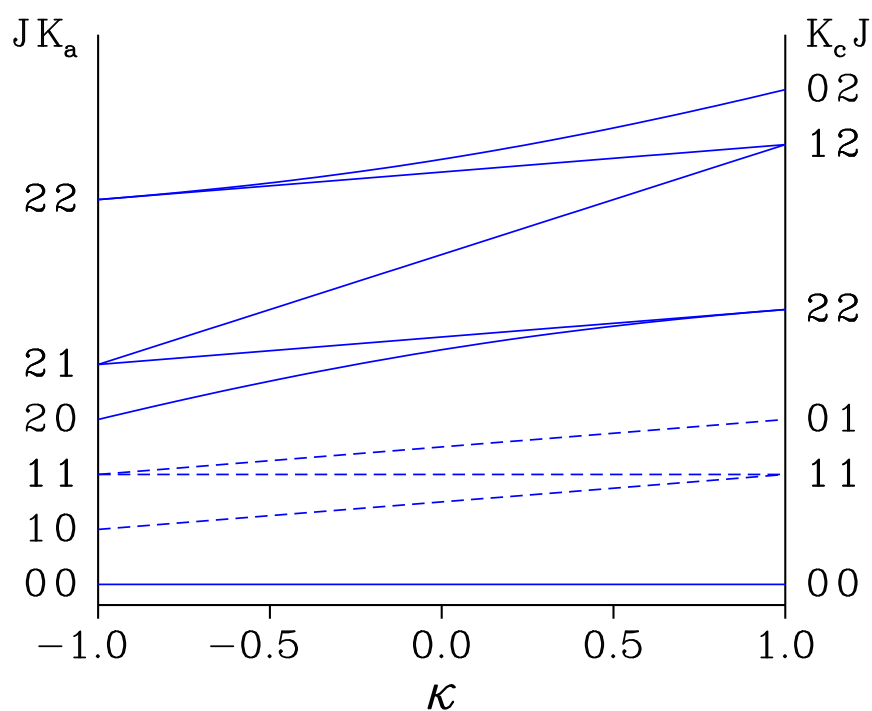


FIGURE 1.1 – Variation de l'énergie rotationnelle en fonction du paramètre d'asymétrie κ . Pour $\kappa = -1$ ($\kappa = +1$), on a le cas du rotateur symétrique allongé (aplati) et l'énergie est donnée par l'Eq. (1.61) (l'Eq. (1.60)) tandis que les niveaux d'énergie sont identifiés par les nombres quantiques J et K_a (J et K_c) apparaissant à gauche (droite) de la figure. Pour $-1 < \kappa < +1$, les niveaux d'énergie doivent être identifiés par J , K_a et K_c .

ci, appelées fonctions de Wang [14], s'expriment à partir des fonctions d'onde rotationnelle de l'Eq. (1.52) par :

$$|J, K, \gamma\rangle = \begin{cases} (|J, K\rangle + \gamma|J, -K\rangle)/\sqrt{2} & \text{pour } K > 0 \\ |J, 0\rangle & \text{pour } K = 0 \end{cases} \quad (1.63)$$

où $K > 0$ et γ vaut ± 1 . Suivant la parité de K et la valeur de γ , on identifie les fonctions d'onde avec les types E^+ , E^- , O^+ et O^- définis par :

Type	K	γ	Type	K	γ
E^+	pair	+1	O^+	impair	+1
E^-	pair	-1	O^-	impair	-1

(1.64)

L'intérêt des fonctions d'onde de symétrie adaptée est qu'elles ont un comportement simple sous l'effet des opérations de symétrie $C_x(\pi)$, $C_y(\pi)$ et $C_z(\pi)$ correspondant à une rotation de π radians du repère mobile par rapport aux axes x , y et z , respectivement. La Table 1.2 donnent l'effet de ces quatre opérations de symétrie sur les angles d'Euler et sur les fonctions d'onde rotationnelles de symétrie adaptée. Les transformation des angles d'Euler s'obtient à partir de l'Eq. (1.19) tandis que celles des fonctions d'onde de symétrie adaptée est une conséquence des Eqs. (1.52) et (1.63).

1.5.4 Hamiltonien rotationnel compte tenu de la distorsion

Le Hamiltonien rotationnel donné à l'Eq. (1.55) ne suffit pas pour rendre compte de l'énergie rotationnelle des molécules étudiés dans cette thèse. Il faut pour cela tenir compte des effets de la distorsion centrifuge. Ces effets seront pris en compte en ajoutant au Hamiltonien rotationnel de l'Eq. (1.55) des termes polynomiaux correspondant à un développement suivant les puissances des composantes du moment angulaire rotationnel. Un tel Hamiltonien, dit Hamiltonien de Watson, sera écrit en prenant la réductions de type A , introduite par Watson [15–17]. Le Hamiltonien rotationnel modifié avec des termes de

TABLE 1.2 – Effets de $C_x(\pi)$, $C_y(\pi)$ et $C_z(\pi)$

Angles d'Euler	E	$C_x(\pi)$	$C_y(\pi)$	$C_z(\pi)$
χ	χ	$2\pi - \chi$	$\pi - \chi$	$\chi + \pi$
θ	θ	$\pi - \theta$	$\pi - \theta$	θ
ϕ	ϕ	$\phi + \pi$	$\phi + \pi$	ϕ
Type	E	$C_x(\pi)$	$C_y(\pi)$	$C_z(\pi)$
E^+	$+E^+$	$+(-1)^J E^+$	$+(-1)^J E^+$	$+E^+$
E^-	$+E^-$	$-(-1)^J E^-$	$+(-1)^J E^-$	$+E^-$
O^+	$+O^+$	$+(-1)^J O^+$	$+(-1)^J O^+$	$-O^+$
O^-	$+O^-$	$-(-1)^J O^-$	$+(-1)^J O^-$	$-O^-$

Note : Transformations des angles d'Euler χ , θ et ϕ et des fonctions d'onde rotationnelles de symétrie adaptée sous l'effet des opérations de symétrie $C_x(\pi)$, $C_y(\pi)$ et $C_z(\pi)$. E est l'opération identité.

distorsion du quatrième ordre prend la forme :

$$\begin{aligned}
H_R = & B_x J_x^2 + B_y J_y^2 + B_z J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - \Delta_{KJ} \mathbf{J}^2 J_z^2 - \Delta_J \mathbf{J}^4 \\
& - \{ \delta_K J_z^2 + \delta_J \mathbf{J}^2, J_{xy}^2 \} + H_K J_z^6 + H_{KJ} \mathbf{J}^2 J_z^4 + H_{JK} \mathbf{J}^4 J_z^2 + H_J \mathbf{J}^6 \\
& + \{ h_K J_z^4 + h_{KJ} \mathbf{J}^2 J_z^2 + h_J \mathbf{J}^4, J_{xy}^2 \} \\
& + L_K J_z^8 + L_{KKJ} \mathbf{J}^2 J_z^6 + L_{KJ} \mathbf{J}^4 J_z^4 + L_{KJJ}^S \mathbf{J}^6 J_z^2 + L_J \mathbf{J}^8 \\
& + \{ l_K J_z^6 + l_{KJ} \mathbf{J}^2 J_z^4 + l_{JK} \mathbf{J}^4 J_z^2 + l_J \mathbf{J}^6, J_{xy}^2 \} \\
& + P_K J_z^{10} + P_{KKKJ} \mathbf{J}^2 J_z^8 + P_{KKJ} \mathbf{J}^4 J_z^6 + P_{KJJ} \mathbf{J}^6 J_z^4 \\
& + P_{KJJJ} \mathbf{J}^8 J_z^2 + P_J \mathbf{J}^{10} + \{ p_K J_z^8 + p_{KKJ} \mathbf{J}^2 J_z^6 + p_{KJ} \mathbf{J}^4 J_z^4 \\
& + p_{KJJ} \mathbf{J}^6 J_z^2 + p_J \mathbf{J}^8, J_{xy}^2 \}.
\end{aligned} \tag{1.65}$$

où Δ_K , Δ_{KJ} , \dots , p_{KJJ} et p_J sont les constantes dites de distorsion et l'opérateurs rotationnel J_{xy}^2 est $J_+^2 + J_-^2$, où J_{\pm} sont définis à l'Eq. (1.54).

Chapitre 2

Spectre de vibration-rotation du phosgène

Dans ce chapitre on va s'intéresser à deux variétés isotopiques du phosgène. Plus précisément, les spectres de sa variété normale $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et de sa variété isotopique $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ vont être modélisés. Ce sont deux molécules asymétriques non linéaires dont les niveaux d'énergie sont bien décrits par l'approximation semi-rigide. Celle-ci, introduite au paragraphe 1.3, sera utilisée tout au long de ce chapitre.

2.1 Niveaux d'énergie rovibrationnels

Les variétés $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ sont différentes du point de vue symétrie; la variété isotopique $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ présentant plus d'éléments de symétrie que la variété $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$. Dans la suite, la variété $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ sera qualifiée de variété symétrique tandis que la variété $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ sera qualifiée de variété asymétrique. La Figure 2.1 illustre les configurations de référence des deux molécules. Celles-ci sont attachées au repère mobile en prenant la représentation F. Carpenter et Rimmer [18] ont obtenu pour les deux configurations de référence des longueurs de 117.94(17) et 174.01(8) pm pour les liaisons CO et CCl, respectivement, et 111.93° pour l'angle de valence $\angle\text{ClCCl}$. Pour les deux variétés isotopiques, les plan xz contient les quatre atomes. Pour la variété symétrique, l'axe x est parallèle à la liaison CO. Il fait avec celle-ci un angle de 0.89° dans le cas de la variété asymétrique.

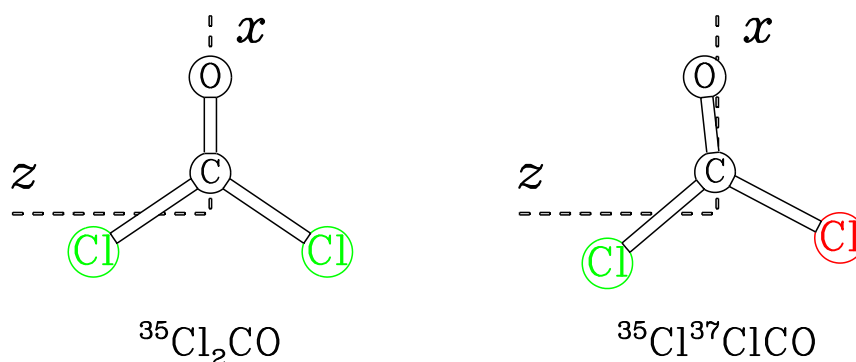


FIGURE 2.1 – Les configurations de référence de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ sont dessinées ainsi que les axes x et z du repère mobile, attaché à la molécule en prenant la représentation Γ^r . Pour la variété asymétrique, l'atome de ^{37}Cl est dessiné en rouge.

2.1.1 Groupe de symétrie

On utilise le groupe de permutation-inversion introduit par Longuet-Higgins [19]. Dans le cas de la variété symétrique, les deux atomes de chlore identiques sont numérotés 1 et 2. Compte tenu du fait que cette variété possède deux plans de symétrie et un axe de symétrie d'ordre 2, on est amené à considérer les opérations de permutation-inversion suivantes :

$$E, \quad (12), \quad E^* \quad \text{et} \quad (12)^* \quad (2.1)$$

où E est l'identité, (12) est la permutation des deux atomes de chlore, E^* est l'opération d'inversion et $(12)^*$ représente la combinaison de la permutation des deux atomes de chlore et de l'opération d'inversion. La permutation (12) agit sur les vecteurs position \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 des deux atomes de chlore dans le repère lié au laboratoire $OXYZ$. On a $(12)\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2$ et $(12)\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1$. La permutation (12) n'affecte pas le vecteur position des autres atomes. E^* est l'opération d'inversion qui consiste à changer le signe des vecteurs position de tous les atomes dans le repère lié au laboratoire. Si \mathbf{R}_i représente le vecteur position d'un des atomes de la molécule dans ce repère, $E^*\mathbf{R}_i = -\mathbf{R}_i$. Les quatre opérations à l'Eq. (2.1) constituent un groupe commutatif d'ordre 4 qui, en accord avec Bunker [6], sera noté $C_{2v}(M)$. Il est isomorphe au groupe ponctuel C_{2v} et les représentations irréductibles de ce dernier ainsi que sa table de caractères seront utilisées. Cette dernière est donnée à la Table 2.1 où les opérations de symétrie sont données en utilisant les opérations de permutation-inversion de l'Eq. (2.1) et les opérations du groupe ponctuel C_{2v} . Sur cette table on trouvera également l'effet des opérations de symétrie sur les angles d'Euler. Ceux-ci sont exprimés à l'aide des transformations $C_x(\pi)$, $C_y(\pi)$ et $C_z(\pi)$ introduites au paragraphe 1.5.3 et définies à la

TABLE 2.1 – Table de caractère du groupe $C_{2v}(M)$

$C_{2v}(M)$	E	(12)	E^*	$(12)^*$	
C_{2v}	E	C_{2x}	σ_{xz}	σ_{xy}	
Rot. Équivalente	E	$C_x(\pi)$	$C_y(\pi)$	$C_z(\pi)$	
A_1	1	1	1	1	T_x
A_2	1	1	-1	-1	R_x
B_1	1	-1	-1	1	T_y, R_z
B_2	1	-1	1	-1	T_z, R_y

Note : La ligne $C_{2v}(M)$ contient les opérations de symétrie exprimées avec des opérations de permutation-inversion, la ligne C_{2v} contient les opérations de symétrie exprimées avec les opérations du groupe ponctuel et la ligne Rot. Équivalente indique les effets sur les angles d'Euler. La représentation irréductible à laquelle appartient une des composantes dans le repère mobile d'un vecteur polaire T_x , T_y et T_z ou axial R_x , R_y et R_z est donnée.

Table 1.2.

Dans le cas de la variété asymétrique, le groupe de symétrie s'obtient à partir de celui de la variété symétrique en enlevant les opérations de permutation-inversion (12) et $(12)^*$. Le groupe de permutation-inversion résultant ne contient que deux opérations E et E^* et est également un groupe commutatif qui sera noté $C_s(M)$. Le groupe de permutation-inversion est isomorphe au groupe ponctuel C_s et les représentations irréductibles de ce dernier ainsi que sa table de caractères seront utilisées. Celle-ci est donnée à la Table 2.2 en utilisant les mêmes conventions que pour la variété symétrique.

2.1.2 Niveaux d'énergie et spectre vibrationnels

En accord avec l'approximation semi-rigide, présentée au paragraphe 1.3, les modes normaux, leur type de symétrie et celle des niveaux vibrationnels sont obtenus pour les deux variétés isotopiques. Ce résultat est utilisé pour la détermination des règles de sélection vibrationnelles.

TABLE 2.2 – Table de caractère du groupe $C_s(M)$

$C_s(M)$	E	E^*	
C_s	E	σ_{xz}	
Rot. Équivalente	E	$C_y(\pi)$	
A'	1	1	T_x, T_z, J_y
A''	1	1	T_y, R_x, R_z

Note : La ligne $C_s(M)$ contient les opérations de symétrie exprimées avec des opérations de permutation-inversion, la ligne C_s contient les opérations de symétrie exprimées avec les opérations du groupe ponctuel et la ligne Rot. Équivalente indique les effets sur les angles d'Euler. La représentation irréductible à laquelle appartient une des composantes dans le repère mobile d'un vecteur polaire T_x, T_y et T_z ou axial R_x, R_y et R_z est donnée.

Modes normaux

Les $3N$ petits déplacements $\Delta \mathbf{r}_i$, avec $1 \leq i \leq N$, introduits au paragraphe 1.3 se décomposent en une combinaison de plusieurs représentations irréductibles notée Γ_{3N} . Dans le cas de la variété symétrique, celle-ci s'obtient à partir de la Table 2.1 :

$$\Gamma_{3N} = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 3B_1 \oplus 4B_2 \quad (2.2)$$

Dans le cas de la variété asymétrique, Γ_{3N} s'obtient à partir de la Table 2.2 :

$$\Gamma_{3N} = 8A' \oplus 4A'' \quad (2.3)$$

En accord avec les condition d'Eckart à l'Eq. (1.21), la combinaison de représentations irréductibles des modes normaux, notée Γ_{3N-6} , s'obtient en soustrayant à Γ_{3N} la contribution des mouvements des atomes correspondant à des translations ou des rotations globales. Dans le cas de la variété symétrique on déduit de l'Eq. (2.2) :

$$\Gamma_{3N-6} = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2 \quad (2.4)$$

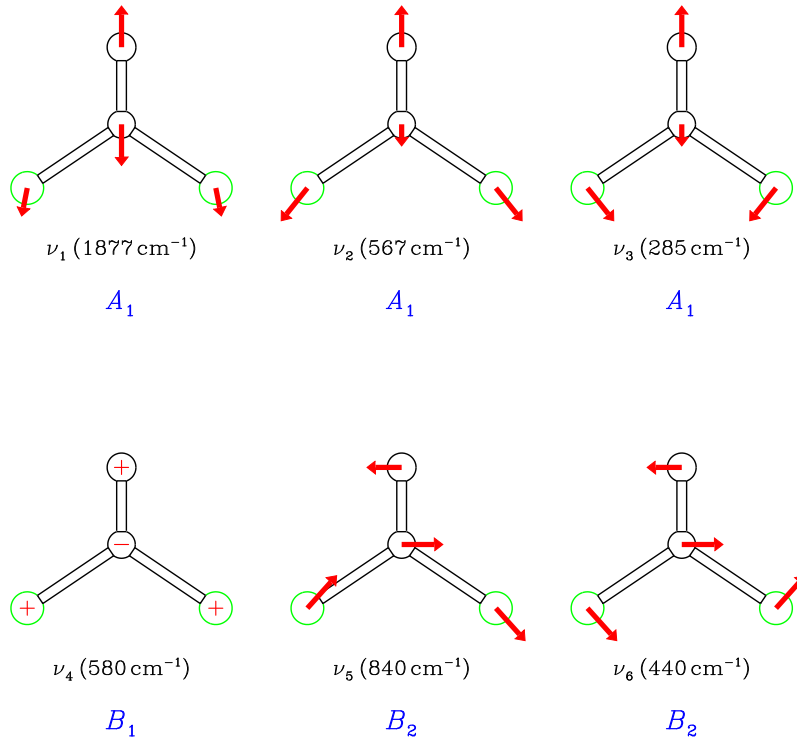


FIGURE 2.2 – Le mouvement des atomes pour chaque mode local de la variété symétrique est illustré par les flèches rouges. Les modes sont numérotés de 1 à 6. Leur fréquence en cm^{-1} et leur type de symétrie sont également indiqués.

De même dans la cas de la variété asymétrique on déduit de l'Eq. (2.3) :

$$\Gamma_{3N-6} = 5A' \oplus A'' \quad (2.5)$$

On détermine les 6 modes normaux en résolvant le problème GF [3] et en s'appuyant sur les résultats donnés aux Eqs. (2.4) et (2.5). Dans le cas de la variété symétrique, la Figure 2.2 illustre les petits déplacements des atomes pour les six modes normaux, ν_i , avec $1 \leq i \leq 6$. Sur cette figure la représentation irréductible de chaque mode est donnée ainsi que sa fréquence en cm^{-1} . Cette dernière est la valeur obtenue par spectroscopie infrarouge basse résolution, publiée il y a déjà quelque temps [20, 21]. Sur la Figure 2.2 on voit que les modes ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_5 et ν_6 correspondent à des déplacements à l'intérieur du plan de symétrie. Seul le mode ν_4 conduit à un mouvement en dehors de ce plan.

À part leur dénomination, leur représentation irréductible et leur fréquence, Il y a peu de différences entre les modes normaux de la variété symétrique et ceux de la variété asymétrique, illustrés à la Figure 2.3.

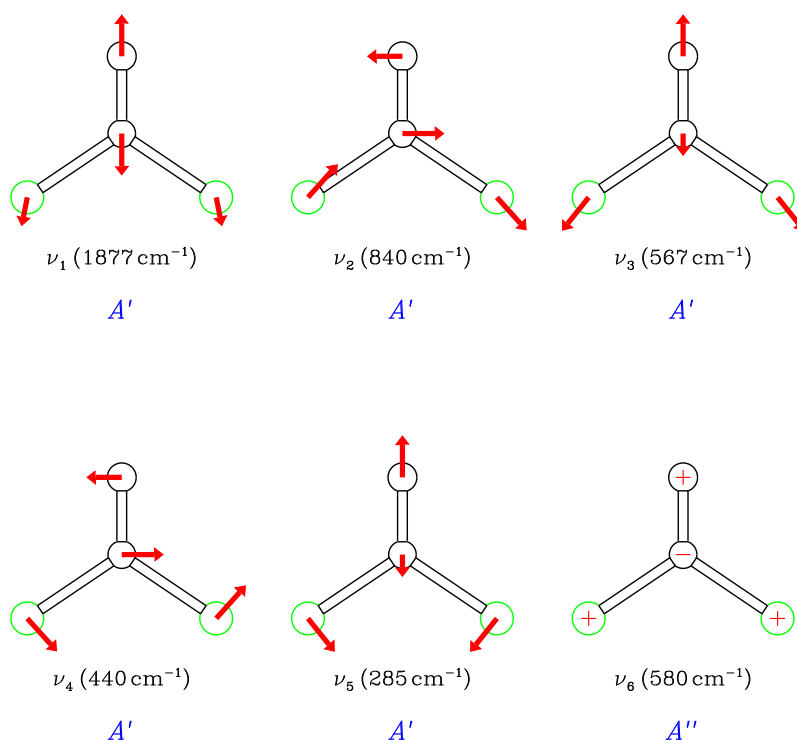


FIGURE 2.3 – Le mouvement des atomes pour chaque mode local de la variété asymétrique est illustré en donnant les mêmes résultats qu'à la Figure 2.2.

En accord avec le paragraphe 1.4, un état vibrationnel est caractérisé par la valeur des 6 nombres quantiques vibrationnels ν_1, \dots, ν_6 et décrit par la fonction d'onde $|\nu_1, \dots, \nu_6\rangle$. La représentation irréductible Γ_v à laquelle un tel état appartient s'obtient en utilisant les résultats du paragraphe 1.4. Cette représentation irréductible ne dépend que des nombres quantiques vibrationnels des modes normaux non-symétriques. Dans le cas de la variété symétrique ce sont ν_4, ν_5 et ν_6 et Γ_v est donnée à la Table 2.3. Dans le cas de la variété asymétrique, seul le mode ν_6 est non-symétrique et Γ_v s'obtient par :

$$\Gamma_v = \begin{cases} A' & \nu_6 \text{ pair} \\ A'' & \nu_6 \text{ impair} \end{cases} \quad (2.6)$$

Règles de sélection vibrationnelles

Pour qu'une transition vibrationnelle entre deux états vibrationnels soit permise [3], il faut que l'élément de matrice d'au moins une des composantes du moment dipolaire dans le repère mobile soit non nul. En différenciant les nombres quantiques vibrationnels des

TABLE 2.3 – Γ_v pour la variété symétrique du phosgène

v_4	$v_5 + v_6$	Γ	v_4	$v_5 + v_6$	Γ
pair	pair	A_1	pair	impair	B_2
impair	pair	B_1	impair	impair	A_2

Note : Γ_v est la représentation irréductible du groupe C_{2v} à laquelle appartient un état vibrationnel caractérisé par les nombres quantiques v_1, \dots, v_6 .

deux états à l'aide des signes ' et '' , ceci s'écrit :

$$\langle v'_1, v'_2, v'_3, v'_4, v'_5, v'_6 | \mu(\mathbf{Q})_\beta | v''_1, v''_2, v''_3, v''_4, v''_5, v''_6 \rangle \neq 0 \quad (2.7)$$

où $\beta = x, y, z$ correspond aux coordonnées dans le repère mobile et $\mu(\mathbf{Q})_\beta$ est une des composante de la fonction moment dipolaire dépendante des modes normaux. Conformément à la théorie des groupes, l'élément de matrice de l'Eq. (2.7) est non nul si le produit des représentations irréductibles des trois termes de cette équation contient la représentation irréductible complètement symétrique des groupes C_{2v} ou C_s . Ce qui se traduit par :

$$\Gamma(|v'_1, v'_2, v'_3, v'_4, v'_5, v'_6\rangle) \otimes \Gamma(\mu(\mathbf{Q})_\beta) \otimes \Gamma(|v''_1, v''_2, v''_3, v''_4, v''_5, v''_6\rangle) \supset \Gamma_{\text{Sym}} \quad (2.8)$$

où $\Gamma_{\text{Sym}} = A_1$ pour la variété symétrique et A' pour la variété symétrique. Cette équation se simplifie notablement en raison du fait que C_{2v} et C_s sont des groupes commutatifs ne contenant que des représentations irréductibles non-dégénérées et devient :

$$\Gamma(|v'_1, v'_2, v'_3, v'_4, v'_5, v'_6\rangle) \otimes \Gamma(|v''_1, v''_2, v''_3, v''_4, v''_5, v''_6\rangle) = \Gamma(\mu(\mathbf{Q})_\beta) \quad (2.9)$$

Quoique la fonction moment dipolaire ne soit pas connue, ses composantes se transforment comme celles d'un vecteur polaire et la représentation irréductible à laquelle elles appartiennent s'obtient à partir de la dernière colonne des Tables 2.1 ou 2.2. L'Eq. (2.9) impose alors des restrictions sur les variations $\Delta v_i = v'_i - v''_i$ des nombres quantiques vibrationnels. En utilisant la Table 2.3, on trouve que dans le cas de la variété symétrique, les composantes

a , b et c de la fonction moment dipolaire sont mises en jeu pour :

Composante	Δv_4	$\Delta(v_5 + v_6)$
a	pair	impair
b	pair	pair
c	impair	pair

(2.10)

La variation des nombres quantiques vibrationnels v_1 , v_2 et v_3 est quelconque. En utilisant l'Eq. (2.6), on trouve que dans le cas de la variété asymétrique :

Composante	Δv_6
a, b	pair
c	impair

(2.11)

La variation des nombres quantiques vibrationnels v_i , avec $1 \leq i \leq 5$, étant quelconque.

2.1.3 Niveaux d'énergie rotationnels

Les deux variétés du phosgène sont caractérisées par des constantes rotationnelles A , B et C qui, déduites de l'Eq. (1.57), valent respectivement 0.264 144, 0.115 917 et 0.080 563 cm^{-1} pour la variété symétrique et 0.262 105, 0.112 818 et 0.078 865 cm^{-1} pour la variété asymétrique.

Les niveaux d'énergie rotationnels s'obtiennent en diagonalisant la matrice du Hamiltonien à l'Eq. (1.55) avec les fonctions d'onde rotationnelles de type E^+ , E^- , O^+ et O^- , introduites au paragraphe 1.5.2. La transformation de ces fonctions sous l'effet des opérations de symétrie de C_{2v} et de C_s est donnée à la Table 1.2. Grâce à ce résultat on peut déterminer leur type de symétrie que l'on trouvera à la Table 2.4. La diagonalisation numérique des quatre matrices pour chaque valeur du nombre quantique rotationnel J conduit aux niveaux d'énergie rotationnels qui sont identifiés à l'aide de ce nombre quantique et des nombres quantiques K_a et K_c introduits au paragraphe 1.5.3. Les énergies et les fonctions d'onde rotationnelles seront notées $E(JK_aK_c)$ et $|JK_aK_c\rangle$, respectivement, et leur type de symétrie Γ_R apparaît à la Table 2.5. On pourra remarquer que pour la variété asymétrique le type de symétrie ne dépend que de K_c .

TABLE 2.4 – Symétrie des fonctions d'onde rotationnelles E^+ , E^- , O^+ et O^-

	Variété symétrique		Variété asymétrique	
	J pair	J impair	J pair	J impair
E^+	A_1	B_1	A'	A''
E^-	B_1	A_1	A''	A'
O^+	A_2	B_2	A''	A'
O^-	B_2	A_2	A'	A''

Note : Les représentations irréductibles du groupe C_{2v} , dans le cas de la variété symétrique, et C_s , dans le cas de la variété asymétrique, auxquelles appartiennent les fonction d'ondes rotationnelles de type E^+ , E^- , O^+ et O^- .

TABLE 2.5 – Type de symétrie des niveaux rotationnels

K_a	K_c	Γ_R	
		Variété symétrique	Variété asymétrique
pair	pair	A_1	A'
impair	impair	A_2	A''
impair	pair	B_2	A'
pair	impair	B_1	A''

Note : Les représentations irréductibles du groupe C_{2v} , dans le cas de la variété symétrique, et C_s dans le cas de la variété asymétrique, auxquelles appartiennent les fonctions d'onde rotationnelles $|JK_aK_c\rangle$ en fonction de K_a et de K_c .

2.2 Bandes vibrationnelles du phosgène

Le spectre d'absorption infrarouge du phosgène est constitué de bandes vibrationnelles permises pour lesquelles les règles de sélection vibrationnelles, données aux Eqs. (2.10) et (2.11), sont satisfaites. La nature des transitions rotationnelles constituant une bande vibrationnelle dépendra de la composante du moment dipolaire mise en jeu et ceci est détaillé ci-dessous et l'expression de l'intensité d'une telle transition est donnée.

2.2.1 Règles de sélection rotationnelle

Pour qu'une transition entre deux états rotationnels soit permise, il faut que l'élément de matrice d'au moins une des composantes du moment dipolaire dans le repère fixe du laboratoire soit non nul [6]. En raison de l'invariance par rotation, n'importe quelle composante peut être choisie et c'est celle suivant l'axe Z du laboratoire que l'on considère habituellement. En différenciant les nombres quantiques vibrationnels des deux états à l'aide des signes ' et '', cette condition s'écrit :

$$\langle J'K'_aK'_cM'|\mu_Z|J''K''_aK''_cM''\rangle \neq 0 \quad (2.12)$$

où μ_Z est la composante du moment dipolaire selon l'axe Z du repère du laboratoire. Elle s'exprime en fonction des composantes du moment dipolaire dans le repère mobile, μ_x , μ_y et μ_z , de la façon suivante :

$$\mu_Z = \Phi_{Z,x}\mu_x + \Phi_{Z,y}\mu_y + \Phi_{Z,z}\mu_z \quad (2.13)$$

où $\Phi_{Z,x}$, $\Phi_{Z,y}$ et $\Phi_{Z,z}$ sont les cosinus directeurs des angles entre les axes Z et x , y et z , respectivement. Ils sont donnés par la dernière ligne de la matrice de l'Eq. (1.5). Si on fait l'hypothèse du rayonnement isotrope on peut utiliser comme Flaud et Camy-Peyret [22] une forme plus simple pour l'Eq. (2.12), ne dépendant pas de M' et de M'' :

$$\langle J'K'_aK'_c|\mu'_Z|J''K''_aK''_c\rangle \neq 0 \quad (2.14)$$

Dans cette équation μ'_Z est le moment dipolaire transformé défini par :

$$\mu'_Z = \phi_x\mu_x + \phi_y\mu_y + \phi_z\mu_z \quad (2.15)$$

où μ_x , μ_y et μ_z sont définis comme pour l'Eq. (2.13) et ϕ_x , ϕ_y et ϕ_z sont des fonctions ne dépendant que des angles d'Euler dont les éléments de matrice sont donnés par Flaud et Camy-Peyret [22]. Les solutions de l'Eq. (2.14) dans le cas générale du rotateur asymétrique découlent de ces éléments de matrice et on pourra les trouver aux Eqs. (11-173) du livre de Bunker [6]. Comme le montrent ces équations, les règles de sélection rotationnelles donnent lieu à des restrictions sur les variations de $\Delta J = J' - J''$, $\Delta K_a = K'_a - K''_a$ et $\Delta K_c = K'_c - K''_c$ suivant la composante μ_β du moment dipolaire mise en jeu :

ΔJ	ΔK_a	ΔK_c	β	
$0, \pm 1$	pair	impair	a	(2.16)
$0, \pm 1$	impair	impair	b	
$0, \pm 1$	impair	pair	c	

En utilisant le même type d'approche que pour les règles de sélection vibrationnelle et les résultats de la Table 2.5, on peut vérifier que les règles de sélection rotationnelle données à l'Eq. (2.16) sont compatibles avec les groupes de symétrie.

Suivant la composante du moment dipolaire vibrationnel mise en jeu, voir le paragraphe 2.1.2, les transitions rotationnelles constituant une bande d'absorption seront de type a , b , ou c . Dans le cas de la variété asymétrique, les bandes avec Δv_6 paire sont hybrides, car constituées de transitions rotationnelles de type a et b .

2.2.2 Fonction d'onde rovibrationnelle et poids statistiques

On décrit la molécule par une fonctions d'onde rovibrationnelle Ψ_{RV} qui est le produit de la fonction d'onde vibrationnelle introduite au paragraphe 2.1.2 par la fonction d'onde rotationnelle du paragraphe 2.1.3. La fonction d'onde rovibrationnelle est donnée par :

$$\Psi_{RV} = |v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, JK_a K_c\rangle = |v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6\rangle |JK_a K_c\rangle \quad (2.17)$$

Cette équation indique que les niveaux d'énergie de la molécule de phosgène sont décrits par les 6 nombres quantiques vibrationnelles du paragraphe 2.1.2 et par les 3 nombres quantiques rotationnelles du paragraphe 2.1.3. La fonction d'onde totale s'obtient en adjoignant à la fonction d'onde de l'Eq. (2.17), la fonction d'onde de spin des deux noyaux de chlore. On ne cherchera pas à la déterminer précisément mais ses propriétés de symétrie sont essentielles pour l'obtention des poids statistiques. Dans le cas de la variété symétrique, la fonction d'onde de spin génère la combinaison de représentations irréductibles

suivantes :

$$\Gamma_I = 10A_1 \oplus 6B_2 \quad (2.18)$$

L'application du principe de Pauli exige que la fonction d'onde totale soit antisymétrique par échange des deux atomes de chlore, c'est à dire qu'elle soit de symétrie B_1 ou B_2 . L'utilisation de l'Eq. (2.18) permet de trouver les poids statistiques g_i des niveaux rovibrationnels de la variété symétrique en fonction de leur type de symétrie Γ_{RV} :

Γ_{RV}	g_i	Γ_{RV}	g_i	(2.19)
A_1	6	B_1	10	
A_2	6	B_2	10	

2.2.3 Intensité d'une raie rovibrationnelle

L'intensité d'une raie rovibrationnelle dépend de la fonction de partition Z_T . Celle-ci est fonction de la température, des niveaux d'énergie de la molécule et de leur dégénérescence :

$$Z_T = \sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{K_B T}} \quad (2.20)$$

où n est un niveau d'énergie E_n et de dégénérescence g_n , K_B est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvin. Faire appel à l'approximation de Born-Oppenheimer, introduite au paragraphe 1.1.1, permet de séparer la contributions électronique Z_e de la contribution rovibrationnelle Z_{RV} de sorte que la fonction de partition devient :

$$Z_T = Z_e \cdot Z_{RV} \quad (2.21)$$

En raison de l'espacement énergétique important entres états électroniques, on a $Z_e = 1$. D'autre part, compte tenu de l'approximation semi-rigide, présentée au paragraphe 1.3, l'énergie rovibrationnelle E_{RV} est la somme de l'énergie vibrationnelle E_V et de l'énergie rotationnelle E_R ce qui permet de mettre la fonction de partition rovibrationnelle sous la forme du produit :

$$Z_{RV} = Z_V \cdot Z_R \quad (2.22)$$

où Z_V et Z_R sont respectivement les fonctions de partition vibrationnelle et rotationnelle. Compte tenu de l'Eq. (1.48), on montre facilement que la fonction de partition vibration-

nelle dans le cas du phosgène s'écrit :

$$Z_V = \prod_{k=1}^6 \left(1 - e^{-\frac{hc\omega_k}{K_B T}} \right)^{-1} \quad (2.23)$$

où ω_k est le nombre d'onde du mode vibrationnel k . De même, compte tenu des résultats du paragraphe 1.5, on obtient pour la fonction de partition rotationnelle :

$$Z_R = \sum_i g_i (2J_i + 1) e^{-\frac{hcE_i}{K_B T}} \quad (2.24)$$

où la somme est sur tous les niveaux d'énergie rotationnelle i caractérisés par une valeur du nombre quantique rotationnel J_i , une énergie E_i et un poids statistique g_i . Dans le cas de la variété symétrique du phosgène, ce dernier s'obtient en utilisant l'Eq. (2.19) et la Table 2.5. Pour une température T de 296 K, un calcul donne les valeurs 1,745 et 48 pour Z_V et Z_R , respectivement. Dans le cas de la variété asymétrique, les poids statistiques sont tous égaux.

L'intensité $I_t(\sigma)$ d'un rayonnement électromagnétique transmis par une substance homogène absorbante est relié à l'intensité $I_0(\sigma)$ du rayonnement incident par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(\sigma) = I_0(\sigma) e^{-\alpha(\sigma)L} \quad (2.25)$$

où $\alpha(\sigma)$ désigne le coefficient d'absorption, exprimé en cm^{-1} , et L la longueur, en cm, sur laquelle le rayonnement électromagnétique est en contact avec la substance absorbante. L'intensité S_{ij} de la raie reliant le niveau inférieur i d'énergie E_i au niveau supérieur j d'énergie E_j s'obtient en intégrant le coefficient d'absorption $\alpha(\sigma)$ sur toute la raie. Ceci donne :

$$S_{ij} = \int_{\text{sur la raie}} \alpha(\sigma) d\sigma = \frac{8\pi^3 \sigma_{ij}}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma_{ij}}{K_B T}\right) \right] N \frac{g_i}{Z_{RV}} \exp\left(-\frac{hcE_i}{K_B T}\right) R_i^j \quad (2.26)$$

où $\sigma_{ij} = E_j - E_i$ est le nombre d'onde de la transitions, g_i est le poids statistique du niveau inférieur i , N le nombre de molécule par unité de volume, Z_{RV} la fonction de partition et R_i^j l'élément de matrice du moment dipolaire. Ce dernier terme prend la forme suivante :

$$R_i^j = 3 \sum_{M_i, M_j} |\langle i | \mu_Z | j \rangle|^2 \quad (2.27)$$

où μ_Z est la composante du moment dipolaire dans le repère fixe du laboratoire telle qu'elle

est donnée à l'Eq. (2.13) et où la somme s'effectue sur les valeurs M_i et M_j des nombres quantiques rotationnels M des niveaux inférieur et supérieur, respectivement ; ce nombre quantique ayant été introduit aux Eqs. (1.51). Comme pour le calcul de la fonction de partition, le poids statistique g_i à l'Eq. (2.26) peut être obtenu en utilisant pour la variété symétrique l'Eq. (2.19) et la Table 2.5.

L'intensité S_{ij} d'une raie peut s'exprimer par rapport à la concentration. Cette quantité notée k_σ^N s'exprime en $\text{cm}^{-1}/\text{molecule} \cdot \text{cm}^2$ par :

$$k_\sigma^N = \frac{S_{ij}}{N} \quad (2.28)$$

où N est défini pour l'Eq. (2.26). L'intensité peut également s'exprimer par rapport à la pression à l'aide du coefficient k_σ^P qui s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{-1}$ par :

$$k_\sigma^P = \frac{S_{ij}}{P} \quad (2.29)$$

où P est la pression en atmosphère. Les coefficients k_σ^N et k_σ^P sont reliés par la relation :

$$k_\sigma^P = L \frac{T_0}{T} k_\sigma^N \quad (2.30)$$

où $L = 2.686\,777\,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ est la constante de Loschmidt et $T_0 = 273.15 \text{ K}$.

2.2.4 Méthode de moindres carrés

Pour l'analyse des bandes vibrationnelles du phosgène et pour celle du spectre de torsion et de rotation-torsion du méthanol doublement deutéré, on utilise la méthode de moindres carrés qui permet de résoudre un système d'équations dans le cas où le nombre d'équations N est supérieur au nombre d'inconnues n . Dans le cas présent, il y a une équation par transition analysée et les inconnues sont les paramètres spectroscopiques. La mise en œuvre de la méthode de moindres carrés ne sera pas rappelée ici. Nous donnons par contre les critères qui permettant d'évaluer le succès et la qualité de la résolution du système d'équations, c'est à dire de l'analyse.

Dans le cas d'un ensemble de valeurs expérimentales y_i et de valeurs calculées c_i , avec $1 \leq i \leq N$, on évalue le succès de la méthode de moindres carrés en calculant :

$$s = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - c_i)^2 \right]^{1/2} \quad (2.31)$$

s est l'écart quadratique moyen, également appelé RMS, et a la même unité que les valeurs expérimentales y_i . Dans le cas où les N valeurs expérimentales ont la même incertitude expérimentale u , l'écart quadratique moyen s doit être de l'ordre de grandeur de u si l'analyse est satisfaisante. Dans le cas où les N valeurs expérimentales y_i sont caractérisées par des incertitudes expérimentales u_i différentes, on calcul χ avec :

$$\chi = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - c_i)^2}{u_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

Contrairement à l'écart quadratique moyen, χ est un nombre sans unité. Il est proche de 1 dans le cas où l'analyse est satisfaisante. On utilise également la déviation standard sans unité σ donnée par :

$$\sigma = \left[\frac{1}{N - n} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - c_i)^2}{u_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.33)$$

où n est le nombre d'inconnues déterminées. Comme χ , σ doit être proche de 1 dans le cas d'une analyse satisfaisante.

Chapitre 3

La torsion de CD_2HOH

La variété partiellement deutérée du méthanol CD_2HOH est une molécule non-rigide présentant un mouvement de grande amplitude de rotation interne (ou torsion) du groupe méthyle partiellement deutéré CD_2H par rapport au groupe hydroxyle OH . Celui-ci donne lieu à des niveaux d'énergie très différents de ceux d'une molécule rigide. Comme nous le faisons dans ce chapitre, il faut être à même de modéliser ce mouvement de grande amplitude afin de pouvoir analyser les spectres haute résolution de CD_2HOH étudiés dans cette thèse.

3.1 Modélisation de la torsion

Les mouvements de grande amplitude de type rotation interne ont déjà fait l'objet de nombreuses études théoriques dans les cas où ils mettent en jeu un groupe méthyle symétrique CH_3 ou CD_3 , et ce dès les années 40 [23–30]. Il y a nettement moins de résultats en ce qui concerne la rotation interne d'un groupe méthyle asymétrique CH_2D ou CD_2H . Ce type de rotation interne, plus compliqué que la précédente, a été étudiée plus tardivement. Le premier article théorique important traitant de la torsion d'un groupe méthyle asymétrique est dû à Quade et Lin [31]. Les résultats de cette étude ont ensuite été appliqués aux variétés isotopiques partiellement deutérées du méthanol CH_2DOH et CD_2HOH [32–41]. Dans cette thèse on va utiliser les résultats de Lauvergnat *et al.* [38] relatifs aux fonctions énergie potentielle effectives de plusieurs variétés isotopiques du méthanol et ceux d'El Hilali *et al.* [39] portant sur la forme du Hamiltonien torsionnel à utiliser dans le cas d'un groupe méthyle asymétrique.

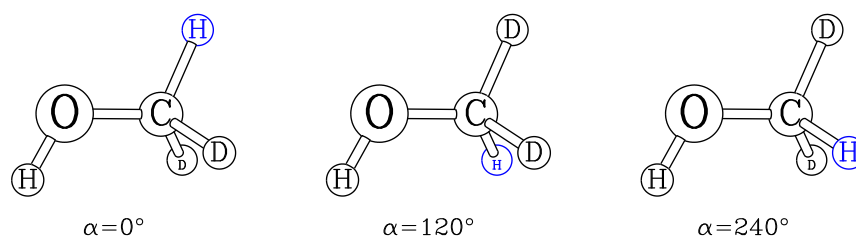


FIGURE 3.1 – Les configurations de la molécule correspondant à $\alpha = 0, 120$ et 240° .

3.1.1 Angle de torsion et configuration de référence

Dans le méthanol et ses variétés isotopiques, il existe deux types de modes vibrationnels. Un mode de basse énergie caractérisé par une énergie vibrationnelle de 200 cm^{-1} et 11 modes de haute énergie caractérisés par des énergies vibrationnelles supérieures ou égales à 1000 cm^{-1} [42]. Le mode de basse énergie est le mode vibrationnel coïncidant avec la rotation interne du groupe méthyle relativement au groupe hydroxyle. En raison de sa faible énergie vibrationnelle vis à vis de celle des 11 autres modes, il est possible de traiter le mode de torsion indépendamment de ces autres modes. C'est l'approximation qui a été utilisée avec succès dans le cas des variétés isotopiques du méthanol avec un groupe méthyle symétrique [23–30]. Il est également légitime de considérer que la molécule est constituée de deux parties rigides, les groupes méthyle et hydroxyle; l'axe de rotation interne demeurant fixe dans ces deux parties. Ce choix définit la configuration de référence qui va être paramétrisée par l'angle α , avec $0 \leq \alpha \leq 2\pi$, mesurant la rotation du groupe méthyle par rapport au groupe hydroxyle. Dans la configuration d'équilibre déterminée par Venkateswarlu et Gordy [43], l'axe de rotation interne passe par l'atome de carbone et est contenu dans le plan comprenant cet atome, l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle. L'angle entre l'axe de rotation interne et la liaison CO vaut environ 3° . L'axe de rotation interne est également confondu avec l'axe de symétrie d'ordre 3 du groupe méthyle.

La Figure 3.1 montre les configurations correspondant à $\alpha = 0, 120$ et 240° . Pour $\alpha = 0$, la molécule possède un plan de symétrie contenant les deux atomes d'hydrogène, l'atome de carbone et l'atome d'oxygène; l'atome d'hydrogène du groupe méthyle est *trans* par rapport à celui du groupe hydroxyle. Pour $\alpha = 120$ ou 240° , la molécule ne possède aucun élément de symétrie, l'atome d'hydrogène du groupe méthyle est *gauche* par rapport à celui du groupe hydroxyle.

TABLE 3.1 – Constantes^a mises en jeu à l'Eq. (3.1)

Variété	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6
CH ₃ OH	0,0	0,0	373,585	0,0	0,0	-0,744
CH ₂ DOH	9,964	7,400	373,585	0,796	-0,039	-0,744
CD ₂ HOH	-10,364	-7,012	372,210	-0,777	0,035	-0,746

^aCes constantes, données en cm^{-1} , proviennent de la Ref. [39] et décrivent la fonction énergie potentielle de trois variétés isotopiques du méthanol.

3.1.2 Fonction énergie potentielle de torsion

Dans l'article de Lauvergnat *et al.* [39], en partant d'une surface *ab initio* multidimensionnelle paramétrisée avec l'angle α , il a été possible d'obtenir la fonction énergie potentielle torsionnelle effective $V(\alpha)$ de plusieurs variétés isotopiques du méthanol. Les variations de celles obtenues pour la variété normale et pour les variétés isotopiques CH₂DOH et CD₂HOH sont tracées à la Figure 3.2. Pour ces trois variétés, la fonction énergie potentielle présente un minimum pour $\alpha = 0$. Pour la variété normale, la fonction énergie potentielle est une fonction paire de période $2\pi/3$; pour les deux variétés partiellement deutérées, la fonction énergie potentielle est également paire mais sa périodicité n'est plus que de 2π . Toujours pour les deux variétés partiellement deutérées, on peut voir qu'il y a deux minima équivalents proches de $\alpha = 120$ et 240° . Dans le cas de la variété monodeutérée, ces deux minima sont $13,5 \text{ cm}^{-1}$ au dessus du minimum isolé à $\alpha = 0^\circ$; c'est l'inverse dans le cas de la variété doublement deutérée et les deux minima sont $13,6 \text{ cm}^{-1}$ en dessous du minimum isolé. Comme dans l'article de Lauvergnat *et al.* [39], on exprime les fonctions énergie potentielle à l'aide du développement suivant :

$$V(\alpha) = \sum_{n=1}^6 V_n(1 - \cos n\alpha)/2 \quad (3.1)$$

où les V_n sont des constantes. Les valeurs de ces constantes [39] sont recopiées à la Table 3.1. On peut remarquer que V_3 et V_6 varient peu d'une variété isotopique à l'autre tandis que V_1 , V_2 , V_4 et V_5 , nulles pour CH₃OH, changent de signe quand on passe de CH₂DOH à CD₂HOH.

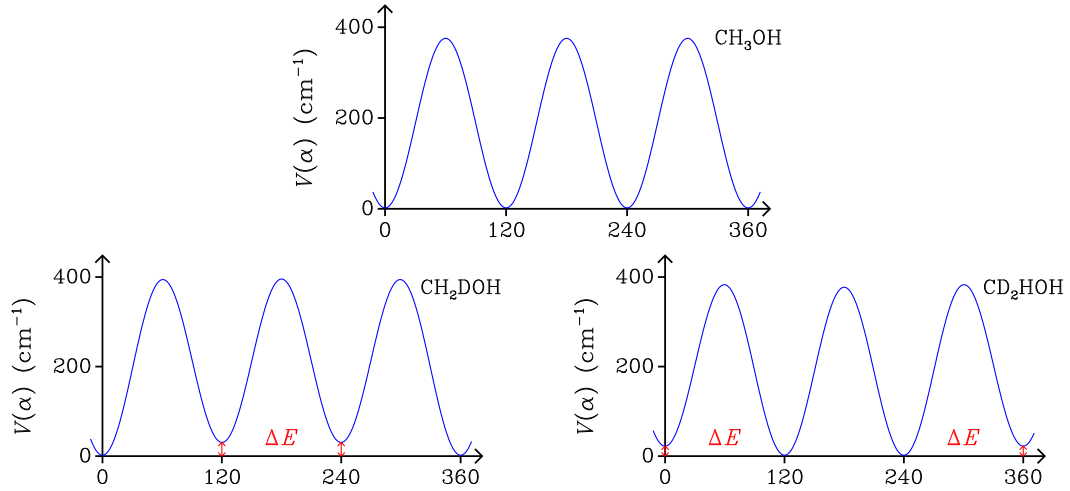


FIGURE 3.2 – Les variations des fonctions énergie potentielle torsionnelle $V(\alpha)$ des variétés isotopiques CH_3OH , CH_2DOH et CD_2HOH du méthanol sont tracées en cm^{-1} en fonction de l'angle de rotation interne α en degrés. ΔE est la différence en énergie entre les deux minima équivalents et le minimum isolé pour la variété isotopique CH_2DOH . Pour la variété isotopique CD_2HOH , c'est la différence en énergie entre le minimum isolé et les deux minima équivalents.

3.2 Hamiltonien de rotation-torsion

Le Hamiltonien de rotation-torsion a été obtenu en utilisant les résultats du paragraphe 1.2 et seuls les 3 degrés de liberté externe correspondant à la rotation globale de l'ensemble de la molécule et le degré de liberté interne correspondant à la torsion ont été retenus [39]. La rotation globale est décrite par les trois angles d'Euler χ , θ et ϕ tandis que la torsion est paramétrisée par l'angle α , tel qu'il a été introduit au paragraphe 3.1.1. La configuration de référence utilisée est celle de ce paragraphe et elle est attachée au repère mobile $O'xyz$ de façon à ce que son origine O' soit confondue avec le centre de masse de la molécule. L'axe z et le plan xz demeurent respectivement parallèles à l'axe de rotation interne et au plan contenant l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle et les atomes de carbone et d'oxygène. L'énergie cinétique de la molécule T s'obtient à l'aide de l'Eq. (1.12) où la coordonnée q doit être remplacée par l'angle α :

$$2T = \sum_{\beta,\gamma} \omega_\beta I(\alpha)_{\beta,\gamma} \omega_\gamma \quad (3.2)$$

où β et γ représentent x , y , z et α . Les composantes du tenseur d'inertie généralisé $\mathbf{I}(\alpha)$ s'obtiennent à partir des résultats de Quade et Lin [31] et de Knopp et Quade [32]. Elles sont données à la Table 3.2 où elles sont exprimées en fonction de l'angle α et à l'aide des

TABLE 3.2 – Les composantes^a du tenseur d'inertie généralisé $\mathbf{I}(\alpha)$ apparaissant à l'Eq. (3.2)

$I(\alpha)_{\beta,\gamma}$	$I(\alpha)_{\beta,\gamma}$
$I(\alpha)_{x,x}$ $I_x^0 + I_\alpha \sin^2 \alpha$	$I(\alpha)_{y,z}$ $I_x \sin \alpha$
$I(\alpha)_{y,y}$ $I_y^0 + 2I_x^1 \cos \alpha - I_\alpha \sin^2 \alpha$	$I(\alpha)_{\alpha,x}$ $I_x \cos \alpha$
$I(\alpha)_{z,z}$ $I_z^0 + 2I_x^1 \cos \alpha$	$I(\alpha)_{\alpha,y}$ $I_x \sin \alpha$
$I(\alpha)_{x,y}$ $-I_x^1 \sin \alpha - I_\alpha \sin \alpha \cos \alpha$	$I(\alpha)_{\alpha,z}$ $I_\alpha^0 + I_x^1 \cos \alpha$
$I(\alpha)_{x,z}$ $I_{xz}^0 + I_x \cos \alpha$	$I(\alpha)_{\alpha,\alpha}$ I_α^0

^aLes composantes sont données en fonction des 8 paramètres de l'Eq. (3.3).

huit paramètres :

$$I_x^0, I_y^0, I_z^0, I_{xz}^0, I_\alpha^0, I_x^1, I_x \text{ et } I_\alpha \quad (3.3)$$

qui dépendent de la configuration de référence et de la masse des atomes. La Table 3.2 montre qu'à part la composante diagonale $I(\alpha)_{\alpha,\alpha}$, toutes les composantes présentent une dépendance s'exprimant à l'aide du sinus ou du cosinus de l'angle α . A la Table 3.3, dans le cas de CD_2HOH , on pourra trouver les valeurs numériques des 8 paramètres de l'Eq. (3.3).

Le Hamiltonien quantique de rotation-torsion a été déduit des Eqs. (1.17) et (3.2). En raison des faibles variations du déterminant $|\boldsymbol{\mu}(\alpha)|$ avec l'angle α , ce terme a été négligé et la forme suivante a été obtenue [39] pour le Hamiltonien quantique de rotation-torsion :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma} J_\beta \mu(\alpha)_{\beta,\gamma} J_\gamma + V(\alpha) \quad (3.4)$$

où β et γ représentent x, y, z et α ; J_x, J_y et J_z sont définis comme à l'Eq. (1.17); J_α est $-i\partial/\partial\alpha$; $\boldsymbol{\mu}(\alpha)$ est le tenseur d'inertie généralisé inverse et $V(\alpha)$ est la fonction énergie potentielle. En accord avec le paragraphe 1.2, le tenseur $\boldsymbol{\mu}(\alpha)$ est un tenseur 4×4 qui est l'inverse du tenseur d'inertie généralisé de l'Eq. (3.2). Il n'existe pas d'expression analytique simple des composantes du tenseur $\boldsymbol{\mu}(\alpha)$ et elles doivent être obtenues numériquement.

Le Hamiltonien de l'Eq. (3.4) peut s'écrire sous la forme de la somme de trois opérateurs :

$$H = H_t + H_r + H_{as} \quad (3.5)$$

TABLE 3.3 – Valeur des paramètres impliqués dans l’expression de $\mathbf{I}(\alpha)$

Paramètre ^a	Valeur ^b	Paramètre ^a	Valeur ^b
I_x^0	24,437 258	I_x^1	0,015 693
I_y^0	24,087 717	I_α	-1,100 227
I_z^0	6,067 204	I_x	-1,078 718
I_{xz}^0	-0,098 188	I_α^0	5,316 517

^aLes 8 paramètres sont définis à la Table 3.2.

^bLes valeurs en $\text{uma} \cdot \text{Å}^2$ ont été déduites de la structure de Venkateswarlu et Gordy [43] dans le cas de CD₂HOH.

où H_t , H_r et H_{as} sont respectivement les Hamiltoniens torsionnel, rotationnel et d’asymétrie. A l’instar de El Hilali *et al.* [39], on regroupe dans le Hamiltonien torsionnel les opérateurs dépendant uniquement de l’angle α , de J_z et de J_z^2 . Ceci donne :

$$H_t = \frac{1}{2}J_\alpha\mu(\alpha)_{\alpha,\alpha}J_\alpha + \frac{1}{2}\{J_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,z}\}J_z + \frac{1}{2}\{\mu(\alpha)_{z,z} - \frac{1}{2}[\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}]\}J_z^2 + V(\alpha) \quad (3.6)$$

où $\{, \}$ est un anticommutateur. Dans cette équation, les premier, deuxième et troisième termes correspondent à l’énergie cinétique de rotation interne, au couplage de Coriolis rotation-torsion et à l’énergie rotationnelle suivant l’axe z , respectivement. Le dernier terme est l’énergie potentielle. Le Hamiltonien rotationnel contient les termes mettant en jeux la somme $J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ et prend la forme suivante :

$$H_r = \frac{1}{4}[\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}](J_x^2 + J_y^2 + J_z^2) \quad (3.7)$$

Cette équation peut être interprétée comme décrivant la rotation par rapport aux axes x et y . Enfin, le Hamiltonien d’asymétrie s’écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned} H_{as} = & \frac{1}{2}\{J_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,x}\}J_x + \frac{1}{2}\{J_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,y}\}J_y \\ & + \frac{1}{2}\{J_x, J_z\}\mu(\alpha)_{x,z} + \frac{1}{2}\{J_x, J_y\}\mu(\alpha)_{x,y} + \frac{1}{2}\{J_y, J_z\}\mu(\alpha)_{y,z} \\ & + \frac{1}{4}[\mu(\alpha)_{x,x} - \mu(\alpha)_{y,y}](J_x^2 - J_y^2) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Afin d’évaluer les effets des divers termes impliqués dans les Eqs. (3.6)–(3.8), on trouvera à la Table 3.4 des expressions numériques approchées des combinaisons linéaires de com-

TABLE 3.4 – Expression numérique des termes impliqués des Eqs. (3.6)–(3.8)

Terme ^a	Expression numérique ^b
$\frac{1}{2}\mu(\alpha)_{\alpha,\alpha}$	$+25,6678 + 0,0969 \cos \alpha + 0,0006 \cos 2\alpha$
$\frac{1}{2}\mu(\alpha)_{\alpha,z}$	$-22,4687 - 0,0484 \cos \alpha$
$\frac{1}{2}\{\mu(\alpha)_{z,z} - \frac{1}{2}[\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}]\}$	$+21,7702 + 0,0005 \cos \alpha + 0,0005 \cos 2\alpha$
$\frac{1}{4}[\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}]$	$+0,6985 - 0,0005 \cos \alpha - 0,0004 \cos 2\alpha$
$\frac{1}{4}[\mu(\alpha)_{x,x} - \mu(\alpha)_{y,y}]$	$+0,011 + 0,0004 \cos \alpha - 0,0128 \cos 2\alpha$
$\frac{1}{2}\mu(\alpha)_{\alpha,x}$	$-0,0913 + 0,1411 \cos \alpha + 0,0032 \cos 2\alpha$
$\frac{1}{2}\mu(\alpha)_{\alpha,y}$	$+0,1369 \sin \alpha + 0,0032 \sin 2\alpha$
$\frac{1}{2}\mu(\alpha)_{x,z}$	$+0,0913 - 0,0032 \cos 2\alpha$
$\frac{1}{2}\mu(\alpha)_{x,y}$	$+0,0002 \sin \alpha - 0,0064 \sin 2\alpha$
$\frac{1}{2}\mu(\alpha)_{y,z}$	$-0,0031 \sin 2\alpha$

^aCombinaisons linéaires de composantes du tenseur d'inertie généralisé inverse intervenant dans les Eqs. (3.6)–(3.8).

^bExpression numérique approchée en cm^{-1} .

posantes du tenseur d'inertie généralisé inverse intervenant dans ces équations. On peut remarquer que, les trois premiers termes de l'Eq. (3.6) étant à peu près du même ordre de grandeur, il devrait y avoir lieu un fort couplage entre la torsion et la rotation. Le seul terme de l'Eq. (3.7) est pratiquement indépendant de α ce qui implique que la rotation par rapport aux axes x et y est découplée de celle par rapport à l'axe z et de la torsion. Enfin tous les termes de l'Eq. (3.8) sont petits comparés à ceux dans les Eqs. (3.6) et (3.7).

3.2.1 Niveaux d'énergie torsionnelle

Au préalable à l'évaluation de l'énergie de rotation-torsion, on s'intéresse aux niveaux d'énergie torsionnelle qui sont les états propres du Hamiltonien de torsion H_t . Ceux-ci sont obtenus en partant de la fonction d'onde de rotation-torsion suivante :

$$|J, k, v_t\rangle = |J, k\rangle \times \phi_{k,v_t}(\alpha) \quad (3.9)$$

où $|J, k\rangle$ est la fonction d'onde rotationnelle du rotateur symétrique introduite à la fin du paragraphe 1.5; v_t est le nombre quantique torsionnel et $\phi_{k, v_t}(\alpha)$ est la fonction d'onde torsionnelle dépendant de l'angle torsionnel α . Comme la Hamiltonien de torsion H_t est diagonal dans la base des fonctions d'onde $|J, k\rangle$, on peut introduire pour chaque valeur de J et de k un opérateur ne dépendant que de α qui sera déduit de l'Eq. (3.6) en remplaçant J_z par k . Cet opérateur, qui ne dépend en fait que de k , est noté H_t^k et prend la forme suivante :

$$H_t^k = \frac{1}{2}J_\alpha\mu(\alpha)_{\alpha,\alpha}J_\alpha + \frac{1}{2}\{J_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,z}\}k + \frac{1}{2}\{\mu(\alpha)_{z,z} - \frac{1}{2}[\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}]\}k^2 + V(\alpha) \quad (3.10)$$

Les fonction d'onde $\phi_{k, v_t}(\alpha)$ vont être fonction propre du Hamiltonien torsionnel pour une valeur donnée du nombre quantique rotationnel k . On est amené à chercher les états propres de l'opérateur à l'Eq. (3.10). Pour ce faire on écrit la matrice de H_t^k dans la base des fonctions propres de la rotation interne libre $|n\rangle$ qui sont fonctions propres du moment conjugué J_α avec la valeur propre n . On les écrit :

$$|n\rangle = e^{in\alpha}/\sqrt{2\pi} \quad (3.11)$$

Le calcul des éléments de matrice de H_t^k dans la base des fonctions propres de la rotation libre ne pose pas de problème particulier [39]. Ci-dessous, seul le calcul du premier terme de H_t^k est détaillé. On a :

$$\begin{aligned} \langle n|J_\alpha\mu(\alpha)_{\alpha,\alpha}J_\alpha|m\rangle &= nm\langle n|\mu(\alpha)_{\alpha,\alpha}|m\rangle \\ &= \frac{nm}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mu(\alpha)_{\alpha,\alpha} \cos(m-n)\alpha d\alpha \end{aligned} \quad (3.12)$$

où la deuxième ligne a été obtenue en tenant compte du fait que la composante $\mu(\alpha)_{\alpha,\alpha}$ est une fonction paire de α . L'évaluation numérique du terme à la deuxième ligne de l'Eq. (3.12) s'effectue grâce aux Eqs. (A1) et (A2) de Lauvergnat *et al.* [38]. L'Equation (3.12) et des équations similaires pour les autres termes de H_t^k permettent d'obtenir sa matrice. Celle-ci est tronquée en se restreignant aux fonctions $|n\rangle$ telles que $-n_t \leq n \leq n_t$, où n_t est un entier positif, et ceci conduit à une matrice carrée $[2n_t + 1] \times [2n_t + 1]$. Sa diagonalisation numérique donne des fonctions propres et des énergies propres notées respectivement :

$$\phi_{k, v_t} = \sum_{n=-n_t}^{n_t} a_n(k, v_t)|n\rangle \quad \text{et} \quad E(k, v_t) \quad (3.13)$$

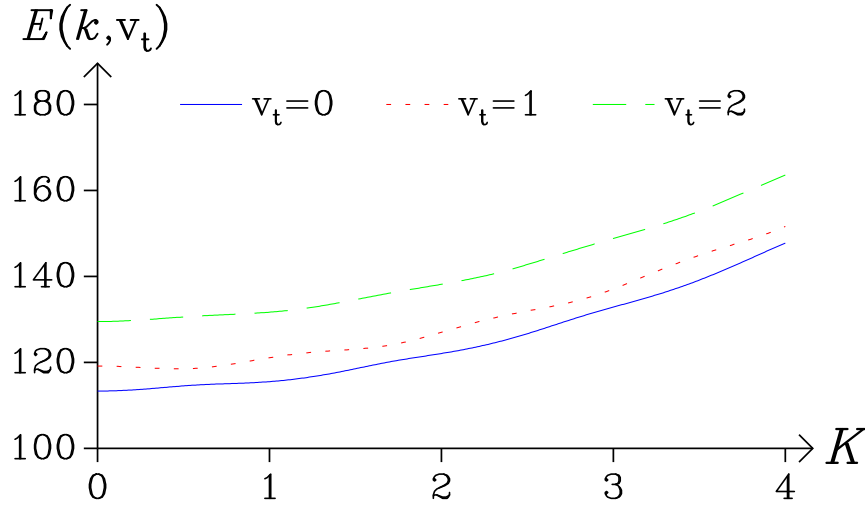


FIGURE 3.3 – Les variations de l'énergie torsionnelle $E(k, v_t)$ en cm^{-1} sont portées en fonction du nombre quantique rotationnel k pour $0 \leq k \leq 4$. Les courbes en trait continu, pointillé et tireté correspondent à $v_t = 0, 1$ et 2 , respectivement.

où $a_n(k, v_t)$ sont des coefficients choisis réels. Le calcul numérique de ces deux quantités passe par l'utilisation des Tables 3.2 et 3.3 pour l'évaluation des composantes du tenseur d'inertie généralisé. Ensuite on procède à une inversion numérique de ce tenseur. Les éléments de matrice de la fonction énergie potentielle dans l'Eq. (3.10) sont obtenus à partir de la Table 3.1.

La Figure 3.3 montre les variations de l'énergie torsionnelle pour $v_t \leq 2$ et pour $0 \leq k \leq 4$. Cette figure montre que la torsion donne lieu à une subdivision des niveaux de rotation de l'état vibrationnel de base en trois sous-niveaux correspondant à $v_t = 0, 1$ et 2 . Pour chaque valeur de v_t , les courbes présentent une variation quadratique en k^2 qui provient du troisième terme de l'Eq. (3.10). La variation semi-périodique superposée à la variation en k^2 provient du deuxième terme de l'Eq. (3.10) et traduit le couplage de Coriolis rotation-torsion. La Figure 3.4 montre également les variations de l'énergie torsionnelle mais pour une plus large gamme de valeurs de k et de v_t . Cette figure met bien en évidence les effets du couplage rotation-torsion. Elle montre aussi que chaque état vibrationnel du mode de torsion, c'est à dire les états que l'on aurait si la torsion était traitée comme un mode harmonique de petit amplitude, se voit subdivisé en trois sous-niveaux à cause de la torsion. L'écart entre ces sous-niveaux augmente au fur et à mesure que l'énergie augmente. Même si cela se voit moins bien que pour la Figure 3.3, il faut souligner que les courbes de la Figure 3.4 ne se croisent pas.

Les Figures 3.5 et 3.6 montrent les variations de la fonction d'onde de torsion $\phi_{k, v_t}(\alpha)$

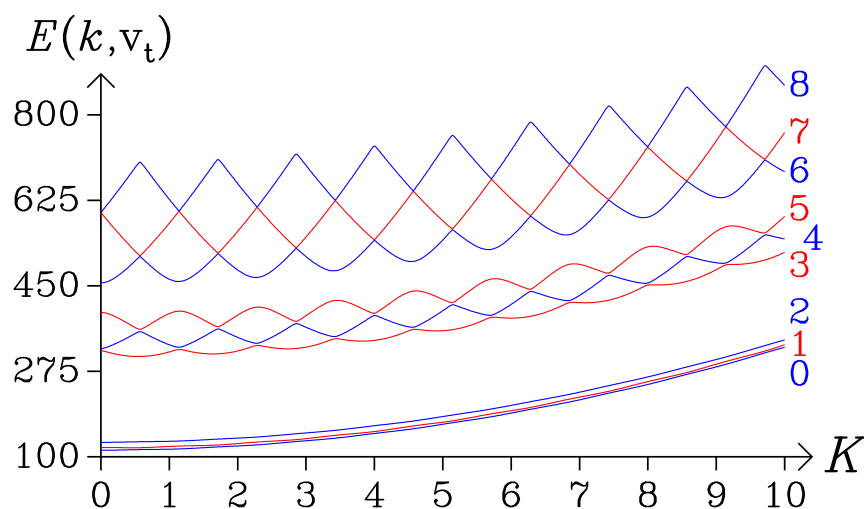


FIGURE 3.4 – Les variations de l'énergie torsionnelle $E(k, v_t)$ en cm^{-1} sont portées en fonction du nombre quantique rotationnel k pour $0 \leq k \leq 10$. La valeur du nombre quantique torsionnel v_t apparaît à droite de chaque courbe et va de 0 à 8.

en fonction de α pour $0 \leq v_t \leq 2$ et pour $k = 0$ et 7, respectivement. Pour $k = 0$ et $v_t = 0$ et 2, les fonctions d'onde sont des fonctions paires de α réelles; pour $k = 0$ et $v_t = 1$, on a une fonction d'onde impaire de α imaginaire pure. Pour $k = 7$, les fonctions d'ondes sont complexes et présentent des variations plus compliquées que pour $k = 0$. C'est une conséquence du couplage de Coriolis rotation-torsion. Pour $k = 0$ comme pour $k = 7$, les Figures 3.5 et 3.6 montrent que les fonctions d'onde torsionnelles sont centrées vers $\alpha = 0$ pour $v_t = 2$ et vers $\alpha = 120$ et 240° pour $v_t = 0$ et 1. Ce résultat est cohérent avec la forme de la fonction énergie potentielle torsionnelle donnée pour CD_2HOH à la Figure 3.2. Le comportement des fonctions d'onde de torsion pour $k = 0$ a été étudié par Su et Quade [44] et ils ont notamment déterminé sa parité en fonction de v_t . Leur résultat est reproduit à la Table 3.5 jusqu'à $v_t = 11$. Dans cette table on trouvera également le label qu'ils ont introduit et qui sera utilisé dans ce mémoire pour identifier les niveaux torsionnels même pour des valeur du nombre quantique k non nulle.

En raison de la forme de l'opérateur H_t^k on peut montrer que l'énergie de torsion satisfait à la relation suivante :

$$E(-k, v_t) = E(k, v_t) \quad (3.14)$$

C'est pourquoi dans les Figures 3.3 et 3.4, seules sont tracées les énergies pour $k \geq 0$. De même, pour $k \neq 0$ il est possible d'imposer aux fonctions d'onde de torsion correspondant

TABLE 3.5 – Parité des fonctions d’onde torsionnelles pour $k = 0$

v_t	Parité	L	v_t	Parité	L	v_t	Parité	L	v_t	Parité	L
0	paire	e_0	3	paire	e_2	6	paire	e_3	9	paire	e_5
1	impaire	o_1	4	impaire	o_2	7	impaire	o_4	10	impaire	o_5
2	paire	e_1	5	impaire	o_3	8	paire	e_4	11	impaire	o_6

Note : La parité de la fonction d’onde torsionnelle $\phi_{k,v_t}(\alpha)$ définie à l’Eq. (3.13) est donnée en fonction de v_t pour $k = 0$. La colonne L contient le label introduit par Su et Quade [44].

aux valeurs k et $-k$ de satisfaire à :

$$\phi_{-k,v_t}(\alpha) = \phi_{k,v_t}(-\alpha) = \phi_{k,v_t}(\alpha)^* \quad (3.15)$$

Ces équations impliquent que les coefficients introduits à l’Eq. (3.13), choisis réels, satisfont à :

$$a_n(-k, v_t) = a_{-n}(k, v_t) \quad (3.16)$$

3.2.2 Hamiltonien effectif de torsion

Le Hamiltonien torsionnel donné à l’Eq. (3.6) ne permet pas de rendre compte exactement des niveaux d’énergie torsionnelle de CD_2HOH , car il ignore les effets de la distorsion centrifuge. Comme au paragraphe 1.5.4, ces effets seront pris en compte en ajoutant à cet Hamiltonien des termes polynômiaux. Le Hamiltonien torsionnel modifié a été introduit par El Hilali *et al.* [39] et s’écrit :

$$\begin{aligned}
H_t = & \frac{1}{2}J_\alpha\mu(\alpha)_{\alpha,\alpha}J_\alpha + \frac{1}{2}\{J_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,z}\}K + \frac{1}{2}\{\mu(\alpha)_{z,z} - \frac{1}{2}[\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}]\}K^2 \\
& + V(\alpha) - D_{KK}K^4 + k_1J_\alpha K^3 + k_2J_\alpha^2 K^2 + k_3J_\alpha^3 K + k_4J_\alpha^4 + V_{1k}(1 - \cos \alpha)K^2 \\
& + V_{2k}(1 - \cos 2\alpha)K^2 + V_{3k}(1 - \cos 3\alpha)K^2 + V_{1fk}\{J_\alpha, \cos \alpha\}K \\
& + V_{2fk}\{J_\alpha, \cos 2\alpha\}K + V_{3fk}\{J_\alpha, \cos 3\alpha\}K
\end{aligned} \quad (3.17)$$

Les premiers termes de cet opérateur, jusqu’au terme $V(\alpha)$, sont les mêmes qu’à l’Eq. (3.6). Les 11 termes suivants sont les termes de distorsion et mettent en jeu les constantes : D_{KK} , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , V_{1k} , V_{2k} , V_{3k} , V_{1fk} , V_{2fk} , and V_{3fk} . La diagonalisation du Hamiltonien

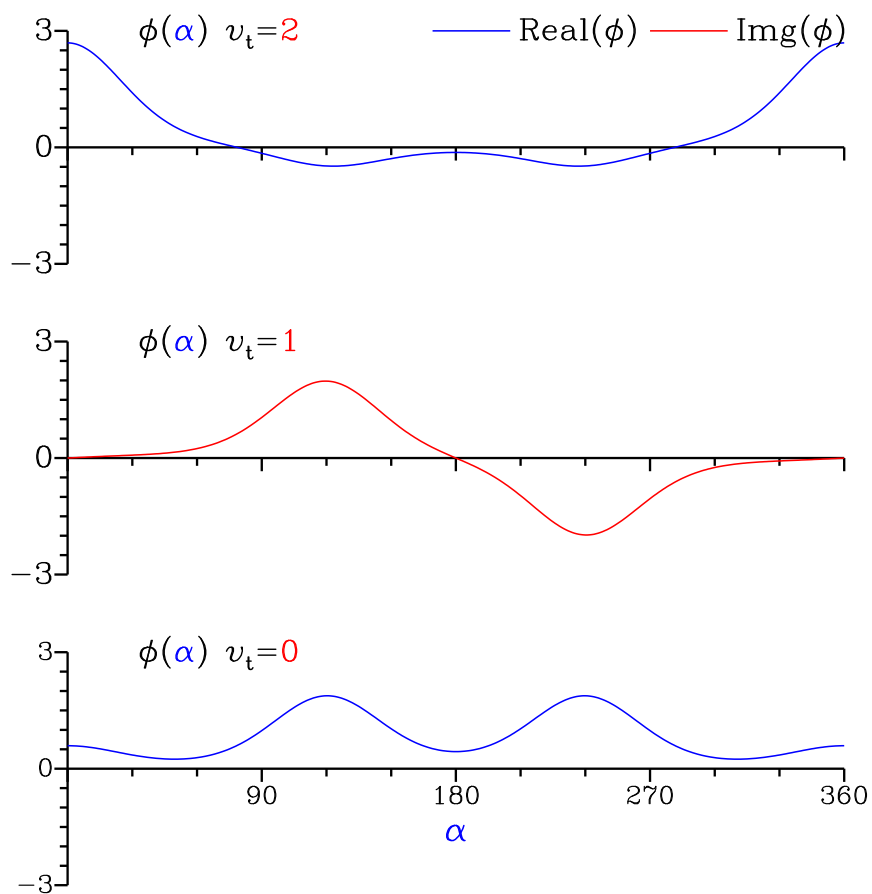


FIGURE 3.5 – Les variations des fonctions d'onde de torsion $\phi_{k,v_t}(\alpha)$ en fonctions de l'angle torsionnel α pour $0 \leq v_t \leq 2$ et $k = 0$.

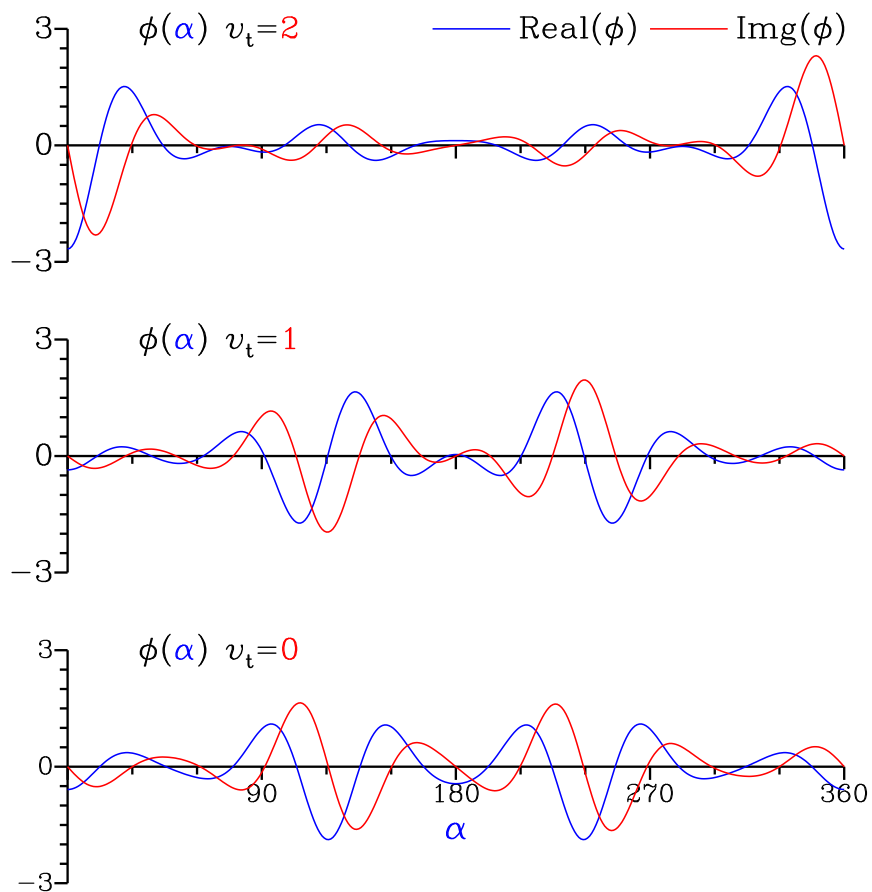


FIGURE 3.6 – Les variations des fonctions d’onde de torsion $\phi_{k,v_t}(\alpha)$ en fonctions de l’angle torsionnel α pour $0 \leq v_t \leq 2$ et $k = 7$.

effectif de torsion à l'Eq. (3.17) et l'obtention de niveaux de torsion se fait comme au paragraphe 3.2.1.

3.2.3 Niveaux d'énergie de rotation-torsion

Les niveaux de rotation-torsion de la molécule sont les niveaux d'énergie qui sont valeurs propres du Hamiltonien de rotation-torsion à l'Eq. (3.4). Dans le cas de CD₂HOH, leur énergie va être approximée en ne considérant que les deux premiers termes de ce Hamiltonien tel qu'il est écrit à l'Eq. (3.5). Comme souligné au paragraphe 3.2, ces deux termes, le Hamiltonien de torsion H_t et celui de rotation H_r , contiennent des termes dominants comparés à ceux dans le dernier terme du Hamiltonien de rotation-torsion.

L'élément de matrice diagonal de $H_t + H_r$ entre deux fonction de rotation-torsion de l'Eq. (3.9) est l'énergie de rotation-torsion :

$$E_{r-t}(J, k, v_t) = E_t(k, v_t) + B(k, v_t)J(J + 1) \quad (3.18)$$

où $E_t(k, v_t)$ est l'énergie torsionnelle définie à l'Eq. (3.13) et :

$$B(k, v_t) = \frac{1}{4} \langle \phi_{k, v_t} | [\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}] | \phi_{k, v_t} \rangle \quad (3.19)$$

L'équation (3.18) n'est valable que si les éléments de matrice non-diagonaux $\Delta v_t > 0$ du Hamiltonien de rotation H_r entre deux fonctions de torsion de l'Eq. (3.13) sont petits. La Table 3.4 montre que cette condition est satisfaite en raison de la faible dépendance de cet opérateur avec l'angle α . Les effets de l'asymétrie ne sont pas contenus dans l'Eq. (3.18). Compte tenu des Eqs. (3.14)–(3.16), on peut montrer que $E_{r-t}(J, k, v_t) = E_{r-t}(J, -k, v_t)$

3.3 Propriétés de symétrie de CD₂HOH

Comme démontré par Longuet-Higgins [19], le groupe de symétrie à utiliser pour le traitement d'une molécule non-rigide est le groupe de permutation-inversion et est différent de celui de sa configuration d'équilibre, qui est un groupe ponctuel. Dans le cas de CD₂HOH, son groupe de symétrie peut s'obtenir à partir de celui de la variété normale, déterminé par Hougen *et al.* [45]. Le groupe de permutation-inversion obtenu est un groupe d'ordre 2 contenant les opérations :

$$E \quad \text{et} \quad (12)^* \quad (3.20)$$

TABLE 3.6 – Table de caractères du groupe $C_s(M)$

G_6	E	$(12)^*$	
A'	1	1	T_x, R_y, T_z, R_δ
A''	1	-1	R_x, T_y, R_z, T_δ

Note : En plus de la table de caractères, les représentations irréductibles auxquelles appartiennent les composantes d'opérateurs polaires T et axiaux R dans le repère lié à la molécule et dans celui lié au laboratoire. Dans ce dernier cas, les composantes sont indiquées par δ qui vaut X, Y ou Z .

où E est l'identité et $(12)^*$ représente la permutation (12) des deux atomes de deutérium suivie de E^* l'opération d'inversion. Les effets des opérations de permutation-inversion (12) et E^* sont décrits en détail après l'Eq. (2.1) et ne sera pas répété ici.

Dans le cas de CD₂HOH, les coordonnées choisies pour décrire la molécule au paragraphe 3.1 sont l'angle de torsion α et les trois angles d'Euler χ, θ et ϕ . Les effets de l'opération $(12)^*$ sur ces coordonnées est le suivant :

$$\begin{cases} \alpha \rightarrow 2\pi - \alpha \\ \chi \rightarrow \pi - \chi \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \phi \rightarrow \pi + \phi \end{cases} \quad (3.21)$$

Ce résultat provient du choix fait pour la configuration de référence au paragraphe 3.1.1 et de la façon dont le repère mobile est attaché à la molécule. Comme indiqué à la Table 7-1 du livre de Bunker [6], la modification des angles d'Euler apparaissant à l'Eq. (3.21) correspond à une rotation du repère mobile de 180° par rapport à son l'axe y . En accord avec Bunker [6], le groupe de symétrie de permutation-inversion sera noté $C_s(M)$. Il est isomorphe au groupe ponctuel C_s et les représentations irréductibles de ce dernier ainsi que sa table de caractères seront utilisées. Cette dernière est donnée à la Table 3.6.

En utilisant l'Eq. (10-22) du livre de Bunker [6], relative aux transformations des fonctions d'onde rotationnelles, et de l'Eq. (3.15), on peut déterminer les effets de $(12)^*$ sur les

fonction d'onde rotationnelle et torsionnelle :

$$\begin{cases} (12)^*|J, k\rangle = (-1)^{J-k}|J, -k\rangle \\ (12)^*\phi_{k,v_t}(\alpha) = \phi_{-k,v_t}(\alpha) \end{cases} \quad (3.22)$$

Ce résultat nous conduit à introduire les combinaisons linéaires de fonction d'onde de rotation-torsion :

$$|J, K, v_t, \pm\rangle = \begin{cases} [|J, K\rangle \times \phi_{K,v_t}(\alpha) \pm |J, -K\rangle \times \phi_{-K,v_t}(\alpha)] / \sqrt{2} & \text{pour } K > 0 \\ |J, 0\rangle \times \phi_{0,v_t}(\alpha) & \text{pour } K = 0 \end{cases} \quad (3.23)$$

où K est un entier positif. Compte tenu de la Table 3.6, il est possible d'obtenir la représentation irréductible Γ à laquelle les fonctions d'onde de cette équation appartiennent :

$$\Gamma(|J, K, v_t, \pm\rangle) = \begin{cases} A'(A'') \text{ si } \pm (-1)^{J+K} = +1(-1) & \text{pour } K > 0 \\ A'(A'') \text{ si } P(v_t)(-1)^J = +1(-1) & \text{pour } K = 0 \end{cases} \quad (3.24)$$

où $P(v_t)$ s'obtient à partir de la Table 3.5 et vaut $+1$ (-1) si la fonction d'onde torsionnelle est paire (impaire).

3.4 Prise en compte de l'asymétrie

On rend compte des effets de l'asymétrie en évaluant les effets du Hamiltonien d'asymétrie de l'Eq. (3.8) pour deux niveaux $|J, K, v_t, +\rangle$ et $|J, K, v_t, -\rangle$, avec $K > 0$, comme définis à l'Eq. (3.23). Il n'y a que pour $K = 1$ que ces effets peuvent être exprimés au premier ordre. On obtient :

$$E(J, K = 1, v_t, \pm) = E_{r-t}(J, K = 1, v_t) \pm \frac{1}{2} J(J+1) S(K = 1, v_t) \quad (3.25)$$

où le paramètre d'asymétrie $S(K = 1, v_t)$ s'exprime à l'aide d'une intégrale mettant en jeu les composantes de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé $\boldsymbol{\mu}(\alpha)$ apparaissant à l'Eq. (3.8). En utilisant l'Eq. (3.15) on obtient :

$$S(K = 1, v_t) = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} [\mu(\alpha)_{x,x} - \mu(\alpha)_{y,y}] |\phi_{k=1,v_t}|^2 d\alpha \quad (3.26)$$

TABLE 3.7 – Le paramètre d'asymétrie $S(K, v_t)$ pour $K = 1$ et $0 \leq v_t \leq 5$

v_t	$S(K, v_t)$	v_t	$S(K, v_t)$	v_t	$S(K, v_t)$
0	18,9	2	8,0	4	4,2
1	20,3	3	5,0	5	13,4

Note : Les valeurs en 10^{-3} cm^{-1} sont calculées à partir de l'Eq. (3.26).

La Table 3.7 donne les valeurs de $S(K = 1, v_t)$ pour $0 \leq v_t \leq 5$. On pourra remarquer des variations assez grandes qui proviennent du fait que la molécule n'est que faiblement asymétrique, c'est à dire, que $\mu(\alpha)_{x,x}$ et $\mu(\alpha)_{y,y}$ sont très proches, comme le confirme la Table 3.4.

3.5 Spectre de rotation-torsion

Le spectre de torsion est constitué de l'ensemble des sous bandes reliant deux niveaux de torsion K, v_t . La structure rotationnelle d'une sous bande torsionnelle est formée des transitions rotationnelles suivantes :

$$J', K', v'_t, \pm \leftarrow J'', K'', v''_t, \pm \quad (3.27)$$

où les signes ' et '' identifient les nombres quantiques des niveaux du haut et du bas, respectivement. En raison de la règle de sélection $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ introduite au paragraphe 2.1.3, chaque sous bande présente une structure rotationnelle avec des branches P , Q et R suivant que ΔJ vaut -1 , 0 et $+1$. C'est généralement la branche Q qui est la plus facilement reconnaissable, car elle est constituée d'un ensemble de transitions proches. Cette caractéristique a permis d'attribuer il y a longtemps le spectre de torsion de la variété normale du méthanol même si les branches Q n'étaient pas résolues dans les spectres infrarouges disponibles à l'époque [29, 46, 47].

En accord avec l'Eq. (3.27), les sous bandes torsionnelles sont notées $K', v'_t \leftarrow K'', v''_t$ et sont centrées au nombre d'onde $\sigma = E_t(K', v'_t) - E_t(K'', v''_t)$. La Figure 3.7 montre une petite portion du spectre enregistré pour CD_2HOH dans l'infrarouge lointain, qui sera présenté au chapitre 5. On voit facilement la sous bande torsionnelle $K = 9, v_t = 7 \leftarrow 8, 0$ qui est centrée au nombre d'onde $\sigma = 490,5 \text{ cm}^{-1}$.

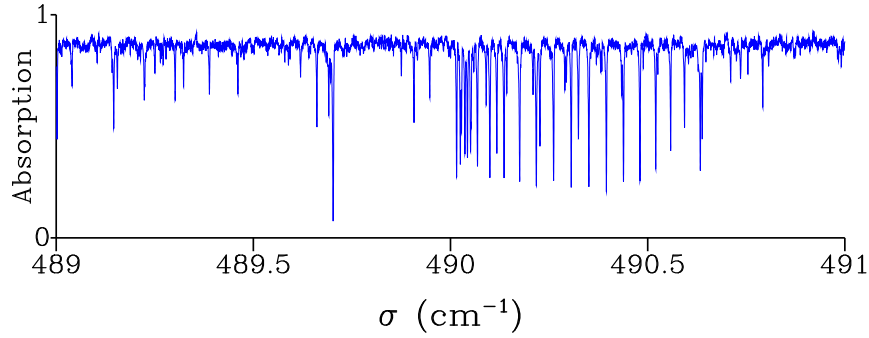


FIGURE 3.7 – Dans cette portion du spectre haute résolution de CD_2HOH on peut voir facilement la branche Q de la sous bandes torsionnelle $K = 9, v_t = 7 \leftarrow 8, 0$.

3.5.1 Intensité des sous bandes torsionnelles

En accord avec des travaux antérieurs sur le spectre de torsion de la variété normale [29, 46, 47] et celui de CH_2DOH [39], on adopte une expression simplifiée de l'intensité d'une sous bande torsionnelle, basée sur celle de l'intensité d'une transition rovibrationnelle d'absorption, qui fait intervenir l'élément de matrice du moment dipolaire. L'intensité I de la sous bande de torsion $K', v_t' \leftarrow K'', v_t''$ est donnée par :

$$I(K', v_t' \leftarrow K'', v_t'') = |\langle \phi_{K', v_t'} | \mu_i | \phi_{K'', v_t''} \rangle|^2 \sigma \times \{ \exp[-E(K'', v_t'')/kT] - \exp[-E(K', v_t')/kT] \}, \quad (3.28)$$

où σ est le nombre d'onde de la sous bande de torsion, T est la température en degré kelvin, k est le facteur de Boltzmann et $\langle \phi_{K', v_t'} | \mu_i | \phi_{K'', v_t''} \rangle$ est l'élément de matrice du moment dipolaire entre les fonctions torsionnelles du niveau du haut et celle du niveau du bas. En raison de la façon dont le système d'axe mobile est attaché à la molécule, seules les composantes du moment dipolaire μ_x^0 et μ_z^0 sont non nulles. Le facteur torsionnel dans l'Eq. (3.28) devient :

$$\langle \phi_{K', v_t'} | \mu_i | \phi_{K'', v_t''} \rangle = \mu_i^0 \sum_{n=-n_t}^{n_t} a_n(K', v_t') a_n(K'', v_t''), \quad (3.29)$$

où $i = x$ or z et $a_n(K, v_t)$ est les coefficients introduits à l'Eq. (3.13). Comme on ne cherche qu'à obtenir des intensités relatives, on prendra pour simplifier $\mu_x^0 = \mu_z^0 = 1$ Debye. En partant du calcul de l'énergie de torsion au paragraphe 3.2.1, le nombre d'onde des bandes de torsion permises a été calculé ainsi que leur intensité grâce à l'Eq. (3.28) utilisée pour une température de 296 K. La Figure 3.8 montre le résultat du calcul. Chaque bande

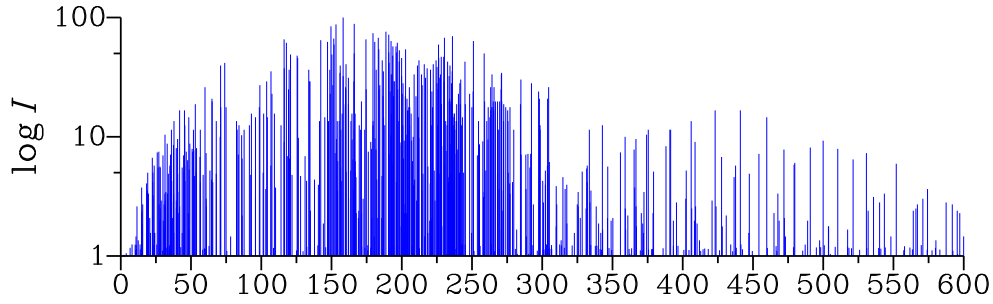


FIGURE 3.8 – Les sous bande de torsion de CD_2HOH entre 0 et 600 cm^{-1} . Chaque sous bande est représenté par ligne verticale dont la hauteur est le logarithme à base 10 de son intensité relativement à celle de la sous bande la plus intense.

est représentée par une ligne verticale dont la hauteur est fonction de son intensité. On peut remarquer un grand nombre de sous bandes vers 200 cm^{-1} . Ce serait le centre de la bande fondamentale de torsion si celle-ci était un mode vibrationnel harmonique de petite amplitude.

3.5.2 Hamiltoniens de rotation-torsion

Le modèle simplifié introduit au paragraphe 3.2 ne suffit pas à rendre compte des niveaux d'énergie de rotation-torsion. Pour ce faire il faut considérer tous les éléments de matrices non-diagonaux $\Delta K > 0$ provenant du Hamiltonien d'asymétrie de l'Eq. (3.8). Afin de calculer l'énergie de rotation-torsion il existe deux approches qui ont déjà été utilisées dans le cas de la variété monodeutérée CH_2DOH [41].

La première est basée sur le Hamiltonien de quantique de rotation-torsion apparaissant à l'Eq. (3.4) auquel on a ajouté des termes de distorsion rendant compte du couplage avec les modes vibrationnels de faible amplitude. Cette première approche a été appliquée aux niveaux de rotation-torsion avec de CH_2DOH [41] avec $K \leq 9$, $v_t \leq 2$ et $J \leq 25$ et elle sera utilisée dans cette thèse au chapitre 5.

La deuxième approche, introduite dans le cas de la variété normale par Fisher *et al.* [48], est purement effective. Elle est basée sur les Eqs. (3.18) et (3.25) que l'on développe suivant les puissances de $J(J+1)$. L'énergie d'un niveau de rotation-torsion J, K, v_t, \pm est donnée par :

$$E(J, K, v_t, \pm) = \sum_{m \geq 0} a_m(K, v_t) [J(J+1)]^m \pm \frac{1}{2} W(J, K, v_t) \quad (3.30)$$

où $a_m(K, v_t)$, avec $m \geq 0$, sont des constantes et où le terme d'asymétrie $W(J, K, v_t)$

s'écrit :

$$W(J, K, v_t) = \frac{(J + K)!}{(J - K)!} \{S(K, v_t) + J(J + 1)T(K, v_t) + [J(J + 1)]^2 U(K, v_t) + [J(J + 1)]^3 V(U, v_t)\} \quad (3.31)$$

où $S(K, v_t)$, $T(K, v_t)$, $U(K, v_t)$ et $V(K, v_t)$ sont des constantes. Le développement purement effectif des Eqs. (3.30) et (3.31) donne de bon résultats dans le cas du méthanol et de ses variété isotopique, car ce sont des molécule faiblement asymétriques.

Chapitre 4

Dispositifs expérimentaux

4.1 Spectroscopie par transformée de Fourier

Dans ce paragraphe, nous rappelons le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier (TF) et nous abordons quelques-unes de ses limitations. Nous décrivons également le spectromètre IFS 125HR de la ligne AILES au synchrotron SOLEIL, qui nous a servi pour l'enregistrement des spectres infrarouges utilisés dans cette thèse.

4.1.1 L'interféromètre de Michelson

L'interférométrie par transformée de Fourier est basée sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Comme le montre la Figure 4.1, il est constitué d'une source émettant un faisceau lumineux qui est divisé en deux faisceaux orthogonaux par une lame mince à faces parallèles appelée séparatrice. L'un des faisceaux part en direction d'un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile. Ces deux faisceaux vont être réfléchis par ces miroirs avant de se recombiner au niveau de la séparatrice. N'ayant pas parcouru le même chemin optique, ils vont présenter une différence de marche optique $\delta = 2(d_2 - d_1)$. Après recombinaison, le faisceau est recueilli au niveau d'un détecteur où il est amplifié, digitalisé et enregistré sur ordinateur. Ce signal correspond à l'intensité lumineuse au niveau du détecteur en fonction de la différence de marche optique δ .

Dans le cas où le rayonnement émis par la source est monochromatique de longueur d'onde λ , le détecteur reçoit un signal non nul lorsque les faisceaux réfléchis par les miroirs interfèrent constructivement et sont en phases sur la lame séparatrice. Il faut pour cela que

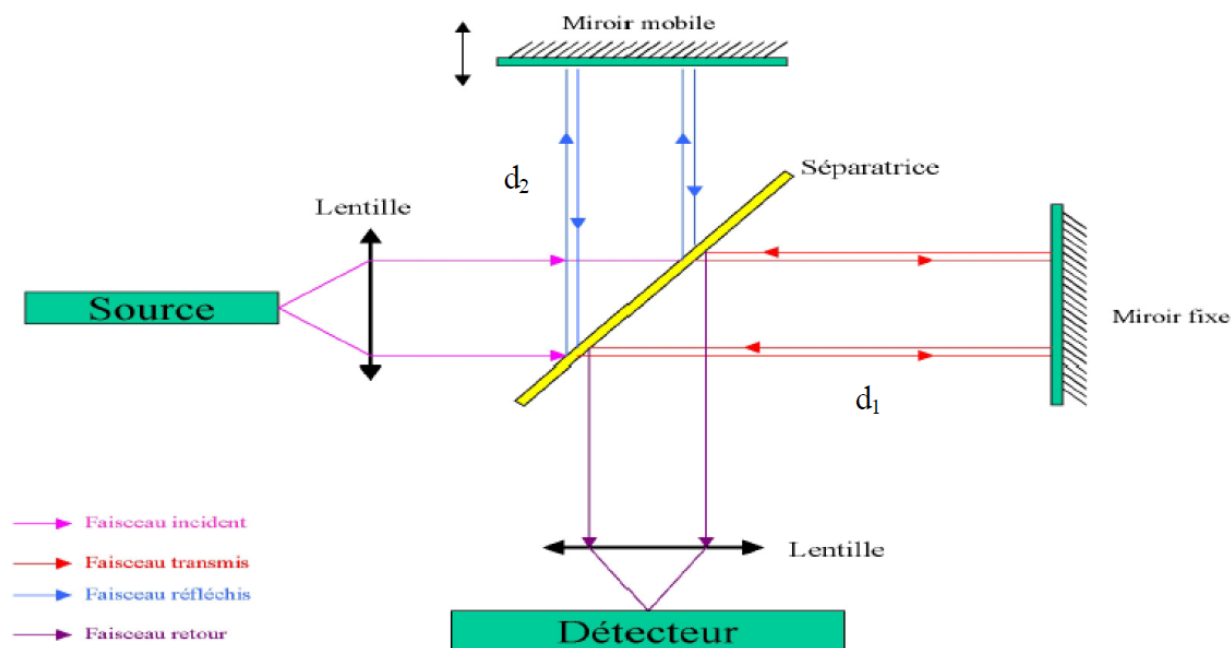


FIGURE 4.1 – Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.

la différence de marche optique δ soit un multiple entier de la longueur d'onde λ :

$$\delta = p\lambda \quad (4.1)$$

avec $p = 0, \pm 1, \pm 2, \text{ etc.}$ Dans le cas général, l'intensité recueillie au niveau du détecteur s'exprime comme suit :

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I_0[1 + \cos(2\pi\frac{\delta}{\lambda})] = \frac{1}{2}I_0[1 + \cos(2\pi\delta\sigma)] \quad (4.2)$$

où I_0 est l'intensité de la source monochromatique et $\sigma = 1/\lambda$ son nombre d'onde. Cette expression est composée de deux termes, un terme constant $I_0/2$ et un terme modulé, exploitable, appelé interférogramme. Il varie sinusoidalement et prend la forme suivante :

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I_0 \cos(2\pi\delta\sigma) \quad (4.3)$$

L'interférogramme d'une source polychromatique composé de plusieurs nombres d'onde σ_i est la somme des interférogrammes de chaque nombre d'onde. En remplaçant l'Eq. (4.3)

par une intégrale, il vient :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\delta\sigma) d\sigma \quad (4.4)$$

où $B(\sigma)$ dépend de la densité spectrale $I(\sigma)$ de la source polychromatique par :

$$B(\sigma) = \frac{1}{2}I(\sigma) \quad (4.5)$$

L'Eq (4.4) montre que l'interférogramme met en jeu une intégrale de $-\infty$ à $+\infty$ atteignant son maximum à la différence de marche optique nulle, pour laquelle toutes les ondes interfèrent constructivement. D'après les propriétés de la transformée de Fourier, on peut à partir de l'interférogramme remonter à la densité spectrale¹ par :

$$B(\sigma) = \text{TF}[I(\delta)] = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\sigma) d\delta \quad (4.6)$$

En réalité, il n'est pas possible de remonter exactement à la densité spectrale, car l'interférogramme n'est disponible que jusqu'à une différence de marche finie δ_{\max} . En tenant compte du fait que $I(\delta)$ est une fonction paire de δ , l'Eq. (4.6) devient :

$$B_{\text{obs}}(\sigma) = 2 \int_0^{\delta_{\max}} I(\delta) \cos(2\pi\delta\sigma) d\delta \quad (4.7)$$

où $B_{\text{obs}}(\sigma)$ est le signal observé que l'on obtient après transformation de Fourier de l'interférogramme. En général on a $B_{\text{obs}}(\sigma) \approx B(\sigma)$.

4.1.2 Limitations de l'interféromètre à transformée de Fourier

Comme nous venons de le mentionner, l'interférogramme ne peut être obtenu que jusqu'à une différence de marche finie $\delta_{\max} = 2L$, où L est le déplacement maximale du miroir mobile. On prend en compte théoriquement cette limitation en considérant que l'interférogramme réel $I_{\text{obs}}(\delta)$ est le produit de $I(\delta)$ par une fonction $f(\delta)$, appelée fonction de troncacion :

$$I_{\text{obs}}(\delta) = I(\delta) \cdot f(\delta) \quad (4.8)$$

1. En fait, l'Eq. (4.6) ne permet de remonter qu'à la partie paire de la densité spectrale. Un facteur multiplicatif $1/2\pi$ est omis dans cette équation.

où $f(\delta)$ est la fonction rectangulaire définie par :

$$f(\delta) = \begin{cases} 1 & \text{si } -\delta_{\max} \leq \delta \leq +\delta_{\max} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.9)$$

La transformée de Fourier de l'interférogramme réel devient alors :

$$B_{\text{obs}}(\sigma) = \text{TF}[I_{\text{obs}}(\delta)] = B(\sigma) \otimes \text{sinc}(2\pi\sigma\delta_{\max}) \quad (4.10)$$

où $\text{sinc } x = \sin x/x$ est la fonction sinus cardinal. L'Eq. (4.10) montre que le spectre observé résulte de la convolution de $B(\sigma)$ et $\text{sinc}(2\pi\sigma\delta_{\max})$, les transformées de Fourier des fonctions $I(\delta)$ et $f(\delta)$, respectivement. La fonction $\text{sinc}(2\pi\sigma\delta_{\max})$ est nulle quand le nombre d'onde est un multiple non-nul de $1/2\delta_{\max}$; elle est alternativement positive et négative autour de ces valeurs et présente un maximum pour $\sigma = 0$. Son lobe maximum a une largeur à mi-hauteur de $1,207/2\delta_{\max}$. Cette largeur serait celle de la raie d'une source monochromatique et elle fixe la limite de résolution d'un spectromètre à transformée de Fourier. Deux raies monochromatiques ne pourront pas être résolues si la différence de leur nombre d'onde $\delta\sigma$ est inférieure à cette largeur. On introduit le pouvoir de résolution R comme un nombre sans dimension égale au rapport de σ le nombre d'onde moyen des deux transitions à $\delta\sigma$ par :

$$R = \frac{\sigma}{\delta\sigma} = 2\delta_{\max}\sigma \quad (4.11)$$

Plus le rapport R est élevé, meilleure est la résolution du spectromètre. L'Eq. (4.11) montre que dans le cas de l'interféromètre de Michelson, une grande valeur de R s'obtient en enregistrant le maximum de franges dans l'interférogramme.

Une autre limitation de l'interféromètre à transformée de Fourier résulte de la taille finie de l'ouverture d'entrée du faisceau. Entre la source infrarouge et l'interféromètre on place un iris dont le rayon r ne peut être infiniment petit. Le faisceau lumineux est alors constitué de plusieurs rayons qui font un angle α par rapport à l'axe optique. Soit f la distance focale d'entrée de l'interféromètre, l'angle α varie de 0 à une valeur maximale α_{\max} donnée par :

$$\alpha_{\max} = \frac{r}{f} \quad (4.12)$$

Pour chaque rayon le chemin optique devient $\delta \cos \alpha$. L'interférogramme résulte de la superposition de ces rayons et, dans le cas d'une source monochromatique de nombre d'onde

σ et d'intensité I_0 , il se met sous la forme suivante :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} I_0 \operatorname{sinc}\left(\frac{\pi\sigma\delta\alpha_{\max}^2}{2}\right) \cos\left[2\pi\sigma\delta\left(1 - \frac{\alpha_{\max}^2}{4}\right)\right] \quad (4.13)$$

Cette correction de l'expression de l'interférogramme a pour effet d'introduire le facteur d'échelle :

$$1 - \frac{\alpha_{\max}^2}{4} \quad (4.14)$$

pour le nombre d'onde et de multiplier l'enveloppe de l'interférogramme par la fonction

$$\operatorname{sinc}\left(\frac{\pi\sigma\delta\alpha_{\max}^2}{2}\right) \quad (4.15)$$

qui varie avec σ et δ . Le premier effet est surtout sensible aux grands nombres d'onde. Prenons un exemple concret avec l'interféromètre de la ligne AILES à SOLEIL caractérisé par une distance focale d'entrée de 418 mm. En utilisant une source dont l'étendue serait limitée par un iris de rayon 1 mm, cet effet induira à 1000 cm^{-1} un décalage de $1,43 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ sur la position des raies. Ce qui n'est pas négligeable et doit être pris en compte lors de la calibration des spectres. Le second effet se traduit physiquement par l'observation de franges circulaires à la sortie de l'interféromètre. On minimise cet effet en prenant α_{\max} tel qu'au nombre d'onde maximum σ_{\max} et à la différence de marche maximale δ_{\max} , la fonction $\operatorname{sinc} x$ à l'Eq. (4.15) soit encore assez proche de 1. On choisit $x = \pi/2$, ce qui donne :

$$\sigma_{\max} \delta_{\max} \alpha_{\max}^2 = 1 \quad (4.16)$$

Par le biais des Eqs. (4.12) et (4.11), on peut exprimer la solution de cette équation avec le rayon de l'iris r , la distance focale f et le pouvoir de résolution R :

$$r = f \sqrt{\frac{2}{R}} \quad (4.17)$$

En prenant encore l'exemple concret du spectromètre à haute résolution de la ligne AILES à SOLEIL, où le pouvoir de résolution maximum à 1000 cm^{-1} est d'environ 8.82×10^5 , on trouve que le diamètre de l'ouverture optimale est de 1.25 mm en prenant comme ci-dessus une distance focale de 418 mm. Cependant, la taille de l'image de la source en entrée de l'interféromètre est réglée à 0.75 mm pour un nombre d'onde moyen de 1000 cm^{-1} . Ce calcul confirme à posteriori que la source synchrotron est bien adaptée à des mesures à ce nombre d'onde, à la résolution maximum de l'interféromètre, et ce sans utiliser d'iris.

L'absence de ce dernier permet de plus de s'affranchir de ses défauts : perte du signal, émission parasite de corps noir et bruit dans le cas de mouvements du faisceau [49].

4.1.3 Avantages de la spectroscopie par transformée de Fourier

La spectroscopie par transformée de Fourier a révolutionné le domaine de la spectroscopie large bande. Elle a des avantages considérables comparée à la spectroscopie avec des spectromètres dispersifs. L'utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier présente plusieurs avantages importants :

1. On peut observer tous les éléments d'un spectre simultanément sans augmenter le bruit. On peut démontrer, grâce à la statistique de Poisson, que le rapport signal sur bruit S/B du spectromètre à transformée de Fourier est plus grand que le S/B du spectromètre à réseau d'un facteur \sqrt{n} où n représente le nombre d'éléments spectraux. Cet avantage est aussi nommé « avantage de Fellgett ou avantage multiplexe. » Toutefois, cet avantage était surtout important à l'époque des premiers systèmes à transformée de Fourier. Maintenant les détecteurs utilisés sont plus sensibles et cet avantage est en partie réduit. Cependant pour des cas où les conditions expérimentales varient légèrement avec le temps, cet avantage demeure important car on peut malgré tout considérer que, tous les éléments spectraux étant identiquement affectés, les intensités relatives au sein des différentes bandes seront conservées.
2. De plus, la comparaison effectuée entre les valeurs de S/B des deux types de système est basée sur l'hypothèse que le signal utile est comparable dans les deux cas. Or, Jacquinet et Dufour ont démontré que, pour une même résolution et une même surface de faisceau, l'angle solide maximum du faisceau collimaté passant dans un interféromètre est plus important que l'angle solide d'un faisceau sur un prisme ou un réseau. Ce phénomène est lié à la symétrie circulaire de l'interféromètre à transformée de Fourier, alors que l'ouverture d'un spectromètre à réseau est une fente verticale. Une conséquence est que davantage de photons sont recueillis dans le cas d'un interféromètre. Ceci facilite notamment les mesures à haute résolution et est également à prendre en compte dans les comparatifs de S/B en ce qui concerne le bruit de détecteur.
3. Le pouvoir de résolution peut atteindre les millions dans le cas d'un spectromètre TF. Elle est obtenue pour un spectre en effectuant le rapport entre la fréquence, ou le nombre d'onde, et la résolution. Il est quasiment impossible de l'obtenir avec

un spectromètre conventionnel dispersif. Seuls les spectromètres utilisant des sources laser peuvent dépasser ces performances dans le domaine infrarouge. Cela est toutefois possible dans des gammes spectrales réduites.

4.1.4 L'interféromètre à haute résolution Bruker 125HR

Pour l'enregistrement des spectres du phosgène et ceux du méthanol doublement deutéré dans l'infrarouge lointain, nous avons utilisé l'interféromètre à haute résolution Bruker 125HR de la ligne AILES à SOLEIL. Cet instrument couvre une large gamme spectrale allant du térahertz au visible moyen (10 à 20000 cm^{-1}) avec une résolution nominale maximale de 0,00102 cm^{-1} . D'une manière générale les interféromètres à haute résolution Bruker 125HR sont constitués de quatre compartiments que l'on peut observer sur la Figure 4.2. Il s'agit des compartiments sources internes, séparatrices, échantillons et détecteurs. Le compartiment des sources internes permet de plus d'utiliser une source externe comme le synchrotron en ayant recours à un port d'entrée auxiliaire (input port). Le rayonnement (faisceau) émis par ces sources passe au deuxième compartiment constitué de miroirs réflecteurs et d'une lame séparatrice semi-réfléchissante via un iris d'entrée (aperture changer). Ce compartiment est le cœur de l'interféromètre. Dans ce compartiment, le faisceau réfléchi par les deux miroirs (miroir mobile et miroir fixe) se recombine au niveau de la séparatrice. Il sera ensuite réfléchi par trois miroirs avant d'arriver dans le compartiment échantillon (cellules internes) via un filtre optique (filter changer). Sur la face avant du compartiment échantillon se trouve des ports de sortie que l'on peut utiliser pour faire passer le faisceau dans des cellules externe à réflexions multiples, comme c'est le cas dans le présent travail. Après passage dans l'échantillon, le faisceau est ensuite réfléchi par deux miroirs avant d'arriver dans le compartiment des détecteurs.

4.2 Détecteurs et séparatrices infrarouges

4.2.1 Les détecteurs

Les détecteurs infrarouges sont répartis en deux catégories. Les photo-détecteurs qui génèrent un signal électrique mesurable (tension ou courant) grâce à l'interaction directe des électrons du matériau le constituant avec le rayonnement incident. Les détecteurs thermiques dans lesquels le signal de sortie est induit par un changement des propriétés physiques du matériau (variation de la résistance) suite à une variation de température

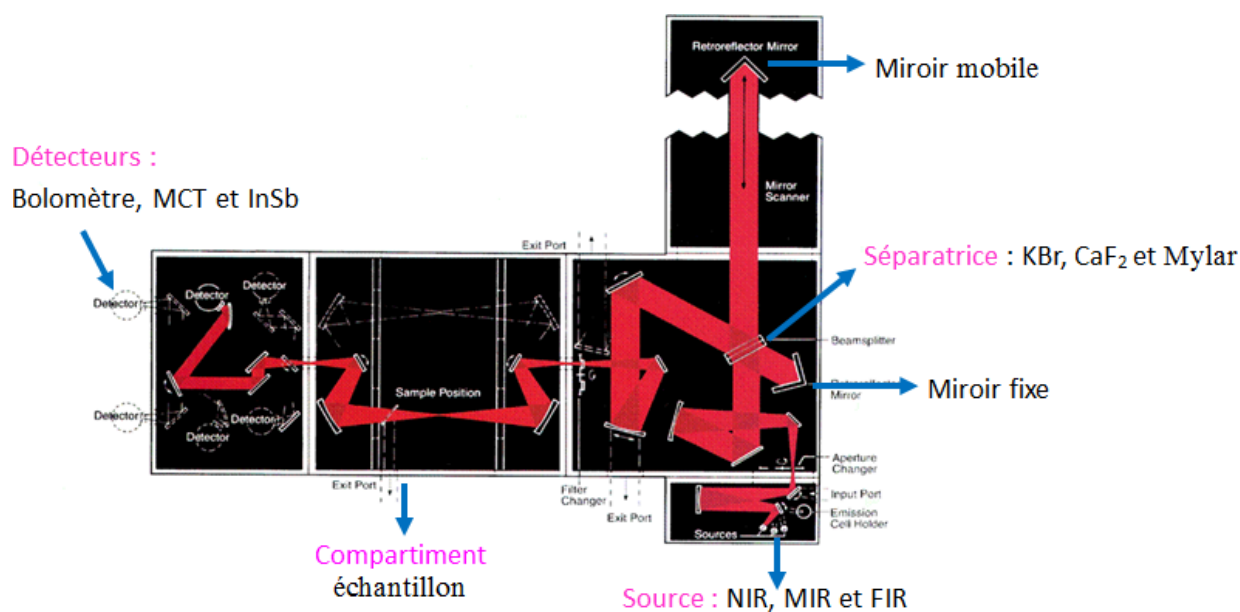


FIGURE 4.2 – Représentation schématique des différents compartiments d'un interféromètre à haute résolution Bruker 125HR.

due à l'absorption du rayonnement incident. Ces détecteurs sont caractérisés suivant leur sensibilité, leur gamme spectrale ainsi que leur fréquence de réponse. Un détecteur est dit performant, s'il présente un rapport signal sur bruit S/B élevé. Dans ce manuscrit, nous nous intéressons aux détecteurs utilisés pendant notre thèse. Ils sont au nombre de trois.

- Le détecteur MCT (tellure de mercure-cadmium) entre dans la famille des photo-détecteurs, car il met en jeu un effet photoconducteur. Il est opérationnel dans l'infrarouge moyen et lointain ($600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) et nous a servi pour l'enregistrement de nos spectres dans ces régions. C'est un détecteur très sensible au rayonnement infrarouge qui produit un bon signal même en cas de faible flux et présente un temps de réponse court. Cependant il doit être refroidi à l'azote liquide (77 K) au moins toutes les dix-sept heures.
- Le détecteur InSb (antimoniure d'indium) est comme le détecteur MCT un détecteur quantique mais il est par contre photovoltaïque. Il fonctionne dans l'infrarouge moyen et proche et nécessite aussi un refroidissement à l'azote liquide. Il est plus sensible que le MCT, mais avec une longueur d'onde de coupure beaucoup plus petite $5,4\ \mu\text{m}$ ou 1850 cm^{-1} . L'agencement des détecteurs MCT et InSb dans le compartiment des détecteurs de l'interféromètre peut être vu à la Figure 4.3.
- Le détecteur bolomètre entre dans la famille des détecteurs thermiques. Il est souvent utilisé, comme dans notre cas, pour travailler dans l'infrarouge lointain où il possède

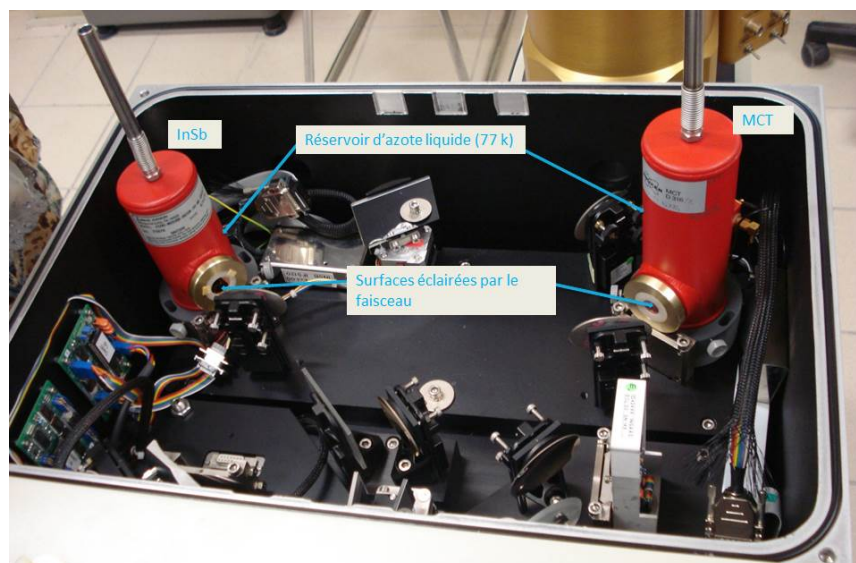


FIGURE 4.3 – Vue des détecteurs utilisés dans l'interféromètre à haute résolution Bruker 125HR. On peut voir à droite un détecteur MCT couvrant la gamme 600 à 4000 cm^{-1} et à gauche un détecteur InSb couvrant la gamme 1900 à 10000 cm^{-1} .

une grande sensibilité. Il peut être aussi utilisé dans l'infrarouge moyen. Cependant dans cette gamme spectrale les détecteurs MCT et InSb restent plus performants et plus faciles à utiliser, car ils transforment directement l'énergie qu'ils reçoivent en signal électrique et sont moins coûteux en fluide cryogénique. Un bolomètre comprend un corps de capacité thermique C constitué d'un absorbeur d'énergie et d'un thermomètre mettant en œuvre une résistance semi-conductrice dont le coefficient de variation avec la température est très grand à basse température. Cet ensemble est mis en contact avec un réservoir cryogénique divisé en deux parties, une partie refroidie à l'azote liquide constituant un écran thermique et une partie refroidie à l'hélium liquide permettant de porter la température du bolomètre à 4 K où la variation de sa résistance par rapport à la température est très élevée. Ce refroidissement entraîne une diminution des fluctuations d'énergie (bruit de photon) et des fluctuations de la tension (bruit de Johnson) aux bornes de la résistance, principales sources de bruits dans un bolomètre. A ces bruits peuvent s'ajouter celui induit par le flux infrarouge provenant de l'environnement de mesure qui peut être bloqué efficacement par des écrans refroidies à ces températures.

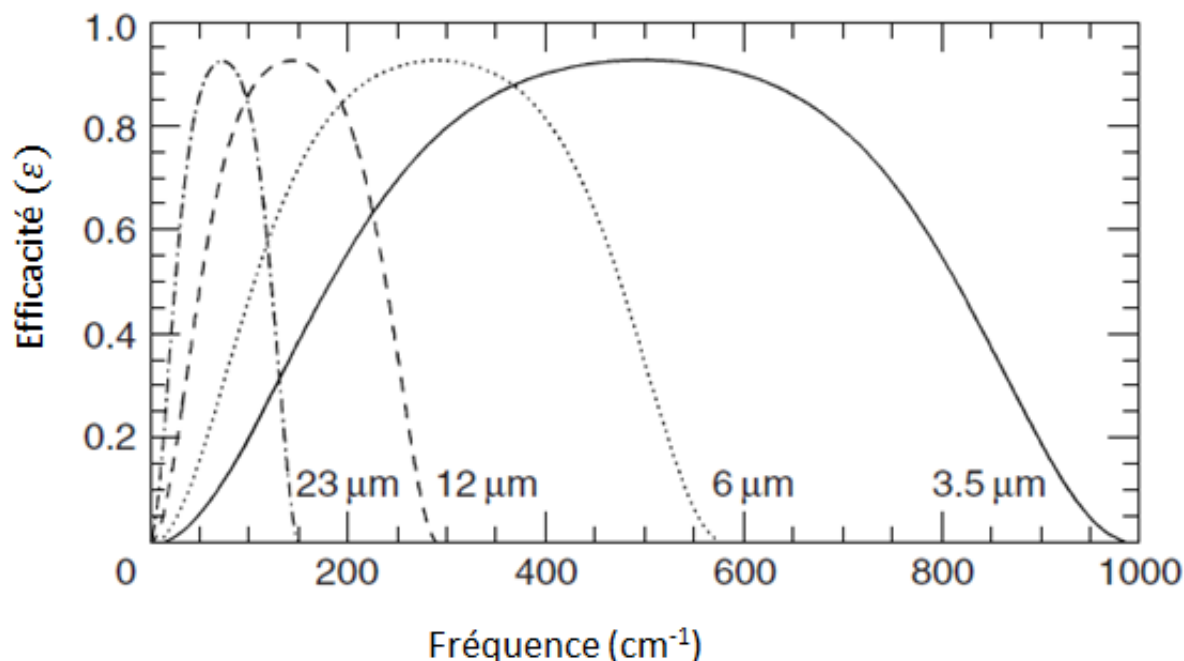


FIGURE 4.4 – Courbes montrant les pics d'efficacité ϵ de quatre lames séparatrices Mylar en fonction du nombre d'onde en cm^{-1} .

4.2.2 Séparatrices de rayonnement infrarouge

Pour effectuer nos mesures, nous avons travaillé avec deux séparatrices : une Mylar $6 \mu\text{m}$ et une séparatrice constituée du couple Ge/KBr.

Mylar/Si ($6 \mu\text{m}$)

Elle est constituée d'une couche mince de polythéréphtalate d'éthylène glycol et est très utilisée pour travailler dans l'infrarouge lointain. Son indice de réfraction faible ($n = 1,2$) limite un peu ses performances optiques. Son efficacité $\epsilon = 4RT$ maximum est atteinte au environ de 300 cm^{-1} , comme le confirme la Figure 4.4. C'est dans cette région que le Mylar $6 \mu\text{m}$ fonctionne le mieux, car ses facteurs de réflexion et de transmission sont sensiblement égaux ($R \approx T$). L'efficacité de cette lame séparatrice est améliorée par l'ajout d'une fine couche de silicium qui permet de travailler jusque vers 600 cm^{-1} .

Le couple Ge/KBr

Le KBr (bromure de potassium) est souvent utilisé comme lame séparatrice pour travailler dans le moyen et proche infrarouge à cause de sa bonne transparence dans cette

gamme spectrale. Pour compenser sa faible réflexion, 15% contre 85% de transmission, et afin de s'approcher de son fonctionnement idéal comme lame séparatrice, on y ajoute une fine couche de germanium, ce qui porte la réflexion à 45% et la transmission à 55%. Cependant, il est nécessaire de prendre des précautions en travaillant avec des séparatrices en KBr du fait de leur sensibilité à l'humidité. Une condensation d'eau sur sa surface peut endommager irréversiblement cette dernière, car l'eau absorbe le rayonnement infrarouge et dépolit sa surface. Il faut donc les manipuler avec prudence et les ranger soigneusement dans un dessiccateur en cas de non utilisation.

4.3 Sources de rayonnement infrarouge utilisées

Le choix d'une source se fait selon le domaine spectral que l'on veut étudier. On peut décomposer le domaine infrarouge en trois gammes spectrales, le proche infrarouge qui va de 4000 à 12500 cm^{-1} (0,8 à 2,5 μm), l'infrarouge moyen qui couvre la gamme spectrale de 600 à 4000 cm^{-1} (2,5 à 16,6 μm) et l'infrarouge lointain qui va de 10 à 600 cm^{-1} (16,6 à 1000 μm). Pour l'enregistrement de nos spectres sur la ligne AILES à SOLEIL, nous avons utilisé deux sources rayonnant dans l'infrarouge : une lampe de type Globar et le rayonnement synchrotron.

4.3.1 La lampe à Globar

C'est un alliage de carbure de silicium (SiC) chauffé électriquement par un courant constant dont l'émissivité est proche de celle du corps noir parfait. Selon le système de refroidissement, on distingue deux types de Globar. Les Globar à air (refroidis par de l'air) qui peuvent être chauffés jusqu'à environ 800 K et sont opérationnels de l'infrarouge moyen à l'infrarouge lointain. Les Globar dont la base est refroidie par un courant d'eau qui peuvent être chauffés jusqu'à environ 1200 K. Ils rayonnent de façon intense sur une gamme spectrale beaucoup plus large : du proche à l'infrarouge lointain. D'ailleurs, c'est l'une des rares sources infrarouges qui peut couvrir toute cette région spectrale. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur elle lorsque le rayonnement synchrotron n'était pas disponible. L'émission d'énergie du Globar, comme toute source thermique infrarouge standard, est similaire à celle du corps noir et est proportionnelle à la puissance quatrième de la température. Elle est décrite conformément à la loi de Boltzmann par :

$$W = \sigma T^4 \quad (4.18)$$

où σ est l'émissivité du corps noir qui vaut $5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ et T est sa température en Kelvin. La répartition spectrale de cette émission d'énergie en fonction de la température est décrite par la relation de Planck :

$$W(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (4.19)$$

où T est la température en Kelvin, λ la longueur d'onde d'émission en mètres, c la célérité de la lumière en m/s, h la constante de Planck en Js et k la constante de Boltzmann en J/K. La longueur d'onde du maximum de l'émission est donnée par la loi de Wien. Elle est inversement proportionnelle à la température et s'exprime en mètre par :

$$\lambda_{\max} = \frac{2,898 \times 10^{-3}}{T} \quad (4.20)$$

A 1200 K, λ_{\max} est environ $2,41 \mu\text{m}$. Ces sources émettent de façon très efficace et stable sur un vaste domaine, environ 10 W/cm^2 pour la source qui nous concerne entre 2 et $15 \mu\text{m}$. Toutefois, cette puissance est émise sur 4π stéradians et doit être collectée sur une faible étendue optique pour un enregistrement sous haute résolution. Avec un iris de 1 mm de diamètre et un angle solide délimité par le miroir collimateur de l'interféromètre, 70 mm de diamètre pour une focale de 418 mm, on ne collecte plus que $0,00175 \text{ W/cm}^2$. Pour une bande passante de 100 cm^{-1} centrée à 1000 cm^{-1} , ce qui est le paramétrage pour l'analyse d'une bande vibrationnelle, la puissance optique disponible n'est plus que de $6 \mu\text{W}$.

4.3.2 Le rayonnement synchrotron

Comparé à une source standard, le rayonnement synchrotron (RS) est une source d'une intensité et d'une brillance exceptionnelles qui couvre une large gamme spectrale, de l'infrarouge lointain au rayon X durs. Il est produit en différentes étapes visibles sur la Figure 4.5. Tout d'abord, des électrons sont produits par un canon à électron. Ils sont ensuite injectés dans un accélérateur de 16 m (Linac) où ils atteignent une énergie de 110 MeV. En entrant dans le premier anneau (Booster) de 157 m de circonférence, ils subissent une accélération jusqu'à atteindre une énergie de 2,75 GeV. C'est à partir de ce moment qu'ils entrent dans l'anneau circulaire principale d'une circonférence de 354 m. Sous l'action d'un champ magnétique, ces électrons sont déviés de leur trajectoire circulaire. Cette déviation va leur faire perdre une partie de leur l'énergie qui est transformée en lumière et donne lieu au rayonnement synchrotron. L'énergie perdue par les électrons est ensuite compensée à l'aide

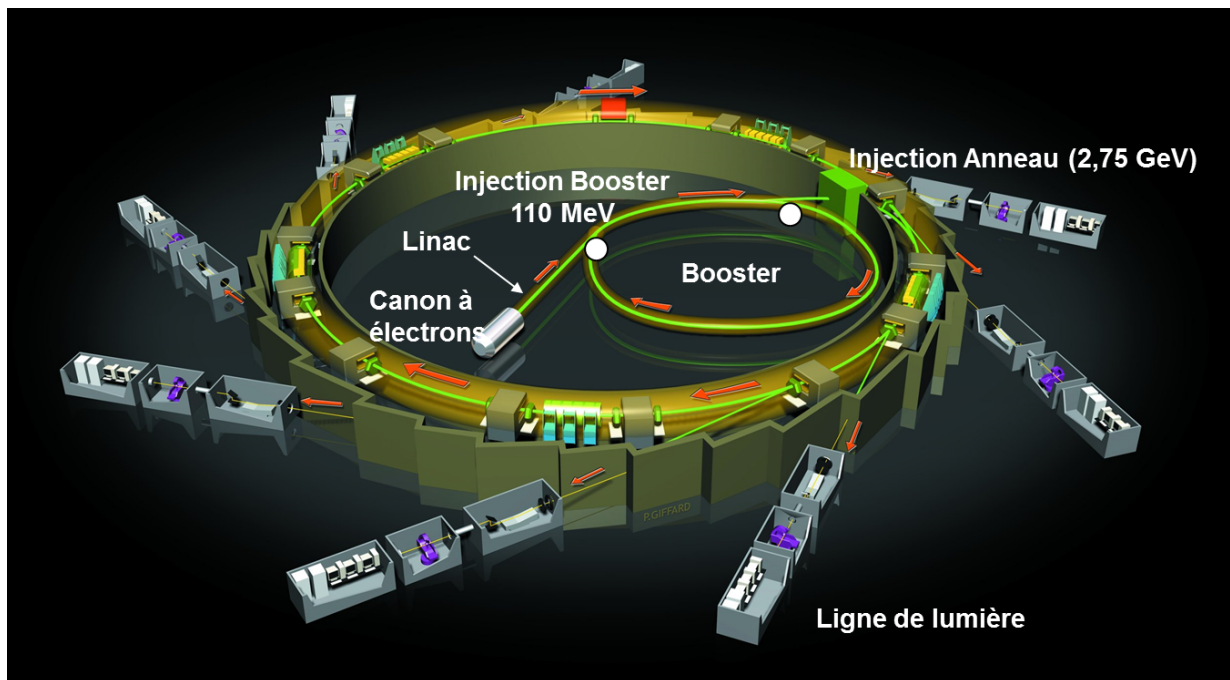


FIGURE 4.5 – Représentation schématique des éléments du synchrotron SOLEIL

d'accélérateurs radiofréquences disposées le long de l'anneau.

La ligne AILES exploite le rayonnement infrarouge produit au passage d'un aimant de courbure par les paquets d'électrons accélérés dans le synchrotron à des vitesses relativistes. Le rayonnement est constitué de deux composantes : une partie issue de la déflexion des électrons par le champ magnétique de l'aimant de courbure et une autre partie émise lorsque les électrons sortent de l'aimant de courbure. Le rayonnement est recueilli dans un angle solide de 20 mrad en vertical et 78 mrad en horizontal par un miroir situé à environ 1,3 m du bord d'entrée de l'aimant. C'est ce que montre la Figure 4.6.

Le rayonnement synchrotron est émis suivant un angle solide variant suivant la longueur d'onde et ceci a été quantifié par des chercheurs de SOLEIL [50]. Cette dispersion permet un filtrage spatial et l'élimination de la plus grande partie du rayonnement dans les domaines X et UV. Sa puissance de 8 kW endommagerait d'ailleurs le premier miroir de l'interféromètre. Le reste du rayonnement est collecté, redirigé et focalisé sur le plan focal d'entrée de l'interféromètre.

À l'aide d'une boîte de focalisation, la quasi-totalité des photons produits par le rayonnement synchrotron dans l'infrarouge peut être collectée directement à l'entrée du spectromètre sans utiliser d'iris. Le flux absolu a été déterminé à l'aide d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide combiné à un filtre optique centré sur 1000 cm^{-1} . Un flux Φ de

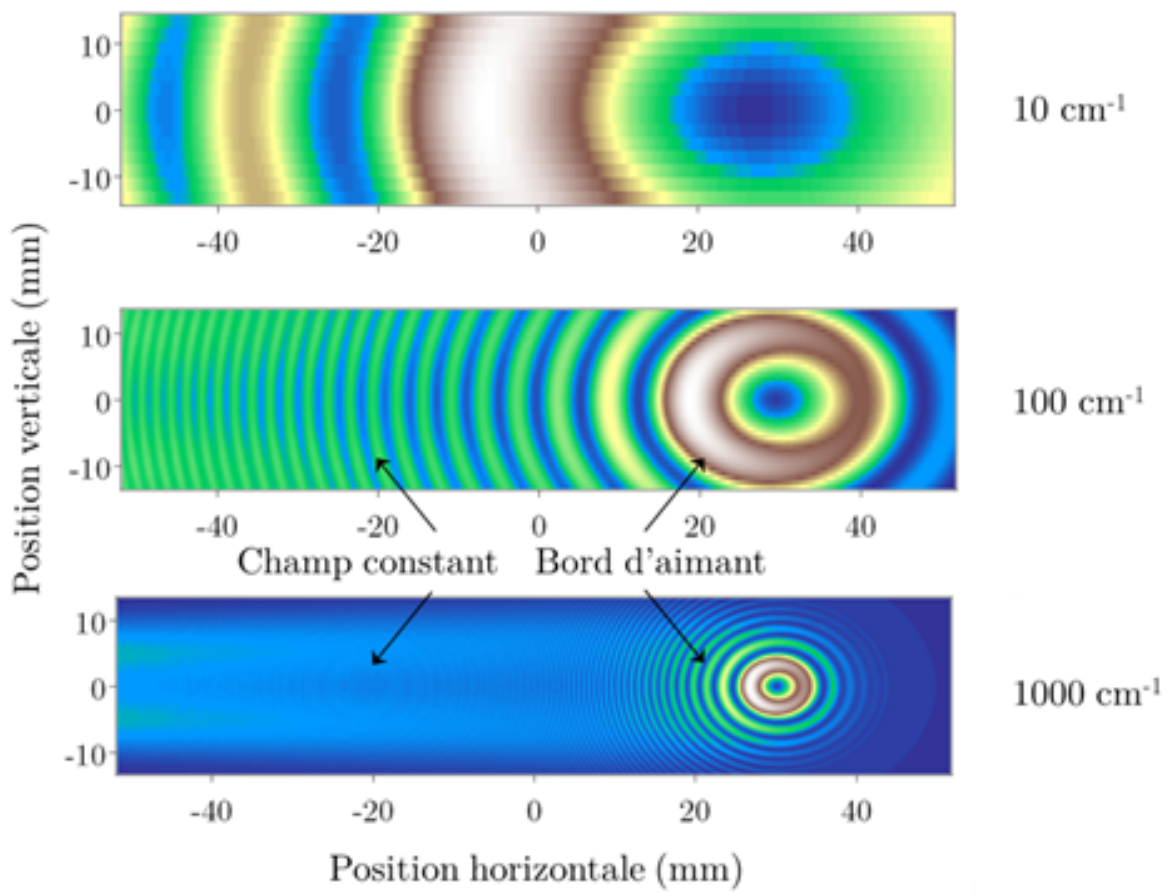


FIGURE 4.6 – Distribution spatiale des photons à 10, 100, et 1000 cm^{-1} au niveau du premier miroir d'extraction situé à 1,3 m du bord de l'aimant.

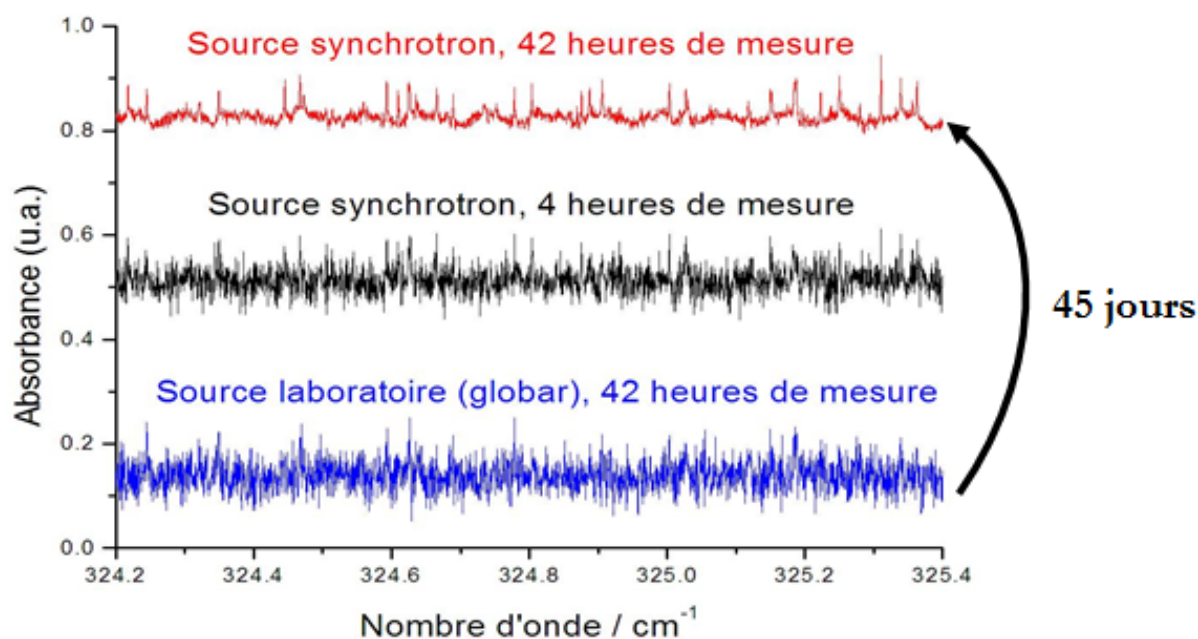


FIGURE 4.7 – Comparaison entre les spectres d’absorption du propane obtenus avec le rayonnement synchrotron et une source classique de laboratoire comme le Global dans les mêmes conditions expérimentales. La résolution des spectres est $R = 0,00102 \text{ cm}^{-1}$.

$4,5 \pm 0,5 \times 10^{13}$ photons/s par 0,1% de bande passante pour un courant dans l’anneau de 500 mA a été mesuré. Ceci correspond à une puissance optique d’environ $90 \mu\text{W}$ sur une bande passante de 100 cm^{-1} centrée autour de 1000 cm^{-1} , soit 15 fois plus que celle obtenue avec la source Global qui est de $6 \mu\text{W}$. Ce résultat est un peu mitigé par le bruit de la source synchrotron qui est relativement supérieur à celui d’une source Global. Dans la pratique l’augmentation du rapport S/B avec le RS autour de 1000 cm^{-1} est d’environ trois dans ces conditions. Cet avantage augmente toutefois régulièrement vers les bas nombres d’onde et atteint un facteur 15 vers 100 cm^{-1} .

Comparé aux sources classiques de laboratoire comme le Global, le RS offre dans le cas d’études en haute résolution d’énormes avantages en terme de gain en rapport signal sur bruit. La Figure 4.7 montre un exemple concret où il a fallu 42 h d’enregistrement, soit environ deux jours, avec une source classique de laboratoire pour avoir des résultats à peu près similaires à ceux obtenus après 4 h de mesure avec le RS dans les mêmes conditions. Réciproquement, pour 42 h d’enregistrement avec le RS, il faut environ 441 h de mesure, soit environ un mois, avec une source standard pour espérer avoir un résultat similaire. L’utilisation du RS offre donc un gain très important en temps d’acquisition.

4.4 Cellule multi-passages refroidie

Une bonne interprétation des spectres astrophysiques enregistrés par des radiotélescopes comme Herschel ou ALMA ou de spectres atmosphériques enregistrés par des satellites comme MIPAS ou IASI nécessite une parfaite collaboration entre spectroscopistes, astrophysiciens et physiciens de l’atmosphère. Ceci a motivé une coopération entre le laboratoire LISA et la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, donnant naissance à un instrument presque unique au monde dans le domaine de la spectroscopie IR et térahertz à haute résolution en phase gazeuse.

La cellule multi-passages refroidissable née de cette collaboration permet l’obtention de nombreux paramètres dans cette gamme spectrale difficiles, voire impossibles, à obtenir à température ambiante. Son caractère unique tient à trois éléments. En premier, son dispositif optique permet d’obtenir de longs parcours : 3 à 144 m, pour une longueur de base de 1,5 m. En plus il faut ajouter sa capacité à fonctionner sur une large gamme de températures, entre 80 et 400 K, et enfin la jauge cryogénique capacitive dont elle est équipée [51, 52]. Cette jauge permet de lire la pression dans la cellule de façon précise, même à des températures très basses (80 K) avec un pourcentage d’erreur meilleur que 2%. Ces trois spécificités sont décrites dans les sections qui suivent.

4.4.1 Dispositif optique

Pour générer de longs parcours optiques avec une longueur de base de la cellule qui est de 1,5 m, Kwabia Tchana *et al.* [51] se sont basés sur le dispositif de Chernin [53]. Partant de la configuration de White qui utilise trois miroirs, deux miroirs objectif et un miroir champ, Chernin [53] met au point un dispositif optique faisant intervenir deux miroirs supplémentaires. Inspirée de cette géométrie, la cellule refroidissable LISA-AILES fonctionne avec cinq miroirs : trois miroirs objectif et deux miroirs champ.

Les positions de ces miroirs sont réglables grâce à des vérins motorisés connectés à deux contrôleurs que l’on peut voir sur la Figure 4.8. Ces vérins sont au nombre de 14, 8 pour les miroirs objectif connectés au contrôleur numéroté 1 sur la figure et 6 pour les deux miroirs champ connectés au contrôleur numéroté 2. Le mouvement des miroirs est piloté par le logiciel NSC200 (version 3.04, Newport 2009). Pour ce réglage, on commence par la réinitialisation qui consiste à ramener les miroirs à leur position zéro. Selon le parcours optique voulu, on a le choix entre la configuration de White ou de Chernin [53, 54].

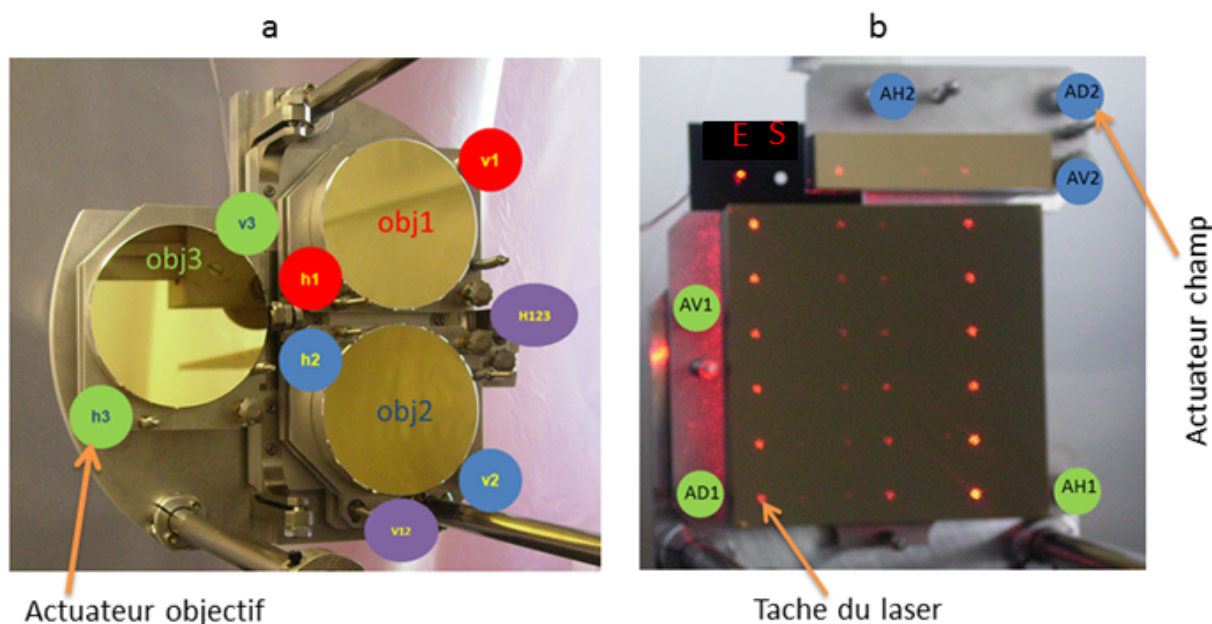


FIGURE 4.8 – Schéma montrant les trois miroirs objectif et les 14 actuateurs à gauche en *a* et les grand et petit miroirs champ, ainsi que les taches du laser sur ceux-ci, à droite en *b*. Également de ce côté, les lettres E et S représentent respectivement l'entrée et la sortie du faisceau, espacées de 24 mm.

Configuration de White

Cette configuration est utilisée dans le cas où on n'a pas besoin d'avoir des parcours optique de plus de 45 m. Comme le montre la Figure 4.9, les miroirs objectif Obj1 et Obj2, et le grand miroir champ sont utilisés. Tout d'abord, on règle le faisceau d'entrée au centre du miroir objectif 1 (Obj1). La tache ainsi créée par le faisceau d'entrée sur ce miroir, doit être réfléchi à la sortie (S) située à 24 mm de l'entrée (E). Ceci permet d'avoir un aller-retour (2 passages) correspondant au parcours minimal de 3 m. Ainsi, on peut passer de 2 à 30 passages (45 m) correspondant à la configuration de White complète, voir Figure 4.9, en déplaçant les miroirs pas à pas à l'aide des actuateurs. Un déplacement d'un pas a pour effet de déplacer une tache de 10^{-7} m suivant l'horizontale, la verticale ou la diagonale.

Configuration de Chernin

La méthode de réglage reste à peu près la même que dans le cas de la configuration de White. L'utilisation des cinq miroirs permet d'aller à des parcours optique de 9 (6 passages) à 144 m (94 passages). La Figure 4.10 montre l'exemple d'une configuration de Chernin à 62 passages, soit 93 m. La configuration de Chernin est très avantageuse dans le cas où on

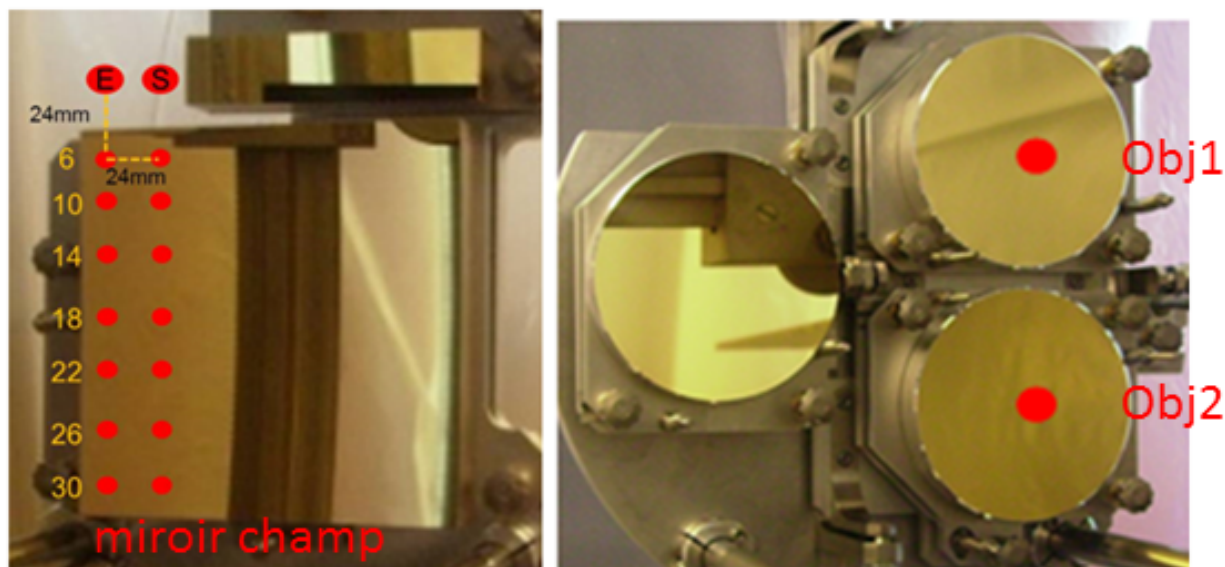


FIGURE 4.9 – Disposition des taches du faisceau laser sur le grand miroir champ, les objectifs Obj1 et Obj2 et l'entrée et la sortie en configuration de White complète. Le nombre de passages est égal à 30 ce qui donne un parcours de 45 m.

travaille avec des gaz peu absorbants ou des transitions de faibles intensités.

Contraintes liées à l'optique

Les choix de la taille des fenêtres d'entrée et de sortie du faisceau, qui est de 12 mm, ainsi que la distance de 24 mm les séparant sont imposés par la taille du faisceau (la source) et le coût élevé des fenêtres en diamant. La taille effective de la source synchrotron est inversement proportionnelle à la racine carrée du nombre d'onde.

$$D = \frac{25}{\sqrt{\sigma}} \quad (4.21)$$

où D est le diamètre de la source en cm et σ son nombre d'onde. En plus une transformation due à l'optique de transfert est effectuée : l'angle solide d'entrée du faisceau sur le spectromètre est plus grand que celui imposé par un miroir de 120 mm de diamètre et 1500 mm de rayon de courbure. Pour cette raison, un agrandissement de 3 à la sortie du faisceau est choisi par les concepteurs. Ainsi vers 30 cm^{-1} la taille du faisceau à la sortie du spectromètre, qui est d'environ 4 mm, sera au maximum de 12 mm qui correspond à la taille des fenêtres en diamant à l'entrée de la cellule. Ceci permet de collecter tout le faisceau incident à l'entrée de la cellule tout en restant dans des conditions raisonnables

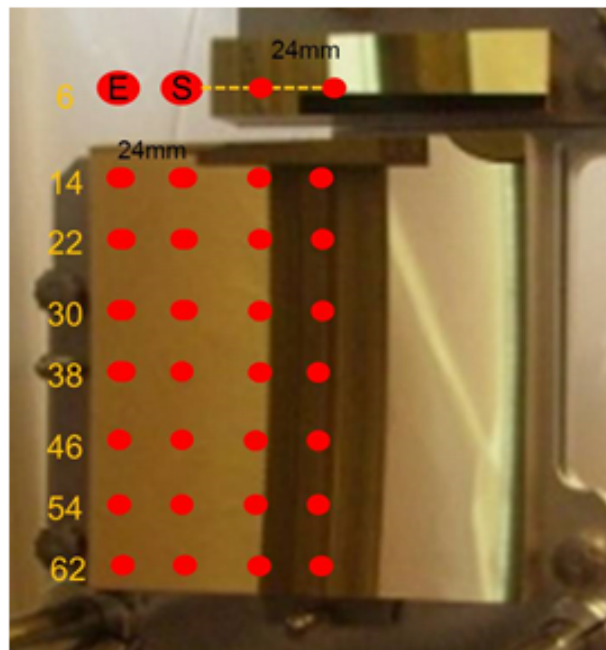


FIGURE 4.10 – Disposition des taches du faisceau laser sur les miroirs champ et entrée et sortie en configuration de Chernin. Il y a 62 passages ce qui donne un parcours de 93 m.

en termes de prix et de dimensions. Il faut aussi considérer les pertes liées à la réflectivité des miroirs (99% de réflectivité) ainsi que la transmission des fenêtres en diamant. Pour un parcours optique P donné on a :

$$P = L(2N + 2) \quad (4.22)$$

où L est la longueur de base de la cellule et N le nombre de taches sur les miroirs champ. Ainsi les pertes liées aux miroirs sont de :

$$0.99^{2N+1} \quad (4.23)$$

A ces pertes s'ajoutent celle dues à la transmission des fenêtres en diamant. Avec un indice de 2,4 dans l'infrarouge, les pertes par réflexion des fenêtres en diamant s'élèvent à 30% par traversée. Au total, après quatre traversées la transmission totale sera au mieux de $0.7^4 = 0.24$ avant d'être diminuée par les pertes dues aux miroirs.

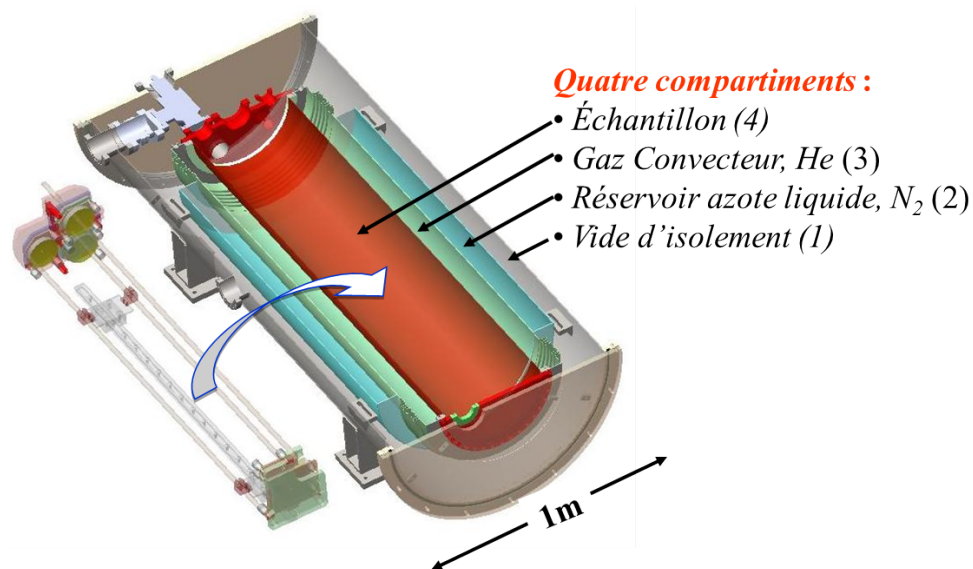


FIGURE 4.11 – Vue des quatre compartiments de la cellule, en 1 vide d'isolement, en 2 partie contenant de l'azote liquide, en 3 compartiment d'hélium gazeux et en 4 volume contenant le gaz à mesurer.

4.4.2 Refroidissement et régulation de la température

Méthode de refroidissement

La cellule est conçue de façon à générer de longs parcours optiques dans une enceinte sous vide refroidie de façon homogène et contrôlée. A cet effet, elle est divisée en quatre compartiments que l'on peut voir sur la Figure 4.11. Une première partie constituant le vide d'isolement empêche les pertes thermiques internes et crée une isolation acoustique. Afin de descendre en température, une deuxième partie constituée d'une enveloppe de 225 l est conçue pour contenir de l'azote liquide. Pour ne pas refroidir à la température de l'azote liquide le quatrième compartiment contenant le gaz à mesurer, il y a une enveloppe de 217 l servant de zone tampon entre ce compartiment et le deuxième. Ce troisième compartiment est rempli d'un gaz convecteur : l'hélium. La descente en température se fait en deux étapes. Une première étape consiste à transférer de l'azote liquide dans la partie 2. Ce qui permet de maintenir cette partie à une température constante de 77 K. Cette température est ensuite transférée vers les deux couches intérieures 3 et 4 par refroidissement radiatif et convectif. L'hélium gazeux sert à transmettre la chaleur de façon variable avec la pression dans le compartiment contenant l'échantillon, ce qui permet de le maintenir à la température finale désirée.

Régulation de la température

Pour réguler la température à l'intérieur de la cellule de façon homogène, entre 80 et 400 K, des films chauffants en Kapton, visibles sur la Figure 4.12, sont disposés tout au long de la paroi de la cellule. Ces cinq paires de films (500 W, Kapton encapsulated NiCr, RICA, Italy) sont fixés à l'aide de Stycast 285FT (Emerson and Cumming, USA), un matériau ayant une conductivité thermique élevée et un faible coefficient de dilatation thermique. Pour mesurer leur température, chaque paire de films est connectée à une sonde Pt100 dont l'incertitude est inférieure à 1°C. L'ensemble est connecté à cinq contrôleurs de température accessibles depuis l'extérieur pour ajuster cette dernière. En plus de ces films, des résistances sont connectées aux actionneurs (vérins motorisés) des miroirs afin de les réchauffer en cas de forte baisse de températures. Ceci permet d'avoir un réglage optique constant tout au long des expériences.

4.4.3 Lecture de la pression et vide dans la cellule

Lecture de la pression

L'un des éléments qui fait la particularité de cette cellule est le système de mesure de la pression du gaz. La précision de cette lecture est un élément essentiel pour avoir de bonnes mesures en laboratoire. Elle est assurée dans le cas de notre cellule par une jauge cryogénique capacitive placée à l'entrée, dans le vide cryogénique. En effet, avec un montage où une jauge de pression, thermostatée à une température T_c , est placée à l'extérieur d'une enceinte refroidie à la température T_f , dont on veut connaître la pression intérieure P_f , la pression mesurée par la jauge extérieure P_c sera affectée par l'effet thermomoléculaire qui va donner une valeur $P_c \neq P_f$ dans le domaine de pression où le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur des dimensions des canalisations reliant les enceintes [55–57]. Cet effet, qui comme le montre la Figure 4.13 dépasse rapidement 50%, est aussi bien connu des spectroscopistes [58] et concerne surtout le domaine de pression entre 10^{-2} et 1 mbar.

Dans notre montage la jauge placée à l'entrée de la cellule est conçue pour pouvoir fonctionner à basse température, moins de 77 K [52]. Dans son principe, on lit la variation de la capacitance entre une électrode de mesure située du côté du gaz et une électrode de référence fixe située du côté du vide cryogénique. Cette variation de capacitance est due à une faible déformation de la surface d'une membrane métallique mince située entre ces deux électrodes en fonction du gradient de pression du gaz qu'elle reçoit. Pour un domaine de pression de 0,01 à 20 mbar et des températures s'échelonnant de 0 à -160°C , nous avons

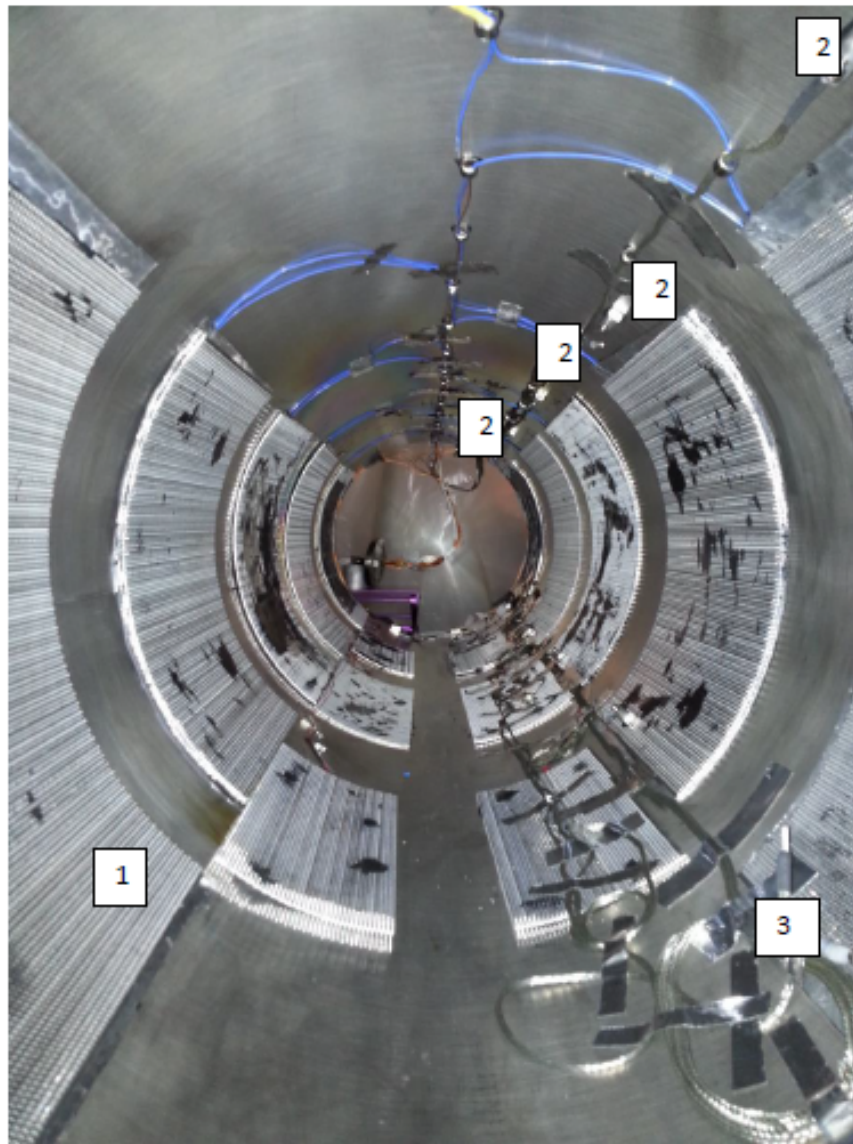


FIGURE 4.12 – Vue intérieure de la cellule, 1 film chauffant ; 2 sondes relevant la température des films et 3 sondes relevant la température du gaz.

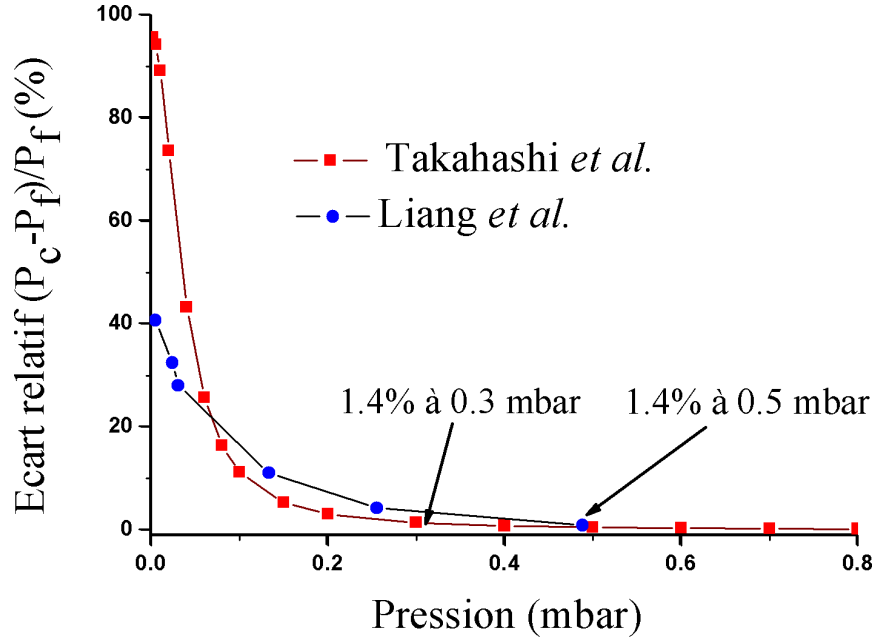


FIGURE 4.13 – Les courbes en rouge et en bleu montrent les écarts relatifs de pression obtenus par Takahashi *et al.* [55] et Liang [56] quand celle-ci est mesurée avec deux jauges différentes à l'intérieure et à l'extérieure de la cuve.

relevé la capacité à l'aide d'un capacimètre AD7747 connecté à la jauge et la pression donnée par une jauge de référence. Ceci nous a permis de calibrer la jauge capacitive et de mettre en place la relation entre la capacitance et la pression du gaz dans cellule. On peut l'approximer par la forme polynômiale :

$$P_i = a_0 C_i + a_1 C_i^2 - a_2 C_i^3 + a_3 C_i^4 - a_4 C_i^5 \quad (4.24)$$

où P_i est la pression en mbar, C_i la capacitance en pF et les a_i , $i = 0, \dots, 4$, des constantes. En dessous de 10 mbar, les termes d'ordre supérieur à 2 sont négligeables et la pression peut être obtenue avec une précision meilleure que 2% sur le domaine 100 à 300 K par la relation :

$$P = 3,3643 C - 0.1292 C^2 \quad (4.25)$$

où P est en mbar et C en pF.

En comparant la pression donnée par la jauge cryogénique à celle donnée par une jauge placée à l'extérieur de la cellule, nous avons constaté pour différents relevés sur du propane des écarts qui sont reportés sur la Figure 4.14. Pour des pressions faibles, entre 0,01 et 2 mbars, les écarts entre les pressions données par les deux jauges étaient significatifs.

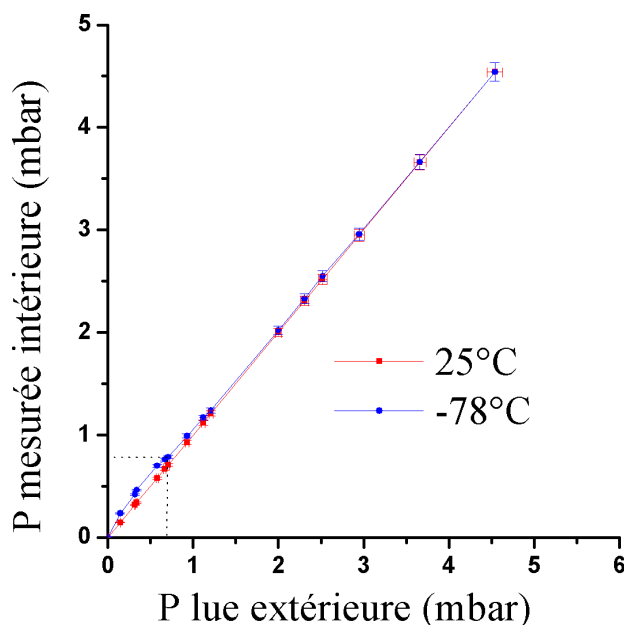


FIGURE 4.14 – Courbes montrant les écarts entre les pressions lues par la jauge cryogénique et une jauge placée à l’extérieur de la cellule à 25°C (courbe rouge) et -78°C (courbe bleue).

Par exemple, pour une pression de 0,785 mbar donnée par la jauge cryogénique, on lit à l’extérieur 0,71 mbar soit une différence de 0,075 mbar. Ceci induirait une erreur de 10,5% sur le calcul des intensités. Ces écarts sont dus à la différence de température entre l’intérieur et l’extérieur de la cellule qui introduit un gradient dans le libre parcours moyen, le parcours entre deux collisions moléculaires. La température plus faible à l’intérieur de la cellule entraîne une diminution du libre parcours moyen et une augmentation des collisions entre molécules et parois de la jauge. À l’extérieur on est à la température ambiante, ce qui induit une augmentation du libre parcours moyen avec la température. Pour de faibles pressions et de basses températures, les collisions entre molécules de gaz et surface de la jauge externe se raréfient. C’est ce qui entraîne les valeurs de pression fausses relevées par cette dernière.

Vide cryogénique et pompage de pression dans la cellule

Pour effectuer le vide cryogénique ainsi que le pompage du gaz dans la cellule, deux pompes turbo-moléculaires « Pfeiffer Vacuum » sont utilisées. Ces deux pompes fonctionnent de façon indépendante. La première à une vitesse et un débit de gaz élevés, 400 l/s, et assure le vide cryogénique. Elle peut fournir des vides allant de 0,01 à moins de 10^{-6} mbar. Une deuxième pompe avec un débit de 300 l/s est utilisée pour effectuer

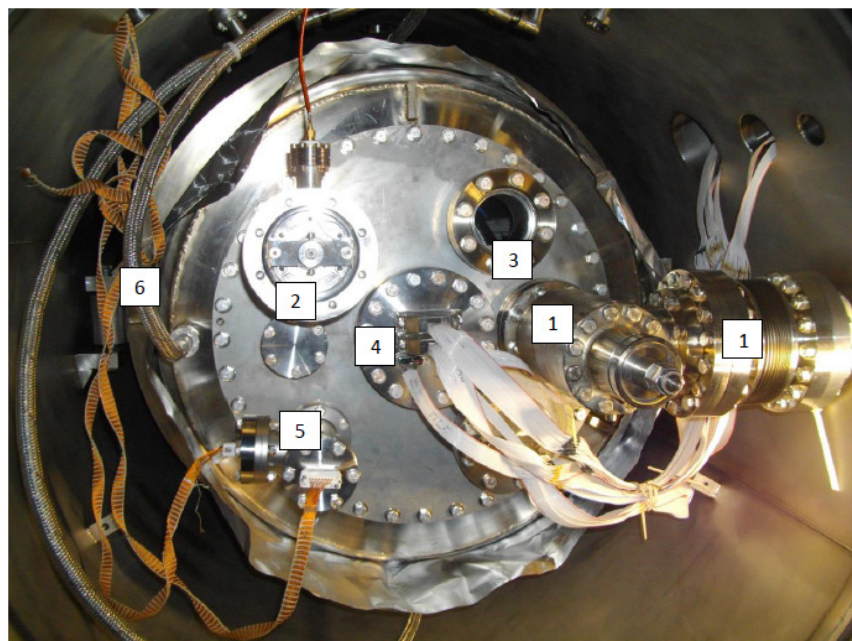


FIGURE 4.15 – Vue extérieure de la cellule après fermeture de la bride CF400. On aperçoit en 1 la voie d'entrée et de sortie du gaz, en 2 la jauge capacitive, en 3 un hublot permettant de visualiser l'intérieur de la cellule avec une caméra après fermeture, en 4 la bride CF100 reliant les connecteurs des actionneurs aux fils permettant de réchauffer les miroirs et les vérins, en 5 les brides connectées aux fils reliés aux films chauffants et en 6 la voie de remplissage d'hélium gazeux.

le vide du gaz dans la cellule. Les molécules pompées passent à travers une bride CF100 que l'on peut voir sur la Figure 4.15. Cette bride est reliée à l'extérieur par deux vannes que l'on ouvre de façon alternative. L'ouverture de l'une des vannes permet de pomper en primaire entre 0,01 et 10^{-1} mbar. Pour effectuer un vide poussé de 10^{-7} mbar, on pompe en secondaire. Pour cela, on ferme la première vanne et on ouvre la seconde dès qu'une pression de 10^{-1} mbar est atteinte. Toutes les pompes sont arrêtées pendant les expériences pour éviter les vibrations parasites qu'elles peuvent générer. Seule une pompe ionique, sans pièce mobile et sans vibration est utilisée pour entretenir le vide d'isolement.

4.5 Programmes utilisés

Ce paragraphe présente une description des programmes d'analyse utilisés pour traiter les spectres du phosgène. Ces programmes résolvent le problème de la vibration-rotation moléculaire et permettent de remonter aux constantes spectroscopiques des états excités. On peut distinguer les composantes suivantes :

– *Calcul des niveaux d'énergie et fonction d'ondes de l'état fondamental.*

On commence ici par calculer les niveaux d'énergie et les vecteurs propres de l'état fondamental que l'on va utiliser durant toute l'analyse. Ce calcul est effectué à l'aide d'un programme nommé « Calc-pos » qui lit en entrée le fichier des constantes de l'état fondamental « CMA000. » Ce programme va générer en sortie le fichier noté « VEC.000 » contenant les niveaux d'énergie et vecteurs propres de l'état fondamental. Les constantes rotationnelles de l'état fondamental (fichier « CMA000 ») que nous avons utilisées étaient issues de la littérature dans les domaines infrarouge ou microonde. Pour les analyses que nous avons effectuées, nous avons constaté que ces constantes étaient connues avec une précision suffisante. Il n'a donc pas été nécessaire de les améliorer. En conséquence le fichier de vecteurs propres et niveaux d'énergie « VEC.000 » a été calculé une bonne fois pour toutes.

– *Calcul du premier jeu de paramètres de l'état excité.*

Un premier jeu de paramètres de l'état excité (centre de bande et constantes rotationnelles) « CMAEX » est établi de façon approximative à partir des paramètres de l'état fondamental et, lorsqu'elles existent, d'informations disponibles dans la littérature (calculs ab initio, études spectroscopiques antérieures, etc.). En utilisant ce premier jeu de paramètres, on effectue un calcul préliminaire des niveaux d'énergie et vecteurs propres de l'état excité noté « VEC.EXI » à l'aide du programme « Calc-pos. »

– *Calcul du spectre synthétique de départ.*

A présent, nous pouvons calculer le spectre synthétique de départ. Il s'agit de calculer les positions et intensités des raies. Pour une transition calculée, la position est la différence entre les niveaux supérieur et inférieur. Son intensité (relative) est proportionnelle au carré de l'élément de matrice du moment de transition de la bande considérée entre les fonctions d'onde supérieure et inférieure, et pour ce faire on utilise un fichier de constantes du moment dipolaire noté « dipole.003. »

Pour débiter l'analyse, on va d'abord essayer d'attribuer des séries de raies correspondant aux transitions les plus fortes et, si possible, les moins perturbées. Ces séries sont en général caractérisées par une même valeur des nombres quantiques K_a ou K_c . On va donc générer une prédiction pour une série de transitions correspondant à une valeur de K_a donnée. Pour ce faire on utilise le programme « Calc-int » qui prend comme fichiers d'entrées les fichiers « VEC.000 » et « VEC.EXI » ainsi que le fichier de moment dipolaire « dipole.003. » En sortie « Calc-int » nous délivre le fichier

nommé « ESSAI » contenant les transitions prédites, leur position en cm^{-1} ainsi que leur intensité relative.

– *Attributions du spectre.*

A partir de cette étape, nous utilisons un programme nommé « R8 » permettant de rechercher des attributions possibles dans le spectre expérimental. Pour cela, « R8 » lit en entrée le fichier « ESSAI » ainsi que le fichier de pointé du spectre expérimental « pointé du spectre. » En sortie, « R8 » propose des attributions possibles parmi lesquelles on sélectionne manuellement les bonnes transitions que l'on va stocker dans un fichier nommé « RAIE. »

– *Calcul des niveaux d'énergie de l'état excité.*

Ce calcul s'effectue à partir d'un programme nommé « LEV » qui a comme fichier d'entrée, le fichier « RAIE » contenant les transitions attribuées et le fichier « VEC.000 » contenant les niveaux d'énergie et vecteurs propres de l'état fondamental. Il va générer deux fichiers de sorties : un fichier « NIVEXP » contenant les niveaux d'énergie de l'état excité et le fichier « ALIST » permettant de contrôler les attributions effectuées en vérifiant les différences de combinaison. En cas d'erreur, on corrigera les attributions jusqu'à ce que le fichier « ALIST » soit satisfaisant.

– *Calcul du nouveau jeu de paramètres de l'état excité par un processus de moindres carrés non linéaire.*

Il s'effectue encore à l'aide du programme « Calc-pos » qui prend cette fois-ci comme fichier d'entrée le fichier de constantes de l'état excité nommé « CMAEX » que l'on va essayer d'améliorer par un calcul de moindres carrés non linéaire effectué sur les niveaux d'énergie « NIVEXP. » À cette étape, on précise le nombre d'itération ainsi que les paramètres que l'on veut déterminer, compte tenu du jeu de niveaux expérimentaux disponibles à ce niveau de l'analyse. En effet, les paramètres de distorsion centrifuges d'ordre élevé ne pourront être déterminés qu'en fin d'analyse lorsqu'on disposera d'informations sur les niveaux d'énergie mettant en jeu des nombres quantiques rotationnels élevés. À l'issue de ce premier calcul de moindres carrés, le fichier de sortie nommé « LISTING » propose un jeu de constantes de l'état excité « amélioré » ainsi que la comparaison entre les niveaux expérimentaux observés et calculés. On peut ainsi vérifier si le calcul a bien convergé et si les nouvelles constantes permettent de reproduire plus fidèlement les niveaux expérimentaux. Si c'est le cas, les constantes de l'état excité sont mises à jour et stockées dans le fichier « CMAEX. »

– *Mise à jour des vecteurs propres de l'état excité.*

Si on juge que le nouveau jeu de paramètres obtenus « CMAEX » est meilleur que l'ancien, on procède à un nouveau calcul de vecteurs propres « VEC.EXI » pour l'état vibrationnel excité en utilisant le programme « Calc-pos. » Après cette étape, il convient de calculer un nouveau spectre synthétique, puis faire de nouvelles attributions. Ces nouvelles attributions nous permettent d'améliorer les constantes de l'état supérieur. De cette façon par itérations successives, on attribue l'ensemble du spectre.

– *Calcul du spectre synthétique final.*

Il s'effectue à l'aide d'un programme nommé « ILC2V » qui utilise comme fichiers d'entrées : le fichier de moments dipolaire nommé « dipole.003, » le fichier « VEC.000 » et la version finale du fichier « VEC.EXP » des vecteurs propres de l'état excité. En sortie ce programme génère le spectre synthétique (positions et intensités de raies) noté « Tsynt. »

– *Tracé du spectre.*

A chaque étape de l'attribution, et bien sûr aussi en fin d'analyse, nous vérifions la qualité de notre calcul en comparant les spectres calculé et observé. En effet, il convient d'effectuer une convolution du spectre théorique TSYNT « raie par raie » par une fonction d'appareil et par la fonction d'élargissement des raies (Doppler et Lorentz).

Le dernier fichier « AAEXP » contenant le spectre « en X Y » observé et calculé est pris par le logiciel « ORIGIN » afin de visualiser la comparaison entre le spectre observé et calculé. Ce fichier est obtenu en lançant le programme « CONN » qui utilise les fichiers « Tsynt » et « DCQSA » comme entrées. « DCQSA » contient certains paramètres de la molécule étudiée ainsi que les conditions expérimentales (longueur du trajet optique, pression, température, résolution).

L'organigramme de ces programmes est présenté à la Figure 4.16.

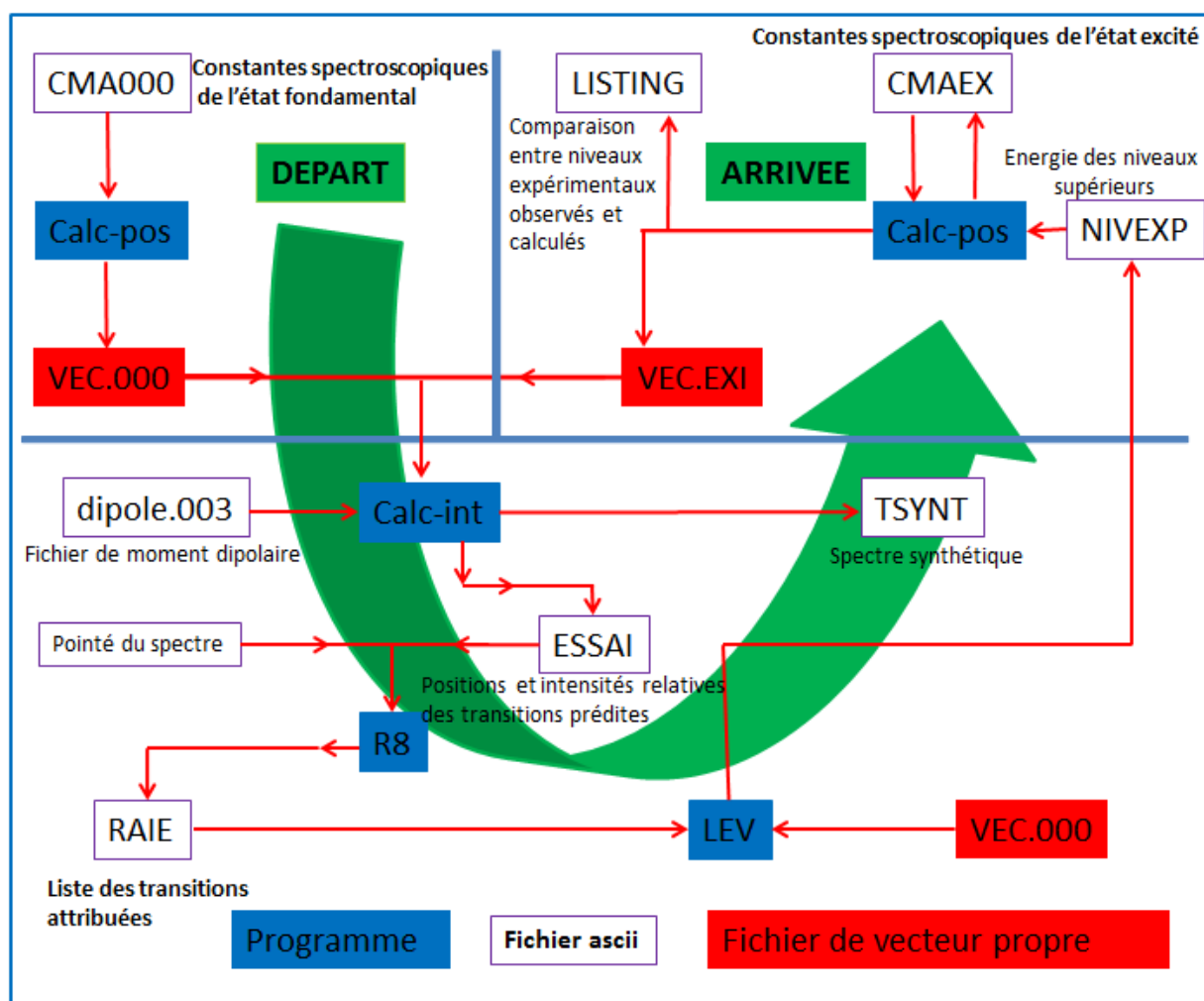


FIGURE 4.16 – Organigramme des programmes utilisés pour l'analyse des spectres du phosphène et permettant d'obtenir les constantes spectroscopiques des états excités.

Chapitre 5

Analyse du spectre de CD₂HOH

Pour cette analyse nous avons eu à notre disposition des données microondes enregistrées au laboratoire PhLAM à Lille, dans les domaines submillimétrique et térahertz, et un spectre infrarouge lointain enregistré en utilisant le dispositif expérimental décrit au chapitre 4. Quand nous avons débuté cette thèse, il n’existait que peu d’études relatives au spectre haute résolution de CD₂HOH. Les seuls résultats disponibles concernaient des données microondes [35, 44, 59, 60] mettant en jeu des niveaux de torsion caractérisés par $K \leq 2$ et $v_t \leq 3$.

Dans ce chapitre deux analyses bien distinctes sont présentées. Il y a d’abord une analyse du spectre de torsion puis une analyse du spectre de rotation-torsion.

5.1 Analyse du spectre de torsion

Le spectre de torsion de CD₂HOH a été décrit au chapitre 3. Il est constitué d’un ensemble de sous bandes caractérisées par leurs niveaux torsionnels supérieur et inférieur. Ces sous bandes sont d’abord attribuées puis leurs centres de bande sont utilisés pour remonter aux paramètres mis en jeu dans le Hamiltonien de torsion introduit au chapitre 3. Comme dans ce chapitre, les niveaux torsionnels sont identifiés avec le nombre quantique rotationnel K et indifféremment avec le nombre quantique torsionnel v_t ou le label L introduit par Su et Quade [44].

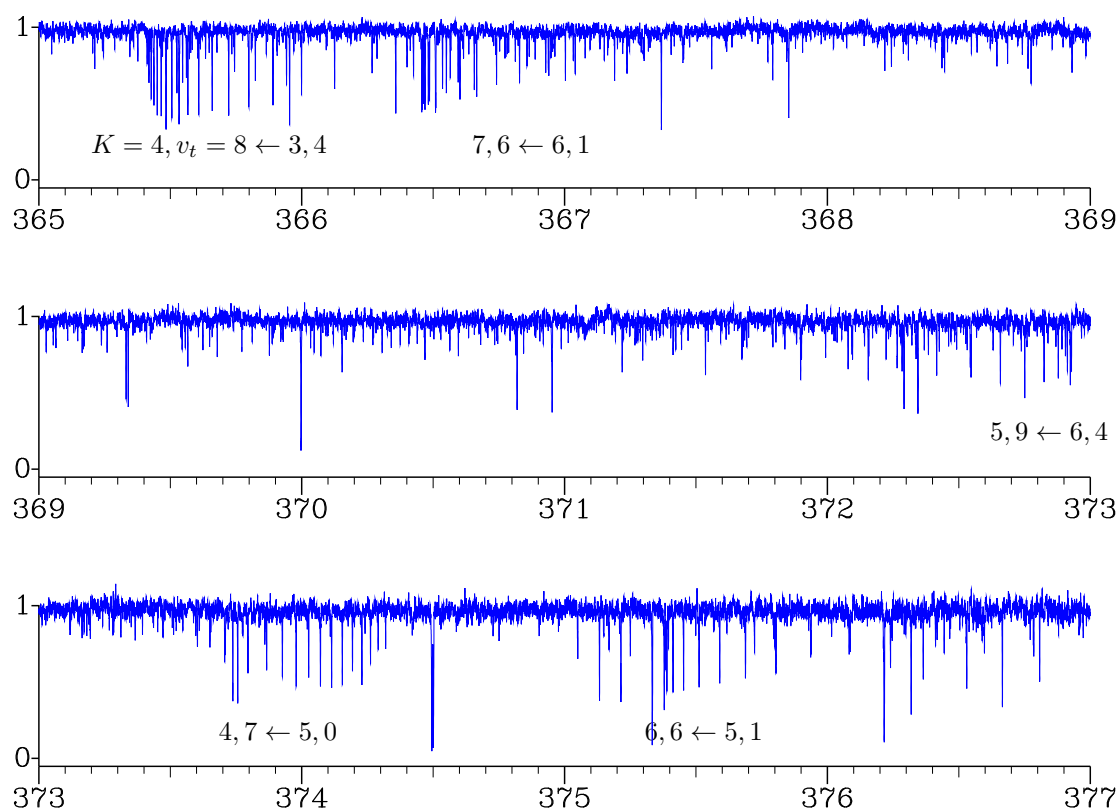


FIGURE 5.1 – Une petite portion du spectre d’absorption de CD_2HOH est tracée en fonction du nombre d’onde en cm^{-1} . On voit facilement cinq sous bandes qui sont identifiées à l’aide des nombres quantiques torsionnels K et v_t des niveaux supérieur et inférieur.

5.1.1 Attribution du spectre de torsion

Les sous bandes de torsion sont facilement repérables dans un spectre haute résolution, car leur branche Q , constituée d’un ensemble de transitions proches, est en général bien visible. Sur la Figure 5.1, on voit aisément les branches Q de cinq sous bandes. Celles-ci et toutes celles observées au cours de cette étude ont été attribuées avec les nombres quantiques torsionnels K', v'_t et K'', v''_t des niveaux supérieur et inférieur, respectivement. Des sous bandes de torsion ont également été observées dans les spectres submillimétriques et térahertz. Quelques unes étaient déjà disponibles dans les premiers articles relatifs au spectre microonde [35, 44, 59, 60].

Les sous bandes torsionnelles ont été attribuées en plusieurs étapes. En partant des résultats du paragraphe 3.5, les nombres d’onde des sous bandes intenses pour une température de 296 K ont été calculés. Les sous bandes caractérisées par des valeurs de K faibles ont ensuite été cherchées dans les spectres, et attribuées le cas échéant. Les centres

de bande de ce premier jeu de sous bandes ont ensuite été analysés en utilisant le Hamiltonien effectif torsionnel de l'Eq. (3.17) et un nouveau spectre torsionnel a été calculé. De nouvelles sous bandes, caractérisées par des valeurs de K plus élevées, ont ensuite été attribuées. Ce cycle a été répété jusqu'à $K = 11$, valeur à partir de laquelle il n'a plus été possible d'attribuer de nouvelles sous bandes.

L'attribution des sous bandes a pu être confirmée dans certains cas en utilisant leur structure rotationnelle. Pour les sous bandes avec K' ou $K'' \leq 5$, on a pu en général observer le dédoublement d'asymétrie. Deux des sous bandes attribuées dans les spectres microondes, que l'on peut voir à la Figure 5.2, illustrent bien ce résultat. La sous bande observée dans le domaine submillimétrique, attribuée $K = 4, e_1 \leftarrow 3, e_1$, présente un dédoublement d'asymétrie bien résolu tandis que ce n'est pas le cas pour celle observée dans le domaine térahertz, attribuée $K = 9, e_1 \leftarrow 8, e_1$.

Après attribution des sous bandes en termes de nombres quantiques torsionnels, une analyse de leur structure rotationnelle a été tentée. Comme on le verra au paragraphe 5.2, cette analyse n'a pas toujours été ni possible ni totalement satisfaisante.

5.1.2 Analyse du spectre de torsion

Dans l'analyse finale, chaque sous bande torsionnelle a été pondérée avec un poids égal au carré de l'inverse de l'incertitude sur son centre de bande. Cette incertitude a été estimée en distinguant quatre cas.

- Pour les sept sous bandes provenant des premières études du spectre microonde [35, 44, 59, 60], il n'a pas été possible de mener à bien une analyse de leur structure rotationnelle, comme on le verra au paragraphe 5.2, et une incertitude de 0.02 cm^{-1} a été choisie.
- Pour trois sous bandes observées dans le spectre infrarouge lointain dont la structure rotationnelle n'a pu être analysée, une incertitude de 0.2 cm^{-1} a été choisie.
- Pour les sous bandes dont la structure rotationnelle a pu être analysée mais pour lesquelles l'attribution des composantes rotationnelle n'a pu être vérifiée au paragraphe 5.2, on a pris une incertitude de 0.1 cm^{-1} .
- Pour les sous bandes infrarouges ou microondes dont la structure rotationnelle a pu être analysée et pour lesquelles l'attribution des composantes rotationnelles a pu être vérifiée au paragraphe 5.2, une incertitude de 0.01 cm^{-1} a été choisie.

Les 108 sous bandes torsionnelles identifiées dans le paragraphe précédent ont été considérées dans l'analyse et les centres de bande ont été introduits dans un programme de

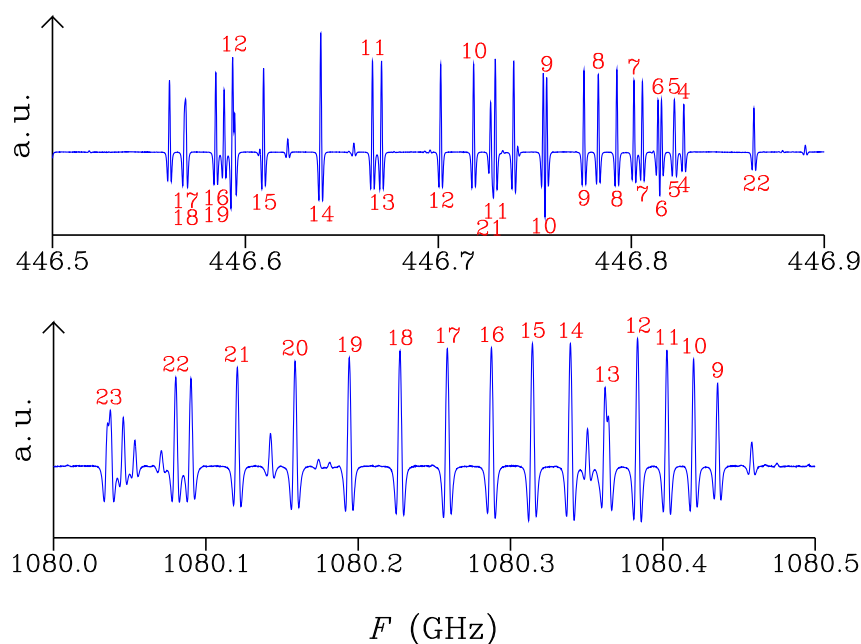


FIGURE 5.2 – Deux sous bandes torsionnelles identifiées dans les spectres submillimétrique et térahertz. Les spectres sont tracés en fonction de la fréquence en GHz. Les branches Q des sous bandes $K = 4, e_1 \leftarrow 3, e_1$ et $K = 9, e_1 \leftarrow 8, e_1$ apparaissent dans les parties supérieure et inférieure de la figure, respectivement. Pour la sous bande en partie supérieure, le dédoublement d'asymétrie est bien résolu et le chiffre que l'on voit au dessus (en dessous) de la trace est la valeur du nombre quantique rotationnel J pour le membre du haut (bas) du doublet d'asymétrie. Pour la sous bande en partie inférieure, le dédoublement d'asymétrie n'est pas résolu et le chiffre est la valeur de J pour les deux membres du doublet d'asymétrie.

moindres carrés dans lequel l'énergie est calculée avec le Hamiltonien effectif de torsion à l'Eq. (3.17). Le résultat de l'analyse est donné à la Table 5.1 où les sous bandes torsionnelle sont listées avec leur centre de bande et la différence centre de bande observé moins centre de bande calculé. L'écart quadratique moyen de cette différence est de 0.12 cm^{-1} . La Table 5.2 donne les valeurs des paramètres du Hamiltonien effectif de torsion obtenus à l'issue de l'analyse. Une comparaison avec les paramètres cinétiques de la Table 3.3 et les paramètres d'énergie potentielle de la Table 3.1 montre que la plupart des paramètres ont peu changé. La plus grande variation intervient pour le paramètre d'énergie potentielle V_2 .

5.2 Analyse du spectre de rotation-torsion

Le spectre de rotation-torsion est le spectre que l'on observe sous haute résolution quand on prend en compte la structure rotationnelle des niveaux torsionnels. Celle-ci est caractérisée par le nombre quantique rotationnel J et a été décrite aux paragraphes 3.2.3 et 3.5. Il faut distinguer deux types de spectre de rotation-torsion :

- Le spectre de rotation. Il est constitué des transitions parallèles de type a à l'intérieur d'un niveau torsionnel donné. Ce sont principalement des transitions microondes avec $\Delta J = +1$.
- Le spectre de rotation-torsion. Il comprend les transitions perpendiculaires de type b ou c reliant deux niveaux torsionnels. Ces dernières forment les sous bande de torsion et dans ce cas on peut avoir $\Delta J = 0, \pm 1$. Comme souligné par Su et Quade [34], les transitions de type c (type b) relient des niveaux torsionnels avec le même (différent) label e ou o .

Pour des raisons de commodité, on va présenter d'abord les transitions ne mettant en jeu que des états torsionnels avec $v_t \leq 2$, c'est à dire jusqu'à e_1 . La majeure partie de ces transitions sont observées dans les spectres microondes. Quelques-unes, pour les grandes valeurs du nombre quantique rotationnel K , sont observées dans le spectre infrarouge lointain. Les transitions mettant en jeu au moins un niveau torsionnel avec $v_t > 2$ sont présentées dans un deuxième temps. Dans la majeure partie des cas, ces transitions ont été observées dans le spectre infrarouge lointain.

5.2.1 Sous bandes de torsion mettant en jeu e_0 , o_1 , et e_1

L'attribution a été menée à bien en ayant recours à l'approche de Coudert *et al.* [41], présentée au paragraphe 3.5.2, et celle basée sur le développement polynômial des Eqs. (3.30)

TABLE 5.1 – Résultats de l'analyse du spectre de torsion

K	v_t	K	v_t	Obs	O–C	K	v_t	K	v_t	Obs	O–C	K	v_t	K	v_t	Obs	O–C
2	0	1	1	0.87(2)	–3	6	1	5	0	27.82(1)	–1	7	6	6	1	366.90(20)	23
1	2	2	1	1.29(2)	0	5	2	4	1	28.12(1)	1	5	9	6	4	372.94(10)	52
1	1	0	1	1.87(2)	0	7	1	6	1	28.24(1)	1	4	7	5	0	374.39(10)	8
1	0	0	0	2.23(2)	0	9	0	8	1	30.05(1)	1	6	6	5	1	375.45(1)	1
1	2	0	2	2.26(2)	0	5	2	4	0	31.45(1)	1	5	7	6	0	390.83(1)	2
0	3	1	3	2.30(2)	–11	8	2	7	2	31.47(1)	–1	5	6	4	0	391.79(10)	39
4	0	3	2	2.34(1)	–2	6	2	5	1	31.62(1)	1	3	9	2	4	402.58(10)	6
0	1	1	0	3.92(2)	3	8	0	7	0	31.73(1)	1	4	7	3	0	408.73(10)	42
4	1	3	2	5.67(1)	–2	8	1	7	1	32.11(1)	1	6	9	5	5	414.07(10)	–39
5	0	4	2	6.37(1)	–2	7	1	6	0	33.07(1)	0	3	7	2	0	422.98(10)	–6
5	1	4	2	10.17(1)	–2	7	2	6	1	34.68(1)	0	7	7	8	0	427.61(10)	–5
4	0	3	1	11.22(1)	–1	6	2	5	0	35.42(1)	0	2	7	1	0	440.94(1)	–3
4	1	3	1	14.56(1)	–1	9	1	8	1	35.78(1)	1	8	8	9	0	447.17(10)	–19
7	0	6	2	14.87(1)	0	9	2	8	2	36.04(1)	0	11	7	10	0	454.27(1)	3
4	2	3	2	14.90(1)	–1	9	0	8	0	36.20(1)	1	1	7	0	0	459.79(10)	–4
4	0	3	0	15.07(1)	0	8	1	7	0	37.88(1)	1	1	9	0	4	468.51(10)	–7
6	1	5	2	15.30(1)	–2	7	2	6	0	39.50(1)	–1	10	7	9	0	472.05(1)	0
5	0	4	1	15.60(1)	0	9	2	8	1	41.83(1)	–3	0	7	1	0	479.12(10)	–14
4	1	3	0	18.40(1)	0	9	1	8	0	41.93(1)	1	0	8	1	0	479.92(10)	17
5	2	4	2	18.89(1)	–1	8	2	7	0	43.67(1)	–2	9	7	8	0	490.76(1)	–4
5	0	4	0	18.94(1)	0	10	1	9	0	45.30(20)	–1	1	8	2	0	499.94(1)	–1
6	0	5	1	19.19(1)	1	9	2	8	0	47.98(1)	–3	8	7	7	0	510.31(10)	–5
5	1	4	1	19.40(1)	–1	6	4	5	3	53.09(10)	5	2	8	3	0	521.22(1)	–1
7	1	6	2	20.64(1)	0	5	4	4	3	59.95(10)	4	3	8	4	1	540.15(1)	–1
7	0	6	1	22.48(1)	1	9	8	10	6	109.35(10)	0	3	8	4	0	543.49(1)	–1
5	1	4	0	22.74(1)	–1	10	8	11	6	114.09(10)	1	4	9	5	1	566.03(10)	4
6	2	5	2	22.91(1)	–1	6	7	7	5	134.06(10)	22	2	10	3	3	567.03(10)	1
6	0	5	0	22.99(1)	0	2	8	3	6	147.15(20)	–4	5	8	4	1	570.99(10)	10
4	2	3	1	23.79(1)	1	6	5	7	1	232.30(10)	7	5	8	4	0	574.24(10)	1
6	1	5	1	24.02(1)	0	11	5	10	2	284.75(1)	–2	4	8	3	1	591.70(10)	–16
9	0	8	2	24.26(1)	4	9	5	8	2	297.98(10)	1	3	10	4	3	597.15(10)	–7
8	1	7	2	25.68(1)	2	9	5	8	1	304.28(10)	49	4	9	3	1	599.94(10)	–1
8	0	7	1	25.97(1)	1	2	6	3	1	342.80(1)	2	6	9	7	1	611.85(10)	–4
7	2	6	2	27.07(1)	–1	3	6	4	1	355.65(1)	2	3	9	2	1	617.98(10)	–19
7	0	6	0	27.30(1)	0	3	6	4	0	358.99(1)	2	5	10	4	3	625.49(10)	–18
4	2	3	0	27.64(1)	2	4	8	3	4	365.40(1)	5	4	11	5	3	626.13(10)	–25

Note : Les sous bandes de torsion sont attribuées avec les nombres quantiques torsionnels K et v_t donnés pour les niveaux supérieur et inférieur. Les centres de bande sont en cm^{-1} dans la colonne Obs. avec leur incertitude entre parenthèses en 10^{-2}cm^{-1} . Les sept sous bandes à 0.87, 1.29, 1.87, 2.23, 2.26, 2.30 et 3.92 cm^{-1} proviennent des Refs. [35, 44, 59, 60]. Les différences nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé apparaissent en 10^{-2}cm^{-1} dans la colonne O–C.

TABLE 5.2 – Paramètres déterminés lors de l’analyse du spectre de torsion

Paramètre ^a	Valeur ^b	Paramètre ^a	Valeur ^b
I_x^0	25.379(14)	V_3	370.941(27)
I_z^0	6.055546(12)	k_1	0.031845(10)
I_α^0	5.30103(26)	k_2	-0.048636(40)
D_{KK}	0.0078441(38)	k_3	0.033106(96)
V_1	-8.2795(82)	k_4	-0.00851(26)
V_2	-2.938(85)	V_{3K}	0.0124(16)

^aCes paramètres sont ceux du Hamiltonien torsionnel effectif de l’Eq. (3.17).

^bLes paramètres cinétiques mis en jeu dans le tenseur d’inertie généralisé et définis aux Eqs. (3.2) et (3.3) sont en $\text{amu} \cdot \text{Å}^2$. Les autres paramètres sont en cm^{-1} . Les incertitudes sont données entre parenthèses dans la même unité que le dernier chiffre.

et (3.31). Des analyses préliminaires ont été effectuées avec ces approches afin d’extrapoler en J , en K ou en v_t . Une analyse préliminaire des données microondes déjà disponibles [35, 44, 59, 60] a d’abord été effectuée avec l’approche de Coudert *et al.* [41] et a permis d’étendre à une valeur plus élevée de J les attributions initiales. Les transitions mettant en jeu de nouveaux niveaux torsionnels ont ensuite été attribuées en utilisant le fait que l’approche de Coudert *et al.* [41] permet d’extrapoler en K et en v_t , pourvu que $v_t \leq 2$. Cette démarche a été poursuivie jusqu’à $K = 3$. A partir de cette valeur de K , l’approche polynomiale des Eqs. (3.30) et (3.31) a aussi été utilisée, car elle permet de bien interpoler en J . Grâce à ces deux approches, l’attribution a été poursuivie jusqu’à $K = 10$ et une valeur de J égale à 35 a été atteinte pour certains niveaux torsionnels. Un total de 3271 transitions a ainsi pu être attribuées.

Lors de l’analyse finale des nombres d’onde, c’est le développement polynômial effectif des Eqs. (3.30) et (3.31) qui a été utilisé. Seule cette approche rend bien compte des fréquences ou des nombres d’onde. Néanmoins, elle ne permet pas de rendre compte de l’énergie rotationnelle pour $K < 3$ et $v_t \leq 2$, car ces niveaux torsionnels sont perturbés. Dans l’analyse finale, les transitions mettant en jeu un niveau torsionnel avec $K < 3$ ne sont donc pas considérées.

La liste de toutes les sous bandes attribuées est donnée à la Table 5.3. En plus de leur

attribution en termes de nombres quantiques torsionnels, cette table donne pour chacune d'entre elles, le nombre d'onde du centre de bande, le nombre de transitions attribuées, la valeur maximum de nombre quantique rotationnel J et χ le nombre sans unité introduit à l'Eq. (2.32). On pourra remarquer que la valeur de ce dernier est bien souvent supérieure à 1 cela traduit une certaine inadéquation de l'approche polynomiale des Eqs. (3.30) et (3.31). On pourra constater que de grandes valeurs de χ sont principalement observées pour de petites valeur de K . Comme le confirme l'examen des différences observé moins calculé, l'approche polynomiale des Eqs. (3.30) et (3.31) ne reproduit pas très bien le dédoublement d'asymétrie. La liste de toutes les transitions attribuées est donnée en annexe de l'article publié suite à ce travail [A.1].

La Table 5.4 donne les 175 paramètres du développement des Eqs. (3.30) et (3.31) déterminés lors de l'analyse. Le paramètre a_0 , qui correspond dans ces équations à un terme indépendant de J , représente l'énergie torsionnelle par rapport à celle du niveau $K = 3, e_0$, prise comme origine. On pourra remarquer que a_0 n'a pas été déterminé pour $K = 10$. Le paramètre décrivant le dédoublement d'asymétrie S est négatif pour tous les niveaux e_1 et pour le niveau $K = 3, o_1$. Comme souligné au chapitre 3, il faut rappeler que les niveaux e_1 (e_0 et o_1) correspondent à une configuration pour laquelle l'atome d'hydrogène du groupe méthyle est *trans* (*gauche*) par rapport à celui du groupe hydroxyle. Ceci donne lieu à des constantes rotationnelles pour les niveaux e_1 différentes de celles pour les niveaux e_0 et o_1 et peut expliquer les valeurs négatives de S obtenues pour les niveaux e_1 . En ce qui concerne le niveau $K = 3, o_1$, on peut ajouter que des couplages du type $\Delta K = 1$, dus aux opérateurs dans le Hamiltonien d'asymétrie, apparaissant à l'Eq. (3.8), peuvent eux aussi donner lieu à des dédoublements d'asymétrie négatif. Les résultats obtenus au paragraphe 5.1 lors de l'analyse torsionnel montrent que le niveau $K = 3, o_1$ est seulement 2 cm^{-1} au dessus du niveau $K = 2, e_1$.

5.2.2 Les sous bandes torsionnelles avec $v'_t > 2$

Les sous bandes torsionnelle avec $v'_t > 2$ ont été attribuée dans le spectre FIR. Les attributions ont été effectuées en utilisant les résultats du paragraphe 5.1. Dans le présent paragraphe seules sont présentées les sous bandes avec une structure rotationnelle analysable. Ces sous bandes apparaissent à la Table 5.5 qui donne, entre autres, les centres de bande et la nature des branches attribuées. Dans la plupart des cas, seule la branche Q a été attribuée et cela ne permet pas une vérification de l'attribution avec le nombre quantique rotationnel J . Par contre, dans les quelques cas où les branches P ou R ont pu

TABLE 5.3 – Sous bandes torsionnelles à l'intérieur de e_0 , o_1 et e_1

K	L	K	L	σ	N	J_{Max}	χ	K	L	K	L	σ	N	J_{Max}	χ
4	e_0	3	e_1	2.3361	40	21	24.6	8	e_0	7	o_1	25.9684	76	31	9.0
4	o_1	3	e_1	5.6744	32	14	7.5	7	e_1	6	e_1	27.0722	73	33	7.1
5	e_0	4	e_1	6.3685	34	24	9.7	7	e_0	6	e_0	27.3042	74	30	6.0
5	o_1	4	e_1	10.1700	50	25	15.2	4	e_1	3	e_0	27.6353	15	15	11.2
4	e_0	3	o_1	11.2172	28	20	14.1	6	o_1	5	e_0	27.8205	72	30	11.5
4	o_1	3	o_1	14.5555	39	16	10.5	5	e_1	4	o_1	28.1161	43	18	6.5
7	e_0	6	e_1	14.8732	20	23	4.4	7	o_1	6	o_1	28.2432	60	25	14.1
4	e_1	3	e_1	14.9047	65	24	8.2	9	e_0	8	o_1	30.0543	100	35	1.4
4	e_0	3	e_0	15.0667	39	16	12.5	5	e_1	4	e_0	31.4544	60	24	8.4
6	o_1	5	e_1	15.3033	90	29	10.9	8	e_1	7	e_1	31.4744	62	32	1.9
5	e_0	4	o_1	15.5988	42	18	11.9	6	e_1	5	o_1	31.6227	63	30	12.0
4	o_1	3	e_0	18.4050	45	17	15.2	8	e_0	7	e_0	31.7347	58	31	3.1
5	e_1	4	e_1	18.8857	78	25	10.4	8	o_1	7	o_1	32.1139	44	23	6.7
5	e_0	4	e_0	18.9371	74	23	7.1	7	o_1	6	e_0	33.0705	26	20	9.2
6	e_0	5	o_1	19.1917	85	31	21.0	7	e_1	6	o_1	34.6759	12	11	7.0
5	o_1	4	o_1	19.4003	39	16	10.2	6	e_1	5	e_0	35.4242	34	17	1.8
7	o_1	6	e_1	20.6395	52	21	3.2	9	o_1	8	o_1	35.7795	84	31	0.7
7	e_0	6	o_1	22.4769	30	20	7.4	9	e_1	8	e_1	36.0418	46	23	7.4
5	o_1	4	e_0	22.7386	22	20	9.6	9	e_0	8	e_0	36.1998	78	30	3.3
6	e_1	5	e_1	22.9069	26	20	19.6	8	o_1	7	e_0	37.8802	62	33	4.2
6	e_0	5	e_0	22.9932	32	20	9.0	7	e_1	6	e_0	39.5032	50	30	12.4
4	e_1	3	o_1	23.7859	23	20	4.9	9	e_1	8	o_1	41.8350	46	33	3.3
6	o_1	5	o_1	24.0190	19	19	14.3	9	o_1	8	e_0	41.9250	114	40	4.6
9	e_0	8	e_1	24.2611	44	22	1.1	8	e_1	7	e_0	43.6734	48	31	3.7
8	o_1	7	e_1	25.6812	66	31	3.1	9	e_1	8	e_0	47.9804	68	30	2.4

Note : Les sous bandes sont attribuées avec le nombre quantique rotationnel K et le label L introduit par Su et Quade [44]. σ , N et J_{Max} sont respectivement le centre de bande en cm^{-1} , le nombre de transitions attribuées, et la valeur maximale du nombre quantique rotationnel J . χ est le nombre sans unité introduit à l'Eq. (2.32).

TABLE 5.4 – Coefficients du développement des Eqs. (3.30) et (3.31)

Prm	$K = 3, e_0$	$K = 4, e_0$	$K = 5, e_0$
a_0		15.0667090(82)	34.0038152(84)
a_1	0.6948172(4)	0.6948048(2)	0.6947055(1)
a_2	$3.274(5) \times 10^{-6}$	$1.295(2) \times 10^{-6}$	$3.668(4) \times 10^{-7}$
a_3	$1.16(3) \times 10^{-9}$	$-1.43(6) \times 10^{-10}$	$-3.2(10) \times 10^{-12}$
a_4	$-2.17(5) \times 10^{-12}$	$4.52(12) \times 10^{-13}$	$1.60(7) \times 10^{-14}$
a_5		$-3.22(8) \times 10^{-16}$	
S	$2.498(5) \times 10^{-9}$	$9.635(10) \times 10^{-13}$	$8.608(86) \times 10^{-17}$
T	$-4.2(5) \times 10^{-13}$	$1.0(4) \times 10^{-17}$	$3.7(3097) \times 10^{-23}$
U	$-6.95(11) \times 10^{-15}$	$-4.607(42) \times 10^{-19}$	$-1.7(4) \times 10^{-23}$
V			$3.9(14) \times 10^{-27}$
	$K = 6, e_0$	$K = 7, e_0$	$K = 8, e_0$
a_0	56.9970340(90)	84.3012155(99)	116.03591315(1099)
a_1	0.6945680(1)	0.6944414(1)	0.6943278(1)
a_2	$-1.661(4) \times 10^{-7}$	$-5.0326(50) \times 10^{-7}$	$-7.2125(52) \times 10^{-7}$
a_3	$-2.37(9) \times 10^{-11}$	$-2.02(10) \times 10^{-11}$	$-2.04(10) \times 10^{-11}$
a_4	$1.01(8) \times 10^{-14}$	$-1.3(9) \times 10^{-15}$	$-3.0(8) \times 10^{-15}$
a_5	$-7.34(26) \times 10^{-18}$	$-3.61(31) \times 10^{-18}$	$-2.3(2) \times 10^{-18}$
S	$2.981(17) \times 10^{-21}$	$7.7(194) \times 10^{-28}$	
T	$-4.36(14) \times 10^{-25}$		
	$K = 9, e_0$	$K = 10, e_0$	$K = 3, o_1$
a_0	152.2357131(154)		3.849480(9)
a_1	0.6942269(2)	0.6941396(3)	0.6946735(3)
a_2	$-8.679(10) \times 10^{-7}$	$-9.9322(73) \times 10^{-7}$	$2.138(5) \times 10^{-6}$
a_3	$-1.7(2) \times 10^{-11}$	$-1.59(7) \times 10^{-11}$	$-3.29(28) \times 10^{-10}$
a_4	$-7.4(19) \times 10^{-15}$	$10.0(22) \times 10^{-16}$	$1.77(5) \times 10^{-12}$
a_5	$-4.8(64) \times 10^{-19}$		
S			$-1.333(7) \times 10^{-9}$
T			$-3.7(9) \times 10^{-13}$
U			$-3.18(31) \times 10^{-15}$
V			$3.99(34) \times 10^{-18}$
	$K = 4, o_1$	$K = 5, o_1$	$K = 6, o_1$
a_0	18.4049789(97)	37.8053148(83)	61.8243405(89)
a_1	0.6945335(4)	0.69453468(6)	0.6945995(1)
a_2	$3.32(7) \times 10^{-7}$	$-4.0851(26) \times 10^{-7}$	$-6.8201(47) \times 10^{-7}$
a_3	$-3.9(5) \times 10^{-10}$	$-6.366(42) \times 10^{-11}$	$-3.62(10) \times 10^{-11}$
a_4	$1.2(1) \times 10^{-12}$	$-3.528(22) \times 10^{-14}$	$-3.44(7) \times 10^{-14}$
a_5	$-1.72(16) \times 10^{-15}$		
S	$4.13(23) \times 10^{-13}$	$4.23(11) \times 10^{-17}$	$4.9(17) \times 10^{-21}$
T	$-1.4(3) \times 10^{-15}$	$-4.3(40) \times 10^{-21}$	$-6.8(59) \times 10^{-24}$
U	$6.7(9) \times 10^{-18}$	$-4.4(51) \times 10^{-24}$	$-3.3(69) \times 10^{-27}$
V	$-1.20(11) \times 10^{-20}$	$-8.2(212) \times 10^{-28}$	$4.2(26) \times 10^{-30}$

Note : Chaque colonne, sauf la première, correspond à un niveau torsionnel identifié avec le nombre quantique rotationnel K et le label L introduit par Su et Quade [44]. Les paramètres sont ceux du développement polynômial des Eqs. (3.30) et (3.31) en cm^{-1} . Leur incertitude est donnée entre parenthèse dans la même unité que le dernier chiffre.

TABLE 5.4 – (suite)

Prm	$K = 7, o_1$	$K = 8, o_1$	$K = 9, o_1$
a_0	90.0675184(93)	122.18139633(1096)	157.96092831(1450)
a_1	0.6946642(1)	0.6946421(1)	0.6944448(2)
a_2	$-7.8563(31) \times 10^{-7}$	$-8.2344(62) \times 10^{-7}$	$-8.9895(64) \times 10^{-7}$
a_3	$-1.62(5) \times 10^{-11}$	$-6.3(13) \times 10^{-12}$	$-5.6(11) \times 10^{-12}$
a_4	$-2.48(2) \times 10^{-14}$	$4.5(122) \times 10^{-16}$	$4.4(89) \times 10^{-16}$
a_5		$-1.9(4) \times 10^{-18}$	$-8.5(25) \times 10^{-19}$
S	$-1.4(10) \times 10^{-25}$		
T	$1.5(10) \times 10^{-28}$		
	$K = 10, o_1$	$K = 3, e_1$	$K = 4, e_1$
a_0		12.7306199(92)	27.6353385(85)
a_1	0.6941409(5)	0.6934064(1)	0.6934019(1)
a_2	$-9.567(19) \times 10^{-7}$	$-6.413(10) \times 10^{-7}$	$-8.6685(55) \times 10^{-7}$
a_3	$-2.3(3) \times 10^{-11}$	$3.31(29) \times 10^{-11}$	$7.34(13) \times 10^{-11}$
a_4	$-2.9(25) \times 10^{-15}$	$3.034(28) \times 10^{-13}$	$8.93(10) \times 10^{-14}$
a_5	$-2.3(7) \times 10^{-18}$		
S		$-4.681(14) \times 10^{-10}$	$-6.89(25) \times 10^{-14}$
T		$-1.22(10) \times 10^{-13}$	$2.1(157) \times 10^{-18}$
U		$1.4(2) \times 10^{-16}$	$-6.8(32) \times 10^{-20}$
V		$-1.1(2) \times 10^{-19}$	$4.7(21) \times 10^{-23}$
	$K = 5, e_1$	$K = 6, e_1$	$K = 7, e_1$
a_0	46.5210803(87)	69.4280148(92)	96.5002102(98)
a_1	0.6933289(1)	0.6931893(1)	0.6930026(1)
a_2	$-9.6663(72) \times 10^{-7}$	$-1.0339(5) \times 10^{-6}$	$-1.1106(6) \times 10^{-6}$
a_3	$8.97(20) \times 10^{-11}$	$7.52(13) \times 10^{-11}$	$5.44(12) \times 10^{-11}$
a_4	$7.0(26) \times 10^{-15}$	$1.3(133) \times 10^{-16}$	$-5.0(12) \times 10^{-15}$
a_5	$2.05(13) \times 10^{-17}$	$1.80(5) \times 10^{-17}$	$1.69(4) \times 10^{-17}$
S	$-2.7(10) \times 10^{-18}$	$-1.4(4) \times 10^{-22}$	$-1.8(29) \times 10^{-27}$
T	$-9.2(39) \times 10^{-21}$	$-4.37(40) \times 10^{-25}$	
U	$6.5(4895) \times 10^{-26}$		
V	$-1.7(196) \times 10^{-28}$		
	$K = 8, e_1$	$K = 9, e_1$	$K = 10, e_1$
a_0	127.97457335(1133)	164.01635715(1342)	
a_1	0.6928512(1)	0.6928258(1)	0.6928554(4)
a_2	$-1.1802(6) \times 10^{-6}$	$-1.1842(6) \times 10^{-6}$	$-1.162(1) \times 10^{-6}$
a_3	$2.86(11) \times 10^{-11}$	$2.38(12) \times 10^{-11}$	$3.75(15) \times 10^{-11}$
a_4	$-8.6(10) \times 10^{-15}$	$-1.4(10) \times 10^{-15}$	
a_5	$8.48(30) \times 10^{-18}$	$4.00(28) \times 10^{-18}$	

Note : Chaque colonne, sauf la première, correspond à un niveau torsionnel identifié avec le nombre quantique rotationnel K et le label L introduit par Su et Quade [44]. Les paramètres sont ceux du développement polynômial des Eqs. (3.30) et (3.31) en cm^{-1} . Leur incertitude est donnée entre parenthèse dans la même unité que le dernier chiffre.

également être attribuées, l'attribution avec J est certainement correcte. Un total de 1997 transitions FIR ont été attribuées.

Un analyse en position de la structure rotationnelle de chaque sous bande a été effectuée en utilisant le développement polynômial des Eqs. (3.30) et (3.31). Quand elles étaient disponibles au paragraphe 5.2.1, les transitions microondes à l'intérieur du niveau inférieure ont été ajoutée aux données. Pour les sous bandes pour lesquelles les branches P ou R ont été attribuées, cela fourni une vérification supplémentaire des attributions effectuées au paragraphe 5.2.1 et dans le présent paragraphe. La liste de toutes les transitions attribuées est donnée en annexe de l'article publié suite à ce travail [A.1].

TABLE 5.5 – Sous bandes torsionnelles avec $v'_t > 2$

K	v_t	K	v_t	σ	N	J_{Max}	Branche	K	v_t	K	v_t	σ	N	J_{Max}	Branche
6	4	5	3	53.0869	46	28	Q	8	8	9	0	447.1709	22	22	Q
5	4	4	3	59.9548	23	16	Q	11	7	10	0	454.2692	74	32	Q, R
9	8	10	6	109.3466	48	33	Q	1	7	0	0	459.7912	18	18	Q
10	8	11	6	114.0866	50	35	Q	1	9	0	4	468.5099	16	18	Q
6	7	7	5	134.0586	32	22	Q	10	7	9	0	472.0460	98	34	Q, R
6	5	7	1	232.2993	32	22	Q	0	7	1	0	479.1156	10	10	Q
11	5	10	2	284.7539	70	30	Q, R	0	8	1	0	479.9236	8	8	Q
9	5	8	2	297.9808	38	28	Q	9	7	8	0	490.7588	74	28	Q, R
9	5	8	1	304.2810	26	21	Q	1	8	2	0	499.9432	36	17	P, Q
2	6	3	1	342.7963	43	17	P, Q	8	7	7	0	510.3145	20	17	Q
3	6	4	1	355.6523	65	24	P, Q	2	8	3	0	521.2246	90	21	P, Q, R
3	6	4	0	358.9906	77	26	P, Q	3	8	4	1	540.1466	65	21	P, Q
4	8	3	4	365.3966	80	24	Q, R	3	8	4	0	543.4851	74	23	P, Q
5	9	6	4	372.9399	20	15	Q	4	9	5	1	566.0270	40	26	Q
4	7	5	0	374.3899	32	20	Q	2	10	3	3	567.0268	31	20	Q
6	6	5	1	375.4539	60	20	Q, R	5	8	4	1	570.9861	12	10	Q
5	7	6	0	390.8299	124	29	P, Q, R	5	8	4	0	574.2416	16	12	Q
5	6	4	0	391.7873	14	11	Q	4	8	3	1	591.6953	20	13	Q
3	9	2	4	402.5754	35	20	Q	3	10	4	3	597.1529	31	19	Q
4	7	3	0	408.7261	34	21	Q	4	9	3	1	599.9412	22	15	Q
6	9	5	5	414.0729	34	23	Q	6	9	7	1	611.8472	30	23	Q
3	7	2	0	422.9812	14	12	Q	3	9	2	1	617.9848	15	16	Q
7	7	8	0	427.6106	40	27	Q	5	10	4	3	625.4872	20	14	Q
2	7	1	0	440.9384	102	22	P, Q, R	4	11	5	3	626.1336	16	13	Q

Note : Les sous bandes torsionnelles sont attribuées avec les nombres quantiques torsionnels K et v_t . σ , N et J_{Max} sont respectivement le centre de bande en cm^{-1} , le nombre de transitions attribués et la valeur maximale de J . La nature des branches attribuées est donnée dans le colonne Branche.

Chapitre 6

Analyse du spectre du phosgène

On trouvera dans ce chapitre les résultats de l'analyse du spectre du phosgène effectuée sous haute résolution dans le domaine infrarouge lointain. La bande vibrationnelle fondamentale ν_3 a été analysée par spectroscopie haute résolution pour la première fois.

6.1 Sources de production et concentration du phosgène dans l'atmosphère

Le phosgène (Cl_2CO) est un gaz très dangereux. Avec près de 36 000 tonnes produites lors de la première guerre mondiale, il fait partie des gaz de combat létales les plus utilisés, juste après le chlore. Du fait de son caractère très dangereux pour la santé humaine, l'industrie chimique tente de lui trouver un substituant permettant d'éliminer totalement son utilisation.

Le phosgène est un produit de décomposition de composés chlorocarbonés qui joue un rôle important dans la photochimie de l'atmosphère terrestre. Dans la troposphère, Cl_2CO est principalement formé par l'oxydation, initiée par des radicaux OH, d'hydrocarbures chlorés tels que CH_3CCl_3 et C_2Cl_4 . Cette molécule est piégée par des gouttelettes d'eau dans les nuages, par dépôt sur l'océan ou sur d'autres surfaces d'eau [61–63]. Dans la stratosphère, le phosgène est produit à partir de la désintégration photochimique de CCl_4 conjointement avec l'oxydation de gaz troposphériques [64,65]. Le phosgène peut être oxydé lentement par photolyse ultraviolet (UV) pour former des composés du type ClO_x , qui jouent un rôle important dans l'ozone stratosphérique [65]. Cependant, ce procédé est plus lent que le transport vertical de phosgène, car Cl_2CO absorbe peu dans l'UV proche et ne

réagit pas avec OH [66]. Le phosgène troposphérique a une durée de vie d'environ 70 jours. La majorité est ensuite détruite par hydrolyse pendant le transport à travers les nuages [62, 63]. Le reste, qui représente environ 0,4% du phosgène troposphérique, parvient à atteindre la stratosphère où le chlore peut être libéré et participer à la destruction catalytique de l'ozone [65]. Dans la stratosphère, le phosgène a une durée de vie très longue de plusieurs années. Ceci est dû au fait qu'il ne réagit pas avec les radicaux OH et absorbe très peu dans le domaine UV [66]. Il est par la suite éliminé par photolyse UV et transporté vers la troposphère [63, 64, 66]. En plus du phosgène atmosphérique d'origine naturelle, il peut exister une faible contribution d'origine anthropique. Cette dernière provient notamment de l'évaporation du phosgène utilisé dans l'industrie chimique, dans la préparation de produits pharmaceutiques, des herbicides, des insecticides, des mousses synthétiques et des résines de polymères. Les quelques mesures atmosphériques effectuées par Singh [62] pour le phosgène ambiant, par Helas et Wilson [63] par avion et par Toon *et al.* [67] par ballon donnent un rapport de mélange du phosgène atmosphérique d'environ 20 à 30 pptv (partie par trillion par volume) près de la surface terrestre. Cette concentration diminue dans la tropopause où elle est d'environ 15 à 20 pptv et d'environ 20 à 25 pptv vers 15 km d'altitude [67]. Dans la stratosphère, le rapport de mélange du phosgène augmente avec l'altitude, avec un pic de 30 pptv au environ de 22 km [66, 67]. Ce dernier résultat est un peu en contradiction avec la première étude globale effectuée par Fu *et al.* [61]. En utilisant les données provenant de la mission ACE-FTS « Atmospheric Chemistry Experiment - Fourier Transform Spectrometer » dans la région 831 à 864 cm^{-1} entre l'altitude 8 à 30 km, Fu *et al.* [61] observe un rapport de mélange du phosgène atmosphérique de 20 à 60 pptv avec un maximum de 40 à 60 pptv dans la stratosphère au environ de 25 km, au-dessus des tropiques.

6.2 Intérêts atmosphérique

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent qu'il est important de pouvoir mesurer le phosgène, car sa présence est signalée aussi bien dans la troposphère que dans la stratosphère. En ce qui concerne l'infrarouge, les deux bandes d'absorption les plus fortes, les bandes ν_1 et ν_5 , sont potentiellement intéressantes pour les mesures optiques à distance de Cl_2CO .

La première région potentiellement utilisable est vers 5,5 μm et correspond à la bande ν_1 centrée à 1827 cm^{-1} . Elle n'est cependant exploitable que dans la stratosphère. Dans la

troposphère ou dans la basse stratosphère, cette bande est masquée par la bande ν_2 de la vapeur d'eau.

La seconde région potentiellement utilisable est vers $11,8 \mu\text{m}$ et correspond à la bande ν_5 centrée à 851 et 850 cm^{-1} pour $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, respectivement. Cette bande présente l'avantage d'être située dans la fenêtre atmosphérique de $11 \mu\text{m}$ qui intéresse beaucoup les physiciens de l'atmosphère. On doit signaler que dans les spectres atmosphérique l'absorption due au phosgène coïncide avec celle du fréon CFC-11 (trichlorofluorométhane CCl_3F) située à 847 cm^{-1} . Donc pour l'exploitation précise de mesures optiques à $11 \mu\text{m}$ du fréon CFC-11 dans l'atmosphère terrestre, il faut tenir compte de l'absorption due au phosgène qui agit comme molécule interférente.

Pour utiliser la signature du phosgène à $11,8 \mu\text{m}$, il convient de prendre en compte non seulement la contribution de la bande froide ν_5 mais aussi celles dues aux premières bandes chaudes $\nu_5 + \nu_3 - \nu_3$, $\nu_5 + 2\nu_3 - 2\nu_3$, $\nu_5 + \nu_6 - \nu_6$, $\nu_5 + 2\nu_6 - 2\nu_6$, etc. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 2.2, les premiers modes de vibrations de Cl_2CO sont très bas en énergie, à 301 et 443 cm^{-1} pour la variété symétrique, et un calcul rapide montre que même aux températures assez basses de la stratosphère (215 K , par exemple) seules 80% des molécules de Cl_2CO sont dans l'état vibrationnel fondamental. Les deux bandes chaudes $\nu_5 + \nu_3 - \nu_3$ et $\nu_5 + \nu_6 - \nu_6$ ont respectivement une contribution relative de 11% et 4% à 197 K et de 13% et 5% à 215 K par rapport à la bande froide ν_5 . La modélisation de la bande ν_5 nécessite donc une étude précise des états vibrationnels $\nu_3 = 1$ et $\nu_6 = 1$ qui sont mis en jeu dans ces bandes chaudes. L'absence de prise en compte de ces bandes chaudes conduit à une erreur systématique d'environ 20% lors de l'exploitation de spectres atmosphériques. C'est ce qui a été démontré par Toon *et al.* [67] lors de l'exploitation de spectres solaires obtenus par l'expérience de ballon stratosphérique MkIV du Jet Propulsion Laboratory [67].

Les deux modes fondamentaux de vibration de basse énergie absorbant dans l'infrarouge lointain vers 301 et 443 cm^{-1} n'avaient jamais été observés sous haute résolution avant ce travail. Ce chapitre est consacré à l'étude de ces deux modes fondamentaux de vibration.

En résumé, la molécule Cl_2CO joue un rôle important dans la chimie des fluorocarbures présents dans l'atmosphère terrestre. Sa détection par mesures optique à distance est possible dans la région de $11 \mu\text{m}$. Cette molécule joue aussi un rôle de molécule interférente pour les mesures optiques de CFC-11.

6.3 Travaux présents et antérieurs

Le phosgène a déjà été l'objet de nombreuses études dans le domaine microonde. Elles ont permis d'obtenir les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour l'état vibrationnel fondamental et de déterminer la structure du phosgène. Nous allons essayer de présenter dans ce paragraphe les résultats qui nous semblent les plus importants.

Robinson [68] est un des premiers spectroscopistes à s'intéresser au spectre microonde du phosgène. Pour les deux isotopes les plus abondants il a analysé la structure rotationnelle pour des transitions mettant en jeu des valeurs faibles du nombre quantique rotationnel J , plus précisément celles avec $1 \leq J \leq 10$. Ces études lui ont permis de déterminer les constantes rotationnelles de l'état vibrationnel fondamental et la structure de la molécule avec notamment les distances interatomiques C–O et C–Cl, et l'angle de valence $\angle\text{ClCCl}$. Plus tard en 1978 Carpenter et Rimmer [18] analysèrent les spectres microondes des trois isotopes les plus abondants $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ dans la gamme spectrale 24–154 GHz. Il s'en est suivi une détermination plus précise des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour l'état vibrationnel fondamental. Toutefois, cette étude concernait uniquement les transitions dont le nombre quantique rotationnel J était compris entre 1 et 41.

A notre connaissance, les études les plus importantes dans le domaine microonde ont été effectuées en 1980 par Nakata et ses collaborateurs [69, 70] qui ont pu déterminer la structure d'équilibre du phosgène et notamment les distances interatomiques à l'équilibre $r_e(\text{C–O})$ et $r_e(\text{C–Cl})$, et l'angle de valence $\angle\text{ClCCl}$. Ceci a été possible en combinant des données relatives à la diffraction d'électrons et les constantes rotationnelles A , B et C des huit isotopes du phosgène obtenues grâce à l'analyse de leur spectre microonde. Les seules études infrarouges effectuées avant ce travail ont été réalisées par Yamamoto *et al.* [71]. Ils ont observés en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier avec une résolution de 0.06 cm^{-1} les deux bandes les plus intenses dans le domaine infrarouge, les bandes ν_1 et ν_5 dans les domaines spectraux $1780\text{--}1880\text{ cm}^{-1}$ et $820\text{--}870\text{ cm}^{-1}$, respectivement, ainsi que la bande chaude $\nu_3 + \nu_5 - \nu_3$. Leur résolution ne permettant pas de résoudre la structure rotationnelle, Yamamoto *et al.* [71] ont mesuré à l'aide d'un spectromètre infrarouge à diode laser accordable quelques régions autour des centres de bande des bandes ν_1 et ν_5 . Les constantes rotationnelles qu'ils ont obtenues pour les états $v_1 = 1$ et $v_5 = 1$ n'ont donc été déterminées que par cette étude très partielle. La valeur de J étant comprise entre 10 et 41 pour la bande ν_1 et entre 13 et 36 pour la bande ν_5 .

Une étude très détaillée à haute résolution de ces deux bandes a été effectuée récemment

par Kwabia Tchana *et al.* [A.4] en utilisant des spectres enregistrés à l'aide du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de la ligne AILES à SOLEIL. Cette étude a permis d'améliorer les constantes de l'état fondamental et d'obtenir les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour les états vibrationnels supérieurs $v_1 = 1$ et $v_5 = 1$.

Le travail que j'ai effectué est le suivant :

- Pour les bandes ν_1 et ν_5 [A.4], j'ai participé à l'enregistrement expérimental des spectres. Ce travail inclut notamment la production par synthèse de Cl_2CO dans la cuve d'enregistrement.
- Pour les bandes ν_3 [A.2] et ν_6 [A.3], j'ai également participé à la synthèse de la molécule et à l'enregistrement des spectres que je présente dans le paragraphe suivant. Pour la bande ν_3 , j'ai effectué l'analyse théorique des spectres qui sera présentée dans le paragraphe 6.5.

6.4 Détails expérimentaux

6.4.1 Synthèse chimique de la molécule

Pour synthétiser la molécule, nous avons acheté du triphosgène solide $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{O}_3(\text{s})$ à la société Sigma-Aldrich. Il a été chauffé pour générer du phosgène gazeux dont la production commence à environ 80°C et se poursuit jusqu'à environ 110°C . Le gaz a ensuite été piégé dans de l'azote liquide afin d'éliminer par pompage les impuretés non condensables comme CO , CO_2 , CCl_4 , etc.

6.4.2 Enregistrement des spectres des bandes ν_3 et ν_6

Pour l'enregistrement des spectres du phosgène, nous avons effectué deux campagnes de mesures sur la ligne AILES à SOLEIL. La première a eu lieu en fin de ma première année de thèse et a concerné les bandes ν_1 et ν_5 . Cette première campagne de mesures a duré deux semaines, du 23 mai au 6 juin 2014. La seconde, qui coïncidait avec la fin de ma deuxième année de thèse, a porté sur l'enregistrement des spectres des bandes ν_2 , ν_3 , ν_4 et ν_6 . Cette deuxième campagne de mesures a également duré deux semaines, du 25 mai au 8 juin 2015.

Le phosgène est une molécule lourde, en raison des deux atomes de chlore, présentant des modes de vibration de très basse énergie. À température ambiante, on obtiendra un spectre d'absorption très dense où la contribution des bandes chaudes sera très signifi-

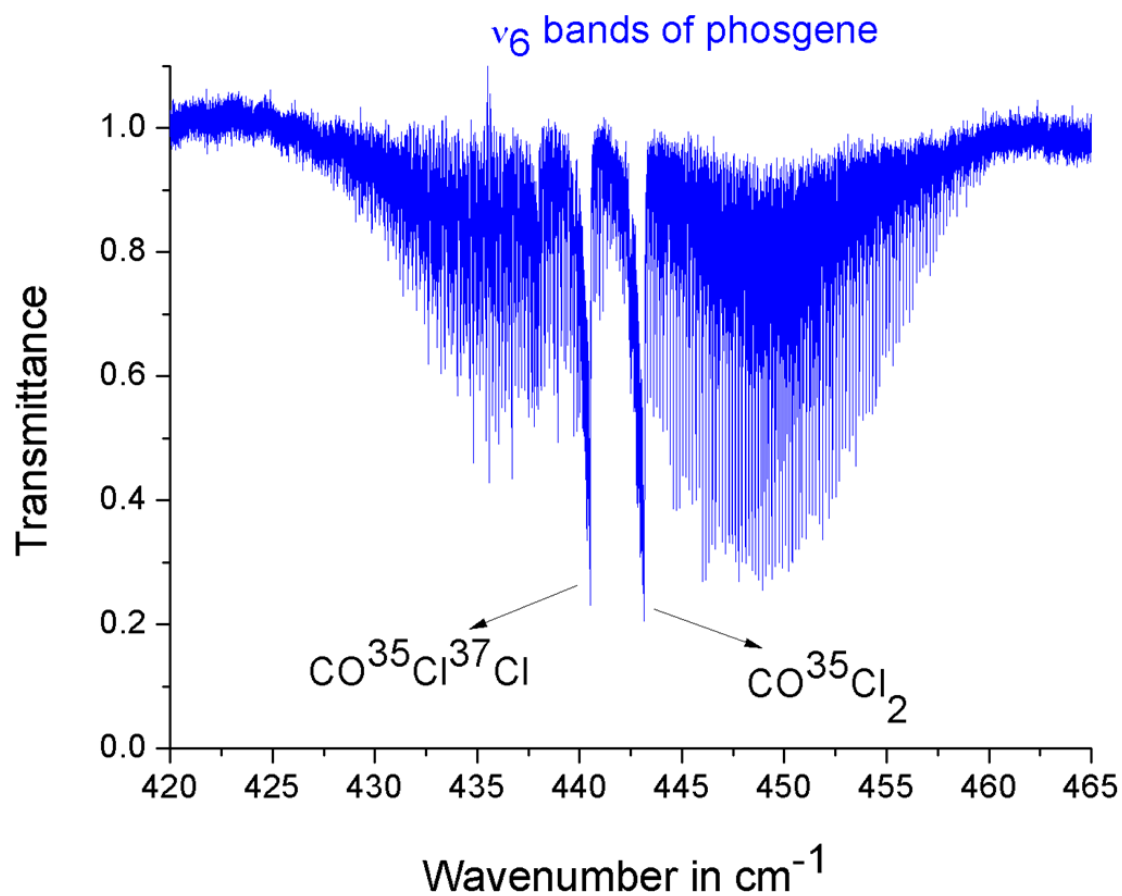


FIGURE 6.1 – Vue d’ensemble du spectre en transmission de la bande ν_6 du phosgène dans la gamme spectrale 420–465 cm^{-1} . Le spectre est enregistré avec une résolution de 0.00102 cm^{-1} , un parcours optique de 93,14 m, une pression de 1,06 hPa et une température de 197 K.

tive. Il était donc nécessaire de réduire autant que possible la densité des spectres afin de faciliter leur analyse. Pour limiter la contribution des bandes chaudes, nous avons décidé d'enregistrer des spectres à basse température sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL en utilisant la cellule cryogénique LISA-SOLEIL [51]. Elle a été couplée au spectromètre haute résolution à transformée de Fourier Bruker IFS 125HR et à la source synchrotron où circulait un courant de 430 mA [50]. Nous avons enregistré deux spectres avec une résolution de $0,00102 \text{ cm}^{-1}$ et un parcours optique de 93,14 m. Le premier spectre a été enregistré à une température de 197 K et une pression de 1,06 hPa, et a permis d'observer la bande ν_3 dans la région $250\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ et la bande ν_6 dans la région $420\text{--}465 \text{ cm}^{-1}$. Le deuxième spectre a été enregistré à une température de 180 K et une pression de 0,0287 hPa, et a permis d'observer les bandes ν_2 et ν_4 dans la région $540\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$. Pour les deux spectres, nous avons utilisé une lame séparatrice Mylar (Si/Mylar) traité avec du silicium et un détecteur bolomètre. Les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'enregistrement des spectres sont tous décrits au chapitre 4.

Les spectres finaux ont été calibrés en utilisant les raies résiduels de CO_2 et de H_2O dont les nombres d'onde sont disponibles dans la base de données HITRAN [72]. La précision de la calibration est de $1,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ pour les raies isolées. La Figure 6.1 montre une vue d'ensemble du spectre enregistré pour la bande ν_6 . Dans ce spectre, on peut noter la densité des raies et observer de façon claire les branches Q des deux isotopomères les plus abondants $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, mais aussi celle de la variété moins abondante $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ vers $437,5 \text{ cm}^{-1}$.

6.5 Analyse de la bande ν_3 du phosgène

L'analyse des bandes ν_3 des deux variétés isotopiques du phosgène $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ n'a pas été aisée. En effet, le spectre était très dense en raison de la faible valeur des constantes rotationnelles. Rappelons que A , B et C valent respectivement 0,26, 0,11 et $0,08 \text{ cm}^{-1}$. D'autre part plusieurs variétés isotopiques absorbent dans ce domaine spectral, à savoir, $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$, avec des concentrations relatives de 57,4, 36,7 et 5,9%, respectivement. Heureusement, nous avons travaillé sur un spectre enregistré à une température de 197 K, ce qui a permis de limiter quelque peu la contribution des bandes chaudes.

Pour $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, l'analyse rovibrationnelle de la bande ν_3 a été effectuée en utilisant le modèle théorique décrit dans le chapitre 2. Nous avons utilisé le Hamiltonien

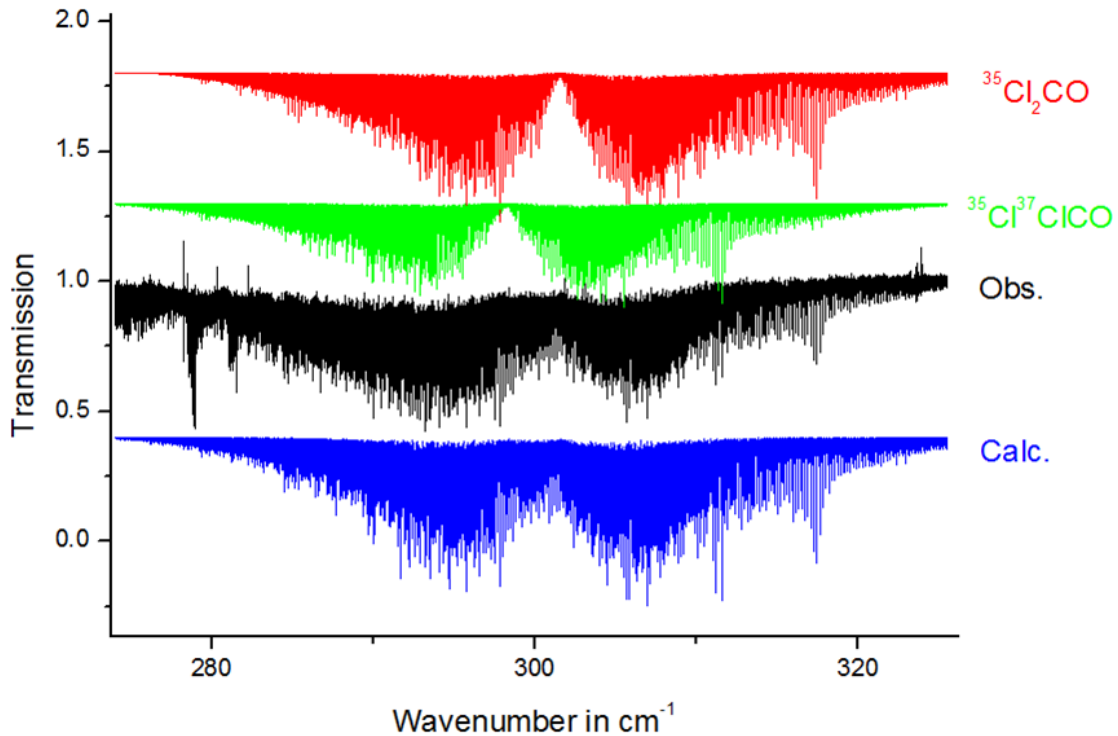


FIGURE 6.2 – Vue d’ensemble du spectre de la bande ν_3 du phosgène entre 275 et 325 cm^{-1} . Le spectre en noir est le spectre observé enregistré en transmission avec une résolution de 0.00102 cm^{-1} , une pression du gaz de 1,06 hPa, une température de 197 K et un parcours optique de 93,14 m. Les spectres en rouge et en vert sont des spectres calculés pour respectivement les variétés isotopiques $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ seules dans ces conditions de pression et de température. Le spectre bleu est le spectre calculé contenant la contribution des deux variétés isotopiques avec les concentrations isotopiques données au paragraphe 6.5.

de Watson écrit dans la représentation I^r avec les termes de distorsion de la réduction A tel qu’il est donné à l’Eq. (1.65). Pour $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ comme pour $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge de l’état vibrationnel fondamental étaient déjà bien connues grâce aux travaux précédents effectués dans les domaines microonde [71] et infrarouge [A.4], et il nous a été possible de calculer les niveaux d’énergie de l’état vibrationnel fondamental pour ces deux variétés isotopiques avec une grande précision. Pour les raisons de symétrie exposées au paragraphe 2.2.1, la bande ν_3 est une bande de type b pour la variété symétrique $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et hybride de type a et b pour la variété non symétrique $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$. En fait, comme on peut le voir sur la Figure 6.2, seules des transitions de type b ont été observées pour cette dernière.

Pour la variété symétrique $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ plus abondante, nous avons débuté notre analyse en attribuant les séries de raies pour des transitions mettant en jeu de faibles valeurs de J

et K_a . Pour ces premières identifications, on a utilisé l'alternance d'intensité des raies de 10/6 due au spin nucléaire, en accord avec le tableau de l'Eq. (2.19). Les premiers niveaux d'énergie dans l'état $\nu_3 = 1$ ont été calculés en additionnant la position des transitions ainsi observées à celles calculées des niveaux inférieurs dans l'état vibrationnel fondamental. Ces niveaux expérimentaux ont été introduits dans un calcul de moindres carrés non linéaire et ceci nous a permis d'obtenir un premier jeu de valeurs pour le centre de bande E_3 et les constantes rotationnelles A_3 , B_3 et C_3 de l'état $\nu_3 = 1$. Ces valeurs numériques nous ont permis de calculer un spectre synthétique constitué d'une liste de transitions avec positions et intensités relatives. Grâce à cette liste, de nouvelles attributions ont été effectuées dans le spectre conduisant à un nombre accru de niveaux rotationnels expérimentaux pour l'état $\nu_3 = 1$. En utilisant de nouveau le programme de moindres carrés, il nous a été possible d'améliorer la précision du centre de bande et des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge dans cet état $\nu_3 = 1$. Ce cycle a été répété jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible d'effectuer de nouvelles attributions.

Pour la variété isotopique asymétrique $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ moins abondante, les premières attributions ont été plus difficiles, car son centre de bande est décalé d'environ 3 cm^{-1} vers les faibles nombres d'onde par rapport à celui de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ [71]. Ce décalage est bien visible sur la Figure 6.2. Pour effectuer les premières attributions, nous nous sommes aidés d'un spectre synthétique. Pour cette première prédiction, nous avons utilisé les constantes rotationnelles disponibles dans la littérature pour l'état fondamental [A.4] et des valeurs estimées pour le centre de bande E_3 et les constantes rotationnelles A , B et C de l'état $\nu_3 = 1$. Pour estimer le centre de bande E_3 nous avons utilisé dans le cas de $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ le champs de force obtenu par Carpenter et Rimmer [18]. Les constantes rotationnelles de l'état $\nu_3 = 1$ de $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ ont été prédites à partir des constantes dans l'état fondamental [A.4] et de la dépendance vibrationnelle en q_3 de ces constantes dans le cas de la variété symétrique $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$. Ce qui s'écrit :

$${}^{35,35}X_3 - {}^{35,35}X_0 \simeq {}^{35,37}X_3 - {}^{35,37}X_0 \quad (6.1)$$

où $X = A, B$ et C et la différence à gauche du signe \simeq est connue grâce à l'analyse de la bande ν_3 de la variété symétrique. La suite de l'attribution du spectre a été effectuée en utilisant la même procédure que celle décrite au paragraphe précédent.

La Table 6.1 résume les résultats de l'analyse en terme de nombre de raies attribuées et de valeurs maximales des nombres quantiques rotationnels J et K_a . On notera le nombre très important de transitions attribuées durant cette étude, environ 10000. Il est à noter

TABLE 6.1 – Transitions attribuées pour la bande ν_3 de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et de $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$

Isotopomère	$^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$
États vibrationnels	$\nu_3 = 1$	$\nu_3 = 1$
Valeur maximum de J	71	78
Valeur maximum de K_a	41	41
Nombre de transitions attribuées	5032	4634
Nombre de niveaux rotationnels pour $\nu_3 = 1$	2227	2153
RMS en 10^{-3} cm^{-1}	0,21	0,38

Note : La gamme de nombres quantiques rotationnels pour les niveaux d'énergie de l'état vibrationnel $\nu_3 = 1$, le nombre de transitions attribuées et le nombre de niveaux d'énergie expérimentaux sont donnés. RMS est l'écart quadratique moyen, défini à l'Eq. (2.31), de la différence $E_{\text{Obs}} - E_{\text{Calc}}$.

que le calcul de moindres carrés a été fait sur les niveaux d'énergie. La Table 6.2 donne les valeurs des centres de bande, des constantes rotationnelles et des constantes de distorsion centrifuges, ainsi que leurs incertitudes associées, obtenues lors de ce travail pour l'état vibrationnel $\nu_3 = 1$ de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et de $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$. Pour comparaison, nous donnons également les valeurs des constantes rotationnelles pour l'état fondamental, disponibles dans la littérature.

L'analyse des niveaux d'énergie a donné des résultats satisfaisants. Comme le confirme la Table 6.1, les valeurs obtenues pour les deux variétés isotopiques pour l'écart quadratique moyen de la différence $E_{\text{Obs}} - E_{\text{Calc}}$ sont proches de l'incertitude expérimentale sur les nombres d'onde. Signalons aussi que pour $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$, 95% des niveaux d'énergie ont été reproduits avec des valeurs de la différence $|E_{\text{Obs}} - E_{\text{Calc}}| < 0,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et 5% pour $|E_{\text{Obs}} - E_{\text{Calc}}| < 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Pour $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, 75% des niveaux d'énergie ont été reproduits avec des valeurs de la différence $|E_{\text{Obs}} - E_{\text{Calc}}| < 0,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et 25% pour $|E_{\text{Obs}} - E_{\text{Calc}}| < 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Ce qui est satisfaisant pour les deux molécules.

Dans la Figure 6.3, nous présentons une comparaison entre les spectres calculé et observé d'une portion de la branche R de la bande ν_3 . On peut observer le bon accord entre le spectre observé en noir et le spectre calculé en bleu, qui est la somme des spectres calculés des deux variétés isotopiques représentés en rouge pour la variété symétrique et en vert pour la variété asymétrique. Comme on peut le voir, le spectre calculé reproduit bien le spectre

TABLE 6.2 – Paramètres spectroscopiques pour la bande ν_3 de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et de $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$

Paramètre	$^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$		$^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$	
	Fondamental	$\nu_3 = 1$	Fondamental	$\nu_3 = 1$
E_3	-	301.545 622(17)	-	298.199 198(64)
$A \times 10$	2.641 426 020	2.648 482 13(310)	2.624 420 550	2.631 333 27(310)
$B \times 10$	1.159 121 950	1.158 113 35(143)	1.127 433 880	1.126 500 55(170)
$C \times 10$	0.804 625 796	0.802 500 07(13)	0.787 696 455	0.785 662 10(80)
$\Delta_K \times 10^6$	0.348 646 4	0.351 643 25(780)	0.344 198 872	0.351 472 1(2030)
$\Delta_{JK} \times 10^7$	-0.524 752	-0.509 130 84(670)	-0.500 745 82	-0.545 722(1840)
$\Delta_J \times 10^7$	0.327 238	0.325 261 83(902)	0.309 551 360	0.327 210 0(2990)
$\delta_K \times 10^7$	0.634 36	0.653 632 12(874)	0.607 025 11	0.713 415(2380)
$\delta_J \times 10^7$	0.114 718 3	0.114 620 54(394)	0.108 222 604	0.117 802 8(1620)
$H_{KJ} \times 10^{11}$	0.296 1	=	0.256 144 9	=
$H_{JK} \times 10^{11}$	-0.106 18	=	-0.083 759 6	=
$H_J \times 10^{13}$	0.855 6	=	0.855 6	=
$h_K \times 10^{11}$	-0.699 5	=	0.516 629 1	=
$h_{KJ} \times 10^{12}$	0.841 4	=	0.841 4	=

Note : Paramètres spectroscopiques en cm^{-1} déterminés lors de l'analyse de la bande ν_3 des variétés isotopiques $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$. Ces paramètres sont ceux du Hamiltonien de Watson donné à l'Eq. (1.65). Pour les deux états fondamentaux, les paramètres proviennent de Kwabia Tchana *et al.* [A.4]. Pour les deux états $\nu_3 = 1$, les paramètres ont été déterminés lors de l'analyse et leur incertitude est donnée entre parenthèses dans la même unité que le dernier chiffre. Un signe = indique que le paramètre n'a pas été varié et a été fixé à la valeur de l'état fondamental.

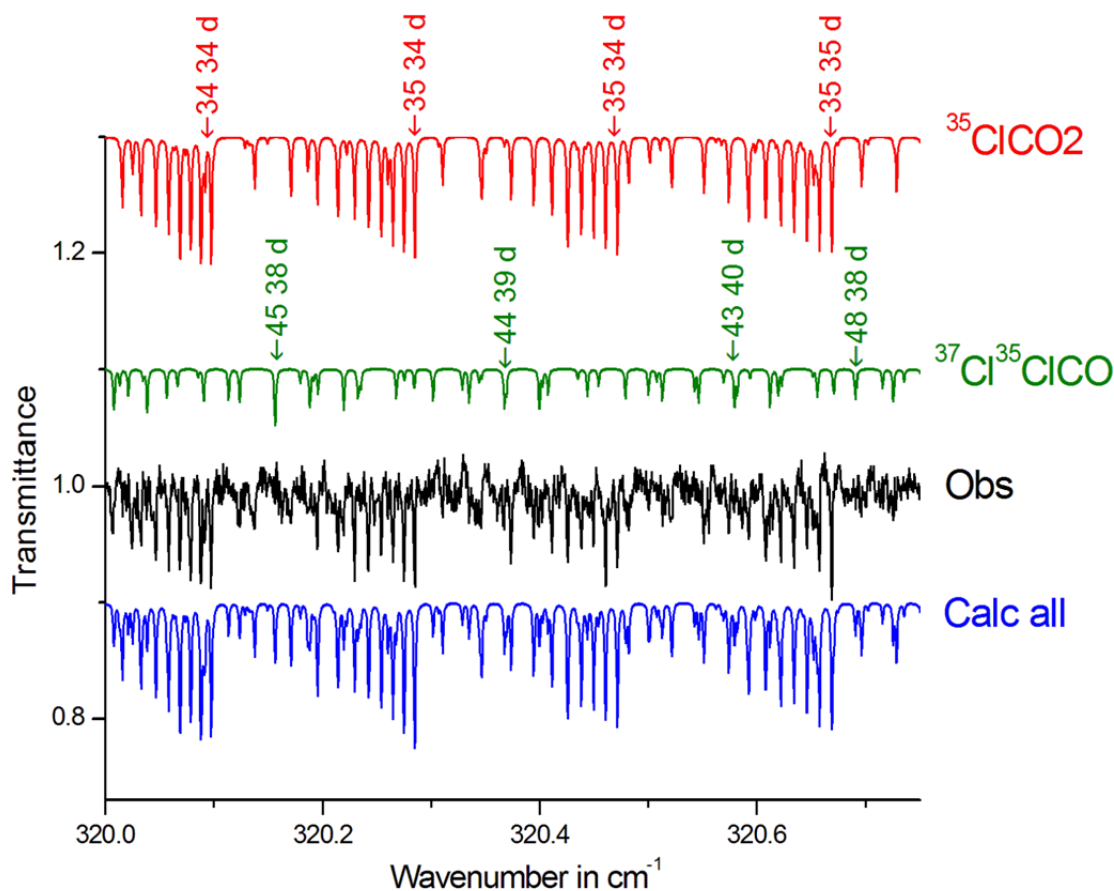


FIGURE 6.3 – Une portion de la branche R de la bande ν_3 vers 320 cm^{-1} . On peut observer que la structure rotationnelle du spectre calculé en bleu reproduit bien celle du spectre observé en noir. Les nombres quantiques J , K_a et K_c en rouge et vert correspondent à ceux de l'état excité. Les lettres d désignent les nombres quantiques K_c non définies.

observé. La Figure 6.4 montre également une comparaison entre les spectres calculés et observés mais dans une autre partie de la branche R , vers $306,95\text{ cm}^{-1}$. On peut voir que la structure rotationnelle dans le cas du spectre observé en noir est bien reproduite par le spectre calculé en bleu, prouvant ainsi la qualité de l'analyse. Comme mentionné plus haut, pour des raisons de symétries, la bande ν_3 est une bande de type b pour la variété symétrique $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et hybride de type a et b pour la variété asymétrique $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$. Cependant, il est à noter que seules des transitions de type b ont été observées lors de notre analyse.

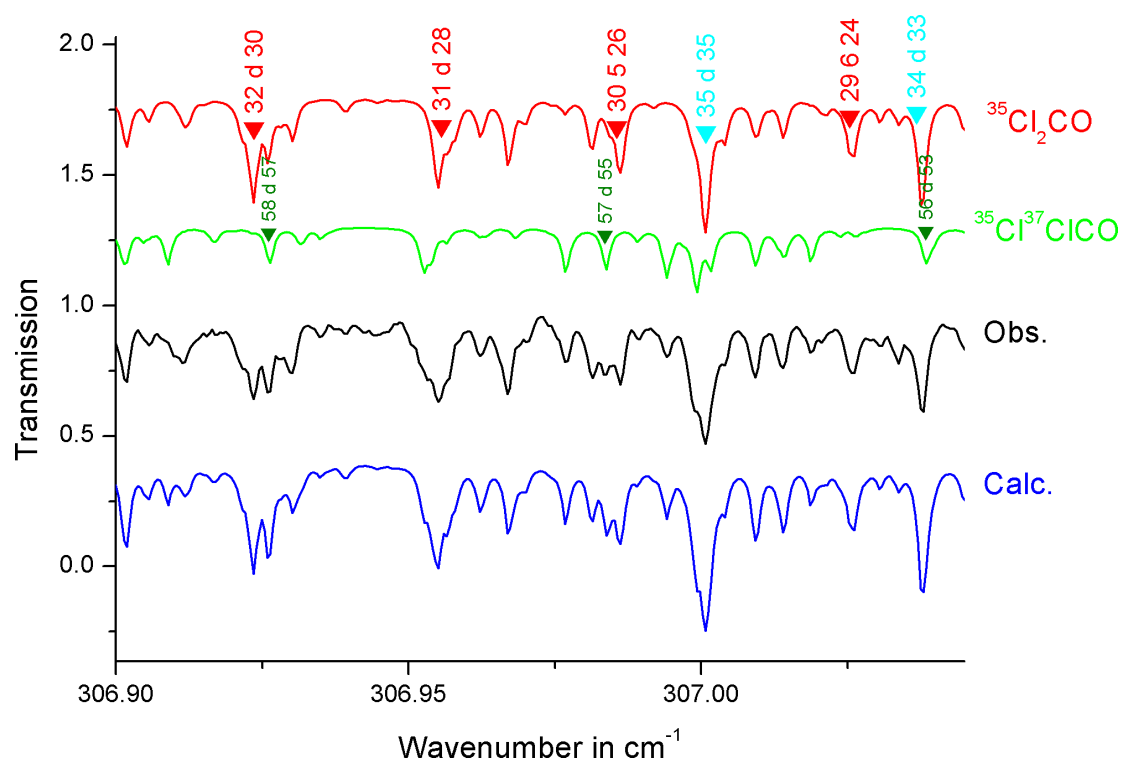


FIGURE 6.4 – Une portion de la branche R de la bande ν_3 vers 307 cm^{-1} . On peut observer que la structure rotationnelle du spectre calculé en bleu reproduit bien celle du spectre observé en noir. Les nombres quantiques J , K_a et K_c correspondent à ceux de l'état excité. Les lettres d désignent les nombres quantiques K_a non définies.

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

Cette thèse a été consacrée à une étude spectroscopique de deux molécules. Même si dans les deux cas on s'est intéressé à leur spectre haute résolution, les deux molécules considérées donnent lieu à des problématiques notablement différentes. La première étude concerne la variété isotopique doublement deutérée du méthanol CD_2HOH . Il s'agit d'une molécule d'intérêt astrophysique présentant un mouvement de grande amplitude de torsion affectant profondément son spectre. La deuxième étude porte sur les deux variétés isotopiques du phosgène $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, qui jouent un rôle important dans la physique de l'atmosphère terrestre. Même si ce sont toutes les deux des molécules rigides, l'enregistrement de leur spectre a nécessité de nouvelles techniques expérimentales afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit et de faire face à la grande densité de raies d'absorption.

7.1 Conclusion

Le spectre haute résolution du méthanol doublement deutéré, à part quelques transitions mesurées dans le domaine micro onde, n'avait pas encore été analysé. Notre étude s'appuie sur des spectres expérimentaux enregistrés dans les domaines submillimétrique, térahertz et infrarouge et prend en compte le mouvement de grande amplitude de torsion du groupe méthyle doublement deutéré CD_2H par rapport au groupe hydroxyle OH . L'analyse des spectres expérimentaux comprend deux volets. Un premier volet consacré au spectre de torsion a conduit à l'identification de 108 sous bandes torsionnelles dans les trois spectres. L'analyse des centres de bande, à l'aide d'une approche basée sur un Hamiltonien torsionnel décrivant le mouvement de grande amplitude de rotation interne, a permis la détermination de divers paramètres mise en jeu dans cet Hamiltonien et notamment ceux

caractérisant la fonction énergie potentielle gênant la rotation interne. Le deuxième volet consacré à l'étude de la structure rotationnelle des sous bande de torsion a vu l'attribution de 3271 transitions mettant en jeu 50 sous bandes torsionnelles avec $v'_t, v''_t \leq 2$ et 1997 transitions mettant en jeu 48 sous bandes avec $v'_t > 2$. Les constantes décrivant la structure rotationnelle des niveaux torsionnels ont été obtenues grâce à une analyse en position de ces transitions de rotation-torsion.

Dans le cas des deux variétés isotopiques du phosgène, de nouvelles bandes vibrationnelles ont été analysées. Notre travail a débuté par la synthèse chimique de la molécule et l'enregistrement avec une très haute résolution de $0,00102 \text{ cm}^{-1}$ des spectres infrarouges des bandes froides les plus intenses ν_1 et ν_5 . L'analyse de ces deux bandes a été effectuée par Kwabia Tchane *et al.* [A.4]. Les centres de bande, les constantes spectroscopiques rotationnelles et de distorsion centrifuge ont pu être déterminées de façon très précise pour l'état vibrationnel fondamental et les états excités $v_1 = 1$ et $v_5 = 1$. Nous nous sommes ensuite intéressés aux bandes ν_2, ν_3, ν_4 et ν_6 dont les spectres ont également été enregistrés. Les bandes ν_3 et ν_6 ont d'abord fait l'objet d'une analyse, car, comme elles correspondent à des modes vibrationnels de basse énergie, elles sont impliquées dans les bandes chaudes $\nu_5 + \nu_3 - \nu_3$ et $\nu_5 + \nu_6 - \nu_6$, qui sont très importantes pour la modélisation du phosgène atmosphérique. L'analyse de la bande ν_6 a été effectuée par Flaud *et al.* [A.3]. J'ai effectué l'analyse de la bande ν_3 dont le spectre a été enregistré dans l'infrarouge lointain, de 250 à 350 cm^{-1} . Plus de 10 000 transitions ont été attribuées pour les deux isotopomères ce qui a conduit, entre autres, à la première détermination des constantes spectroscopiques de l'état vibrationnellement excité $v_3 = 1$. L'écart quadratique moyen de la différence $E_{\text{Obs}} - E_{\text{Calc}}$ était de $0,21$ et $0,38 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, respectivement ; deux valeurs proches de l'incertitude expérimentale sur les nombres d'onde expérimentaux. Ces résultats devraient conduire à des progrès considérables dans la connaissance de la spectroscopie du phosgène. Dans un avenir proche, les constantes spectroscopiques que nous avons déterminées permettront une meilleure restitution du profil d'absorption atmosphérique du Fréon-11, par soustraction des absorptions du phosgène.

7.2 Perspectives

Notre travail sur le méthanol doublement deutéré, même s'il correspond à une avancée certaine dans la spectroscopie de cette molécule, n'est pas totalement achevé. Son but initial était la compilation d'une base de données spectroscopique à usage astrophysique. Cette

dernière étape passe par l'analyse du spectre de rotation-torsion présenté au chapitre 5 avec l'approche de Coudert *et al.* [41] basée sur le Hamiltonien de rotation-torsion puis le calcul de toutes les transitions permises dans le domaine microonde à partir de la fonction moment dipolaire. Cette dernière étape constitue un de mes projets à court terme.

Dans le cas du phosgène, l'analyse des bandes fondamentales ν_2 et ν_4 respectivement centrées à 567 et 580 cm^{-1} est en cours. Cette analyse est effectuée par J.-M. Flaud et A. Perrin et est beaucoup plus compliquée, car ces deux bandes sont couplées par des interactions de vibration-rotation fortes de type Coriolis. Il faudra ensuite mesurer les intensités absolues et étudier les effets des collisions dans les bandes présentant un intérêt atmosphérique et notamment pour la bande ν_5 qui absorbe au même endroit que le Fréon-11. L'objet de ce travail sera la compilation d'une base de données spectroscopique complète incluant en plus des nombres d'onde les intensités et largeurs de raies.

Annexes

8.1 Publications en rapport avec cette thèse

8.1.1 Publications dans des revues avec comité de lecture

- [A.1] M. Ndao, F. Kwabia Tchana, L. H. Coudert, R. A. Motiyenko, L. Margulès, J. Barros, L. Manceron, and P. Roy, « The torsional and rotation-torsion spectra of CD₂HOH, » *Journal of Molecular Spectroscopy* (2016).
- [A.2] M. Ndao, A. Perrin, F. Kwabia Tchana, L. Manceron, J.-M. Flaud, and L. Coudert, « First far-infrared high resolution analysis of the ν_3 band of phosgene ³⁵Cl₂CO and ³⁵Cl³⁷ClCO, » *Journal of Molecular Spectroscopy* (2016).
- [A.3] J.-M. Flaud, F. Kwabia Tchana, W. J. Lafferty, L. Manceron, and M. Ndao, « First far-infrared high resolution analysis of the ν_6 band of phosgene ³⁵Cl₂CO and ³⁵Cl³⁷ClCO, » *Journal of Molecular Spectroscopy* (2016).
- [A.4] F. Kwabia Tchana, W. J. Lafferty, J.-M. Flaud, L. Manceron, and M. Ndao, « High resolution analysis of the ν_1 and ν_5 bands of phosgene ³⁵Cl₂CO and ³⁵Cl³⁷ClCO, » *Molecular Physics* **113** (2015) 3241–3246.

8.1.2 Communications orales

Le nom souligné est celui de la personne qui a présenté la communication.

- [C.1] M. Ndao, F. Kwabia Tchana, A. Perrin, J.-M. Flaud, and L. Coudert, « First high-resolution analysis of phosgene ³⁵Cl₂CO and ³⁵Cl³⁷ClCO fundamentals in the 250–480 cm⁻¹ spectral region, » 11th SOLEIL Users' Meeting, 21 au 22 juin 2016, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.
- [C.2] M. Ndao, F. Kwabia Tchana, and L. Coudert, « Spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique et astrophysique, » Séminaire au Laboratoire Interuniversitaires des Systèmes Atmosphériques, UPEC, 8 décembre 2015, Créteil, France.
- [C.3] M. Ndao, L. H. Coudert, F. Kwabia Tchana, J. Barros, L. Margulès, R. Motiyenko, L. Manceron, and P. Roy, « The torsional spectrum of doubly deuterated methanol CD₂HOH, » 69th International Symposium on Molecular Spectroscopy, 16 au 20 juin 2014, Urbana-Champaign, Illinois, USA.

8.1.3 Communications par affiches

Le nom souligné est celui de la personne qui a présenté l'affiche.

- [P.1] M. Ndao, A. Perrin, J.-M. Flaud, F. Kwabia Tchana, L. Manceron, and L. Coudert, « First far-infrared high resolution analysis of the ν_3 band of Phosgene $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ and $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, » Workshop of the GDRI HiResMIR, UPEC, 15 au 16 octobre 2015, Créteil, France.
- [P.2] M. Ndao, L. H. Coudert, F. Kwabia Tchana, L. Margulès, R. A. Motiyenko, J. Barros, L. Manceron, and P. Roy, « The torsion and rotation-torsion spectra of doubly deuterated methanol CD_2HOH , » 24th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, 3 au 7 septembre 2015, Dijon, France.
- [P.3] F. Kwabia Tchana, J.-M. Flaud, M. Ndao, W. J. Lafferty, and L. Manceron, « High resolution analysis of the ν_1 and ν_5 bands of phosgene $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ and $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, » 24th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, 3 au 7 septembre 2015, Dijon, France.
- [P.4] M. Ndao, L. H. Coudert, F. Kwabia Tchana, and L. Margulès, « First analyses of the torsional and torsion-rotation spectra of doubly deuterated methanol CD_2HOH , » Summer School SPEC-ATMOS on Spectroscopy and Physico-Chemistry of Planetary Atmospheres, 7 au 12 juin 2015, Fréjus, France.
- [P.5] M. Ndao, L. H. Coudert, F. Kwabia Tchana, L. Margulès, and L. Manceron, « The torsional spectrum deuterated methanol CD_2HOH , » 10th SOLEIL Users' Meeting, 22 au 23 janvier 2015, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.
- [P.6] L. H. Coudert, M. Ndao, F. Kwabia Tchana, L. Margulès, R. Motiyenko, J.-C. Guillemin, J. Barros, L. Manceron, and P. Roy, « Two aspects of partially deuterated methyl group internal rotation : CD_2HOH and CH_2DCOH , » 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, 2 au 6 septembre 2014, Bologna, Italie.
- [P.7] M. Ndao, L. H. Coudert, F. Kwabia Tchana, J. Barros, L. Margulès, L. Manceron, and P. Roy, « First analyses of the torsional and torsion-rotation spectra of doubly deuterated methanol CD_2HOH , » French-German Summer School SPECMO 2014 on new experimental and theoretical developments in molecular spectroscopy : pushing the limits, 7 au 13 septembre 2014, Corse, France.

Bibliographie

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389** (1927) 457–484.
- [2] A. Messiah, « Mécanique Quantique, » Dunod, Paris, 1964.
- [3] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, « Molecular Vibrations, » McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1955.
- [4] J. T. Hougen, P. R. Bunker, and J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **34** (1970) 136–172.
- [5] L. Landau et E. Lifchitz, « Mécanique, » Mir, Moscou, 1973.
- [6] P. R. Bunker, « Molecular Symmetry and Spectroscopy, » Academic Press, New York, 1979.
- [7] C. Cohen-Tannoudji and B. Diu et F. Laloë, « Mécanique quantique, Tome II, » Hermann, Éditeurs des Sciences et des Arts, 1973.
- [8] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32** (1928) 812–816.
- [9] C. Eckart, *Phys. Rev.* **47** (1935) 552–558.
- [10] B. T. Darling and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57** (1940) 128–139.
- [11] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15** (1968) 479–490.
- [12] D. Papousek and M. R. Aliev, « Molecular vibrational-rotational spectra, » Elsevier Scientific, 1982.
- [13] A. R. Edmonds, « Angular Momentum in Quantum Mechanics, » Princeton University Press, 1960.
- [14] S. C. Wang, *Phys. Rev.* **34** (1929) 243–252.
- [15] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 1935–1949.
- [16] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 181–185.
- [17] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 4517–4524.
- [18] J. H. Carpenter and D. F. Rimmer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **74** (1978) 466–479.
- [19] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6** (1963) 445–460.
- [20] Edward Catalano and Kenneth S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1054–1057.
- [21] John Overend and J. C. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **55** (1959) 1817–1825.
- [22] J.-M. Flaud and C. Camy-Peyret, *J. Mol. Spectrosc.* **55** (1975) 278–310.

- [23] J. S. Koehler and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57** (1940) 1006–1021.
- [24] D. G. Burkhard and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **84** (1951) 408–417.
- [25] E. V. Ivash and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1804–1816.
- [26] K. T. Hecht and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 31–47.
- [27] K. T. Hecht and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 48–69.
- [28] C. C. Lin and J. B. Swalen, *Rev. Mod. Phys.* **31** (1959) 841–892.
- [29] R. M. Lees and J. G. Baker, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 5299–5318.
- [30] F. C. De Lucia, E. Herbst, T. Anderson, and P. Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* **134** (1989) 395–411.
- [31] C. R. Quade and C. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 540–550.
- [32] J. V. Knopp and C. R. Quade, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 3317–3324.
- [33] C. R. Quade and R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 1127–1131.
- [34] C. F. Su and C. R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* **134** (1989) 290–296.
- [35] C. R. Quade, M. Liu, I. Mukhopadhyay, and C. F. Su, *J. Mol. Spectrosc.* **192** (1998) 378–385.
- [36] I. Mukhopadhyay, D. S. Perry, Y.-B. Duan, J. C. Pearson, S. Albert, R. A. H. Butler, E. Herbst, and F. C. De Lucia, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 3710–3717.
- [37] I. Mukhopadhyay, *J. Mol. Struct.* **695–696** (2004) 357–365.
- [38] D. Lauvergnat, L. H. Coudert, S. Klee, and M. Smirnov, *J. Mol. Spectrosc.* **256** (2009) 204–215.
- [39] A. El Hilali, L. H. Coudert, I. Konov, and S. Klee, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 194309.
- [40] John C. Pearson, Shanshan Yu, and Brian J. Drouin, *J. Mol. Spectrosc.* **280** (2012) 119–133.
- [41] L. H. Coudert, M. Zemouli, R. A. Motiyenko, L. Margulès, and S. Klee, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 064307.
- [42] M. Margottin-Maclou, *J. Phys. Radium* **21** (1960) 634–644.
- [43] P. Venkateswarlu and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1200–1202.
- [44] C. F. Su and C. Richard Quade, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1396–1402.
- [45] Jon T. Hougen, I. Kleiner, and M. Godefroid, *J. Mol. Spectrosc.* **163** (1994) 559–586.
- [46] Y. Y. Kwan and D. M. Dennison, *J. Mol. Spectrosc.* **43** (1972) 291–319.
- [47] V. Stern, C. Belorgeot, J. Kachmarsky, and K. D. Möller, *J. Mol. Spectrosc.* **67** (1977) 244–264.
- [48] J. Fisher, G. Paciga, Li-Hong Xu, S. B. Zhao, G. Moruzzi, and R. M. Lees, *J. Mol. Spectrosc.* **245** (2007) 7–20.
- [49] J. Barros, C. Evain, E. Roussel, L. Manceron, J.-B. Brubach, M.-A. Tordeux, M.-E. Couprie, S. Bielawski, C. Szwaj, M. Labat, and P. Roy, *J. Mol. Spectrosc.* **315** (2015) 3–9.

- [50] P. Roy, J.-B. Brubach, M. Rouzières, O. Pirali, F. Kwabia Tchana, and L. Manceron, *Revue de l'Electricité et de l'Electronique* **3** (2008) 23–30.
- [51] Fridolin Kwabia Tchana, Fabrice Willaert, Xavier Landsheere, Jean-Marie Flaud, Leatitia Lago, Mylène Chapuis, Christian Herbeaux, Pascale Roy, and Laurent Manceron, *Rev. Sci. Instrum.* **84** (2013) 093101.
- [52] Leatitia Lago, Christian Herbeaux, Marc Bol, Pascale Roy, and Laurent Manceron, *Rev. Sci. Instrum.* **85** (2014) 015108.
- [53] Semen M. Chernin, *Spectrochim. Acta Part A* **52** (1996) 1009–1022.
- [54] John U. White, *J. Opt. Soc. Amer.* **66** (1976) 411–416.
- [55] T. Takaishi and Y. Sensui, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 2503–2514.
- [56] S. Chu Liang, *J. Phys. Chem.* **57** (1953) 910–911.
- [57] Hajime Tanuma, Hideko Fujimatsu, and Nobuo Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 1738–1744.
- [58] R. F. Gobeille and A. W. Mantz, *Spectrochim. Acta Part A* **58** (2002) 2421–2426.
- [59] M. Liu and C. R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* **146** (1991) 252–263.
- [60] Chun Fu Su, Mujian Liu, and C. Richard Quade, *J. Mol. Spectrosc.* **149** (1991) 557–558.
- [61] Dejian Fu, Chris D. Boone, Peter F. Bernath, Kaley A. Walker, Ray Nassar, Gloria L. Manney, and Sean D. McLeod, *Geophys. Res. Lett.* **34** (2007) L17815.
- [62] H. B. Singh, *Nature* **264** (1976) 428–429.
- [63] G. Helas and S.R. Wilson, *Atm. Env. A* **26** (1992) 2975–2982.
- [64] Paul J. Crutzen, Ivar S. A. Isaksen, and John R. McAfee, *J. Geophys. Res.* **83** (1978) 345–363.
- [65] S. R. Wilson, P. J. Crutzen, G. Schuster, D. W. T. Griffith, and G. Helas, *Nature* **334** (1988) 689–691.
- [66] T. P. Kindler, W. L. Chameides, P. H. Wine, D. M. Cunnold, F. N. Alyea, and J. A. Franklin, *J. Geophys. Res.* **100** (1995) 1235–1251.
- [67] G. C. Toon, J.-F. Blavier, B. Sen, and B. J. Drouin, *Geophys. Res. Lett.* **28** (2001) 2835–2838.
- [68] G. W. Robinson, *J. Mol. Spectrosc.* **21** (1953) 1741–1745.
- [69] M. Nakata, K. Kohata, T. Fukuyama, and K. Kuchitsu, *J. Mol. Spectrosc.* **83** (1980) 105–117.
- [70] M. Nakata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, H. Takeo, and C. Matsumura, *J. Mol. Spectrosc.* **83** (1980) 118–129.
- [71] S. Yamamoto, T. Nakanaga, H. Takeo, C. Matsumura, M. Nakata, and K. Kuchitsu, *J. Mol. Spectrosc.* **106** (1984) 376–387.

- [72] Laurence S. Rothman, Iouli E. Gordon, Yury Babikov, Alain Barbe, D. Chris Benner, Peter F. Bernath, Manfred Birk, Luca Bizzocchi, Vincent Boudon, Linda R. Brown, Alain Campargue, Kelly Chance, Ed. A. Cohen, Laurent H. Coudert, Malathy V. Devi, Brian J Drouin, Andre Fayt, Jean-Marie Flaud, Robert R. Gamache, Jeremy J. Harrison, Jean-Michel Hartmann, Christian Hill, Joseph T. Hodges, David Jacquemart, Antoine Jolly, Julien Lamouroux, Robert J. LeRoy, Gang Li, David A. Long, Oleg Lyulin, Cameron Mackie, Steve T. Massie, Semen Mikhailenko, Holger S. Müller, Olga Naumenko, Andrei Nikitin, Johannes Orphal, Valery I. Perevalov, Agnès Perrin, E. R. Polovtseva, Cyril Richard, MaryAnn H. Smith, Evgenia Starikova, Keeyoon Sung, Sergei Tashkun, Jonathan Tennyson, Geoffrey C. Toon, Vladimir Tyuterev, Jean Vander Auwera, and Georg Wagner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130** (2013) 4–50.

Résumé en français

Les spectres haute résolution de la molécule d'intérêt astrophysique de méthanol doublement deutéré (CD_2HOH) et de la molécule d'intérêt atmosphérique de phosgène ($^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$) ont été étudiés théoriquement et expérimentalement. Les spectres microonde, térahertz et infrarouge lointain de CD_2HOH ont été analysés en modélisant le mouvement de grande amplitude de torsion du groupe méthyle partiellement deutéré CD_2H par rapport au groupe hydroxyle OH . Le spectre torsionnel a été analysé, 108 sous bandes torsionnelles ont été identifiées et la fonction énergie potentielle gênant la rotation interne a été obtenue. Le structure rotationnelle des sous bandes torsionnelles a été analysée. 3271 transitions ont pu être attribuées pour des niveaux torsionnels avec $v_t \leq 2$ et 1997 pour des sous bandes avec $v_t' > 2$. Le spectre infrarouge lointain du phosgène a été enregistré dans l'infrarouge lointain grâce à un interféromètre à transformée de Fourier en utilisant comme source le rayonnement synchrotron de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Les bandes vibrationnelles ν_2 , ν_3 , ν_4 et ν_6 ont été enregistrées dans la région $200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ en utilisant une cellule cryogénique donnant un parcours optique de 93 m. La bande ν_3 a été analysée pour la première fois. Plus de 10 000 transitions ont été attribuées pour les deux isotopomères ce qui a conduit à la détermination des constantes spectroscopiques de l'état vibrationnellement excité $v_3 = 1$. L'écart quadratique moyen de la différence $E_{\text{Obs}} - E_{\text{Calc}}$ était de $0,21$ et $0,38 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ pour $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, respectivement.

Mots clés : spectroscopie, haute résolution, torsion, cryogénique, microonde, térahertz, infrarouge lointain, rayonnement synchrotron, CD_2HOH , Cl_2CO , bande vibrationnelle

English Summary

The high-resolution spectra of the astrophysically relevant doubly deuterated species of methanol (CD_2HOH) and of the atmospherically relevant phosgene ($^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$) molecules were studied both experimentally and theoretically. The microwave, terahertz, and far infrared spectra of CD_2HOH were analyzed modeling the large amplitude torsional motion of the CD_2H methyl group with respect to the hydroxyl OH group. The torsional spectrum was analyzed, 108 torsional subbands were identified, and the potential energy function hindering the internal rotation was retrieved. The rotational structure of the torsional subbands was analyzed. 3271 transitions involving torsional levels with $v_t \leq 2$ were assigned and 1997 involving torsional subbands with $v_t' > 2$. The far infrared spectrum of phosgene was recorded in the far infrared domain with a Fourier transform spectrometer using synchrotron radiation from the AILES beam line of the SOLEIL synchrotron. The ν_2 , ν_3 , ν_4 et ν_6 bands were recorded using a cryogenic White-type cell with a 93 m path length. The ν_3 band was analyzed for the first time. More than 10 000 transitions were assigned for both isotopomers yielding spectroscopic constants for the $v_3 = 1$ state. The RMS deviation of the $E_{\text{Obs}} - E_{\text{Calc}}$ difference was 0.21 et $0.38 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ for $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ and $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, respectively.

Key words: spectroscopy, high resolution, torsion, cryogenic, microwave, terahertz, far infrared, synchrotron radiation, CD_2HOH , Cl_2CO , vibrational band