



HAL
open science

Études infrarouges des isotopes H₂¹⁶O, H₂¹⁷O et H₂¹⁸O de la molécule d'eau à basse température : dynamique de conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare et rapport ortho-para de l'eau dans la Barre d'Orion

Thomas Putaud

► **To cite this version:**

Thomas Putaud. Études infrarouges des isotopes H₂¹⁶O, H₂¹⁷O et H₂¹⁸O de la molécule d'eau à basse température : dynamique de conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare et rapport ortho-para de l'eau dans la Barre d'Orion. Astrophysique galactique [astro-ph.GA]. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS321 . tel-03001892

HAL Id: tel-03001892

<https://theses.hal.science/tel-03001892>

Submitted on 12 Nov 2020

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 SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique

École doctorale n°564: Physique en Île-de-France

réalisée

au Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et
Atmosphères

sous la direction de Xavier MICHAUT et Dariusz C. LIS

présentée par

Thomas PUTAUD

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse :

Études infrarouges des isotopes $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ et $H_2^{18}O$, de la molécule d'eau à basse température. Dynamique de conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare et rapport *ortho-para* de l'eau dans la Barre d'Orion.

soutenue le 1^{er} octobre 2019

devant le jury composé de :

M. Vincent BOUDON	Directeur de Recherche CNRS - LICB - Dijon	Rapporteur
M. Alexandre FAURE	Directeur de Recherche CNRS - IPAG - Grenoble	Rapporteur
M ^{me} . Marie-Christine ANGONIN	Professeure Sorbonne U. - Syrte - Paris	Présidente
M ^{me} . Wutharath CHIN	Chargée de Recherche CNRS - ISMO - Orsay	Examinatrice
M ^{me} . Karine DEMYK	Directrice de Recherche CNRS - IRAP - Toulouse	Examinatrice
M. Xavier MICHAUT	Maître de Conférence Sorbonne U. - LERMA - Paris	Directeur de thèse
M. Dariusz LIS	Chercheur - JPL/NASA - Pasadena - USA	Co-Directeur de thèse

"Mettons nous d'accord sur un désaccord"
- The Tool Johnson, *La loi du plus fort*

"Nove sed non nova : la manière est nouvelle, mais non la matière.
Citation que je n'ai jamais pu replacer correctement dans une conversation."
- Le roi Loth d'Orcanie, *Kamelott*, Livre V, *La Roche et le Fer*, François Rollin.

Remerciements

Comment croire que les pages qui m'ont pris le plus de temps à écrire dans ce manuscrit sont celles-ci ? Il est difficile en quelques lignes d'exprimer toute la gratitude que je ressens à tous ceux qui m'ont accompagnés pendant ces trois années de thèse financée par le LabEx MiChem au sein du Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et en Atmosphères. Je vais tacher de rendre justice à chacun et chacune tout en sachant que ces mots ne rendront jamais assez fidèlement ma pensée.

Je souhaiterais tout d'abord remercier chaleureusement Vincent Boudon et Alexandre Faure pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et de m'avoir permis de le terminer quitte à réduire sensiblement leurs temps de lecture. Leurs remarques et commentaires pour l'amélioration de ce manuscrit ont été grandement appréciés. Je remercie également Karine Demyk et Wutharath Chin pour avoir attentivement examiné mon travail ainsi que Marie-Christine Angonin qui m'a également fait l'honneur de présider mon jury.

Il m'est également important de remercier mes directeurs de thèse Xavier Michaut et Darek Lis pour toute la confiance qu'ils ont placée en moi pour la conduite de ce projet. La grande autonomie qu'ils m'ont accordée agrémentée de leurs connaissances en physique moléculaire et astrophysique m'a permis d'aller au bout de mes idées. Je les remercie également pour m'avoir remis sur le droit chemin lorsque je m'égarais trop.

Je voudrais aussi adresser mes remerciements à Patrick Boissé et Thomas Zanon pour avoir fait partie de mon comité de suivi durant ces trois dernières années et dont le conseil d'arrêter de m'éparpiller a été sûrement salutaire pour parvenir à la rédaction d'un manuscrit avec un nombre de pages raisonnable.

Les résultats présentés dans ce travail n'auraient pu voir le jour sans les multiples collaborations dont j'ai bénéficiées. Je souhaiterais ainsi remercier Franck Le Petit et Evelyne Roueff du LERMA pour le temps précieux qu'ils m'ont consacré pour le traitement et la modélisation des observations astrophysiques. Par ailleurs une grande partie de mon travail expérimental n'aurait pu être réalisée sans les connaissances partagées ni la confiance qui m'a été accordée lors du prêt de différents matériels. À ce titre, je remercie Pierre Asselin et Yacine Belkhodja de MONARIS pour le prêt de leur diode laser qui m'a permis d'explorer l'enrichissement par pompage optique et de contraindre les paramètres de la source laser dont nous avons fait l'acquisition pour la mise en place de cette expérience. Je ne saurais assez remercier Benoît Tremblay, Pascale Soulard et Mohamad Ibrahim de MONARIS pour l'accès libre et totale à leur dispositif expérimental pour les études dans l'infrarouge lointain ainsi que pour tous les efforts qu'ils ont mis en oeuvre pour me permettre de travailler dans les meilleures conditions. De plus cette étude n'aurait pu être complète sans le prêt de la séparatrice Mylar 75 μm par Pascale Chelin du LISA faisant montre d'une grande ouverture d'esprit scientifique et technique. Enfin je souhaiterais remercier Patrick Ayotte pour son accueil au sein de son équipe pendant les séjours que j'ai effectués au Québec

ainsi qu'à Jonathan Vermette, Yulia Kalugina et Pierre-Alexandre Turgeon pour les longues et fructueuses discussions sur les mécanismes de conversion de spin nucléaire et le développement des calculs de couplages spin-rotation et rotation-translation, sans oublier Clément Wespiser sans lequel l'approche physique de ces processus m'aurait sans doute échappé et dont les réponses rapides et précises m'ont éclairé lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je me dois aussi de remercier tous les membres du LERMA que j'ai côtoyés pendant ces trois années et qui ont tous participé de près ou de loin à la réalisation de ce projet et notamment Christian Rouillé pour les efforts considérables qu'il a déployés pour la remise en état de notre laser impulsional qui avait décidé de se mettre en retraite anticipé, Pascal Jeseck et Patrick Marie-Jeanne pour la conception et la réalisation de mes idées farfelues ainsi qu'à Nora Roger pour sa gestion de tout ce qui gravite autour de la science et en particulier pour l'organisation de ma soutenance de thèse. Je remercie aussi Alexandros, Charles, Aristide, Julien, Vincent et Gaetan que j'ai eu le plaisir d'encadrer lors de leur passage au LERMA et qui ont tous apporté leur pierre à l'édifice.

Une thèse est une suite d'expériences aussi bien scientifiques qu'humaines. Il me faut donc remercier Jean-Hugues, Géraldine, Mathieu, Rémi et Laurent pour leur soutien, les discussions allant du Vendée Globe et des terrains de rugby à la loi des gaz parfaits, et tous les moments partagés pendant ces trois années ponctués par les "Môssieur Putaud" de Xavier annonçant son arrivée au bout du couloir. Je remercie aussi le capitaine du *Never Follow* et son équipage, Jo, Clément, Josée, Isabelle, Francis et Jean-Claude pour les séjours inoubliables passés au Québec et encore une fois "Gollum" avec qui j'ai frôlé la mort par deux fois dans les montagnes du Colorado. J'ai aussi une pensée pour mes amis et mes coéquipiers qui m'ont fait sortir de mon bureau à des heures raisonnables, à ma famille et notamment à mes frangins pour m'avoir laissé un petit quelque chose à manger lorsque je rentrais tard et à mes parents qui m'ont sans doute transmis le goût de la recherche mais surtout l'envie de comprendre tous ces petits phénomènes qui nous entourent et qui m'a conduit à écrire ces lignes. Je souhaiterais enfin adresser mes remerciements à Xavier, Darek, Mathieu, Clément, mes parents, Clara et Katia qui ont participé en partie ou en totalité à la relecture de ce manuscrit et sans lesquels il y aurait bien plus de fautes que je n'ose l'avouer.

Il me reste encore un peu de place pour rappeler qu'un expert du domaine à un jour remercié le proton pour avoir un spin nucléaire demi-entier mais sans Wolfgang Pauli et son principe d'exclusion, appliqué à tort ou à raison, ce manuscrit n'aurait pas lieu d'être. Qu'il en soit remercié.

Table des matières

Introduction	ix
I Spectroscopie rovibrationnelle de la molécule d'eau et isomères de spin nucléaire	1
I.1 La molécule d'eau	3
I.2 Rotation-vibration de la molécule d'eau	4
I.2.1 Rotation	5
I.2.2 Vibration	13
I.2.3 Rovibration	15
I.3 Isomères de spin nucléaire	16
I.3.1 Spin nucléaire	16
I.3.2 Principe d'indiscernabilité	18
I.3.3 Propriétés de symétrie	18
I.3.4 Rapport de populations d'isomères de spin nucléaire et température de spin	27
I.4 Isotopes de l'eau	29
I.5 Spectroscopie rovibrationnelle infrarouge en phase gazeuse	31
I.5.1 Intensité des transitions rovibrationnelles	31
I.5.2 Règles de sélection	33
I.5.3 Températures	35
I.5.4 Spectres en phase gazeuse	36
I.6 Conversion de spin nucléaire en phase gazeuse	40
I.6.1 Collisions réactives	40
I.6.2 Interactions intermoléculaires	41
I.6.3 Interactions intramoléculaires	41
II Isomères de spin nucléaire de l'eau dans la Barre d'Orion	45
II.1 Rapports <i>ortho-para</i> de l'eau dans le milieu interstellaire	47
II.1.1 OPR de l'eau dans les atmosphères cométaires	48
II.1.2 OPR de l'eau dans les disques protoplanétaires	48
II.1.3 OPR de l'eau dans les nuages moléculaires	49
II.1.4 OPR de l'eau dans les régions dominées par les photons	49
II.1.5 Interprétation de la température de spin	50
II.2 La région dominée par les photons de la Barre d'Orion	52
II.2.1 Régions dominées par les photons	52
II.2.2 La Barre d'Orion	54

II.3	Émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion	56
II.3.1	<i>Herschel Space Observatory</i>	57
II.3.2	Observations	59
II.3.3	Calibration	59
II.3.4	Distribution spatiale d'émission infrarouge de l'eau	62
II.3.5	Intensités des raies d'émission infrarouge de l'eau	63
II.4	Modélisation des régions dominées par les photons	73
II.4.1	Le code PDR de Meudon	74
II.4.2	Propriétés physico-chimiques de la molécule d'eau dans le code PDR de Meudon	75
II.4.3	Modélisation des observations des raies d'émission infrarouge de l'eau	77
II.5	Analyse des observations des raies d'émission infrarouge de l'eau	83
II.5.1	État physico-chimique de la Barre d'Orion	83
II.5.2	Effet des grains interstellaires sur l'émission infrarouge de l'eau	85
II.5.3	Optimisation de la production de l'eau en phase gazeuse	88
II.5.4	Profils de raie et auto-absorption	98
II.5.5	$H_2^{18}O$	100
II.6	Rapport <i>ortho-para</i> de l'eau dans la Barre d'Orion	102
II.7	Perspectives	105
II.7.1	Géométrie de la Barre d'Orion	105
II.7.2	Rayons cosmiques et photodésorption	105
II.7.3	Chimie sur les grains	106
II.7.4	Effet des isomères de spin nucléaire	107
III	Diagramme rotationnel de l'eau en matrice de gaz rare : Le rotateur confiné	109
III.1	Confinement en matrice de gaz rare	112
III.1.1	Propriétés des matrices de gaz rare	112
III.1.2	Les matrices de gaz rare	113
III.2	Dispositifs expérimentaux	114
III.2.1	COSPINU	114
III.2.2	Dispositif Matrice (MONARIS)	119
III.3	Protocole expérimental	120
III.3.1	Préparation des échantillons	120
III.3.2	Contrôle des échantillons	125
III.4	Spectroscopie rovibrationnelle de l'eau en matrice de gaz rare	127
III.4.1	Méthode d'attribution des transitions de l'eau en matrice de gaz rare	127
III.4.2	Spectres dans l'infrarouge moyen en matrice de gaz rare	130
III.5	Spectre rotationnel de l'eau en matrice de gaz rare	134
III.5.1	Acquisition des spectres dans l'infrarouge lointain	135
III.5.2	Attributions des transitions de $H_2^{16}O$ en matrice d'argon	137
III.5.3	Attributions des transitions de $H_2^{16}O$ en matrice de krypton	142
III.5.4	Isotopes	144
III.5.5	Mesure des fréquences des transitions	146
III.6	Écart en énergie entre les isomères de spin nucléaire <i>ortho</i> et <i>para</i>	149
III.6.1	Constantes rotationnelles effectives	149
III.6.2	Rapport d'intensité dans l'infrarouge moyen	150

III.7	Modèle de couplage rotation-translation	156
III.7.1	Description du modèle	156
III.7.2	Effet de la constante de rappel	158
III.7.3	Effet de la distance au centre d'interaction	160
III.7.4	États propres de l'hamiltonien rotation-translation	161
III.8	Comparaison aux spectres expérimentaux	164
III.8.1	Contrainte du modèle	164
III.8.2	Vérification des attributions	168
III.9	Diagramme rotationnel et fonctions d'onde du rotateur confiné	172
III.9.1	Structure rotationnelle du rotateur confiné	172
III.9.2	Fonctions d'onde du rotateur confiné	173
IV	Conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare : Confinement et couplage spin-rotation	179
IV.1	Étude des isomères de spin nucléaire en laboratoire	180
IV.1.1	Conversion de spin nucléaire en phase gazeuse	181
IV.1.2	Conversion de spin nucléaire en phase solide	181
IV.1.3	Conversion de spin nucléaire à l'interface solide-gaz	182
IV.1.4	Conversion de spin nucléaire en milieu confiné	183
IV.2	Mesure de la conversion de spin nucléaire	184
IV.2.1	Mesure des temps de conversion	185
IV.2.2	Effet de la température sur la CSN	187
IV.2.3	Effet de la matrice de gaz rare sur la CSN	190
IV.2.4	Effet isotopique sur la CSN	192
IV.3	Conversion de spin nucléaire en milieu dilué	194
IV.3.1	Interaction intramoléculaire spin-rotation	194
IV.3.2	Modèle de relaxation quantique	195
IV.4	Couplage spin-rotation	196
IV.4.1	Règles de sélection	196
IV.4.2	Confinement et conversion	198
IV.4.3	Interaction avec les phonons	200
V	Enrichissement en un des isomères de spin nucléaire par pompage optique infra-rouge en matrice de gaz rare	205
V.1	Techniques d'enrichissement en isomère de spin nucléaire	206
V.2	Enrichissement par pompage optique infrarouge	208
V.2.1	Modèle de pompage optique	208
V.2.2	Dispositif expérimental	209
V.3	Irradiation infrarouge de $H_2^{16}O : H_2^{18}O$ en matrice d'argon	210
V.4	Perspectives	215
A	The water line emission and ortho-to-para ratio in the Orion Bar photon-dominated region	221
	Conclusion et perspectives	221
	Bibliographie	246

Introduction

L'eau est une des molécules les plus abondantes du milieu interstellaire. Détectée dans la plupart des constituants du milieu interstellaire (comètes, nuages moléculaires, régions dominées par les photons, etc.), elle joue un rôle prépondérant dans leur évolution physico-chimique. Possédant deux isomères de spin nucléaire appelés *ortho* et *para* ayant des signatures spectroscopiques différentes, les populations de ces isomères ont été sondées dans ces milieux grâce notamment aux télescopes spatiaux infrarouges. En se basant sur le rapport de ces populations, il est possible de déterminer une température dite de "spin" qui n'est pas systématiquement en accord avec la température cinétique du milieu ou la température rotationnelle de la molécule étudiée.

Cette température de spin a souvent été interprétée comme le reflet de la température du milieu dans lequel les molécules ont été formées, en faisant ainsi un traceur important de l'histoire physico-chimique des molécules d'eau dans ces milieux. Cette interprétation fait néanmoins l'objet de nombreux débats. En effet, pour avoir cette signification, la répartition des populations des isomères de spin nucléaire doit rester inchangée sur les échelles de temps astronomiques pendant lesquelles les molécules peuvent subir des collisions réactives, des dissociations par des photons ou des rayons cosmiques et des changements d'état par adsorption sur des grains interstellaires avant d'être libérées en phase gazeuse par désorption thermique, chimique ou induite par des photons ou des particules. Dans des milieux froids et très hétérogènes, l'interaction entre les grains interstellaires et le rapport des populations des isomères de spin nucléaire *ortho* par rapport aux isomères de spin nucléaire *para* (OPR pour *ortho-to-para-ratio*) est au cœur des débats.

Afin de poser les bases pour l'interprétation des observations astrophysiques, il est donc nécessaire de quantifier l'effet des phénomènes se déroulant dans le milieu interstellaire et en particulier à l'interface solide-gaz. Les études expérimentales dites d'astrophysique de laboratoire ont ainsi pour vocation de s'approcher des conditions physico-chimiques de ces milieux afin de tenter de reproduire les processus s'y déroulant et de les interpréter. Une première étape est de comprendre les enjeux de la conversion de spin nucléaire dans la phase gazeuse, phase pour laquelle des mesures de l'OPR ont été effectuées dans le milieu interstellaire. Comme les basses pressions et températures régnant dans ces milieux limitent généralement l'étude des processus en phase gazeuse, il peut être avantageux de se placer dans des milieux modèles approchant certains paramètres clés des processus à étudier. Ainsi l'étude en phase gazeuse de la conversion de spin nucléaire (CSN) de l'eau pour ces faibles pressions demande de pouvoir conserver le caractère isolé des molécules dans un environnement avec une température inférieure à 50 K. Le confinement des molécules en matrice cryogénique de gaz rare s'est révélé remplir ces conditions en en faisant alors un milieu modèle pour l'étude de la CSN de l'eau à basse température. Les premières études de la CSN de l'eau dans ces milieux ont révélé les points clés des mécanismes de conversion de spin nucléaire par couplage magnétique inter ou intramoléculaire.

La question de la CSN de l'eau à l'interface solide-gaz est une des finalités des études de

conversion de spin nucléaire entreprises au LERMA en matrice de gaz rare. L'observation expérimentale d'une éventuelle conversion de spin nucléaire sur les grains interstellaires ou durant les processus d'adsorption ou désorption nécessite alors la mise au point d'un déséquilibre dans la répartition des populations des isomères de spin nucléaire en phase gazeuse. Cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces études afin de développer une méthode permettant d'enrichir un gaz en un isomère de spin nucléaire. Elle a pour but de déterminer la faisabilité d'un enrichissement en isomère de spin nucléaire de l'eau en matrice d'argon par pompage optique infrarouge. En utilisant pleinement la connaissance des mécanismes de conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare, la faisabilité de cette technique est déterminée dans cet environnement modèle. L'adaptabilité de cette technique à la phase gazeuse nécessite une quantification des processus spécifiques aux environnements condensés, et notamment l'impact du confinement des molécules à l'intérieur des cages formées par les atomes de gaz rare.

En parallèle de ces développements, dans le but de se familiariser avec les enjeux relatifs aux interactions avec les grains interstellaires, une étude des raies d'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion a été entreprise en raison du fait que les grains sont supposés jouer un rôle primordial dans la distribution spatiale d'abondance de l'eau et de son excitation dans ce milieu. En effet, situé à proximité d'une région de formation d'étoiles, le nuage moléculaire contenant la Barre d'Orion est fortement irradié par des photons UV qui peuvent ainsi pénétrer au cœur du nuage et interagir avec les molécules condensées à la surface des grains froids. Dans cette étude, la question de l'effet des grains sur les raies d'émission infrarouge de l'eau a été adressée et mise en relation avec l'OPR de l'eau précédemment rapporté pour cet environnement et qui correspond à une des valeurs les plus faibles d'OPR de l'eau mesuré dans le milieu interstellaire.

Que ce soit en laboratoire ou dans le milieu interstellaire, l'étude de l'état physico-chimique des molécules d'eau isolées se fait généralement par spectroscopie infrarouge. Le chapitre I introduit la spectroscopie rovibrationnelle de l'eau en phase gazeuse. En se basant sur les propriétés de symétrie de la fonction d'onde de la molécule d'eau, le lien entre ses états rovibrationnels et ses isomères de spin nucléaire est détaillé. Cette description est nécessaire afin de comprendre les spectres infrarouges de l'eau en phase gazeuse et de pouvoir en déduire l'état physico-chimique des molécules d'eau, comme par exemple la répartition des populations des isomères de spin nucléaire.

Dans le chapitre II, nous présentons une nouvelle analyse des raies d'émission infrarouge de l'eau observées dans la Barre d'Orion avec le télescope spatial *Herschel*. Le but est de déterminer l'OPR des molécules d'eau dans ce milieu en prenant en compte des phénomènes liés aux grains interstellaires comme l'adsorption ou la désorption thermique ou induite par des photons. L'émission infrarouge de l'eau dans cet environnement est analysée à partir du code de transfert radiatif développé au LERMA (code PDR de Meudon). Ce modèle prend en compte la chimie du milieu et considère une répartition des populations des isomères de spin nucléaire à l'équilibre thermodynamique.

L'intercomparaison des données issues du modèle et les données observationnelles permet de comprendre l'impact des multiples processus micro-physiques sur la structure du nuage moléculaire et leurs conséquences sur l'interprétation des observations. Il reste que le manque de données expérimentales sur la conversion de spin nucléaire en phase gazeuse et à l'interface solide-gaz impose dans le modèle une répartition des populations des isomères de spin nucléaire à l'équilibre thermodynamique. Les chapitres III et IV présentent les efforts expérimentaux mis en œuvre au

LERMA, et en particulier dans ce travail, pour comprendre les mécanismes de conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare. Le chapitre III présente la méthode expérimentale qui permet l'acquisition des spectres infrarouges des molécules d'eau piégées en matrice de gaz rare et l'attribution des multiples structures et raies qui les composent. La comparaison des spectres obtenus en matrices d'argon et de krypton par rapport à la phase gazeuse a révélé une perturbation de la structure rotationnelle de la molécule d'eau dans ces environnements confinés. La quantification de ces perturbations est nécessaire pour pouvoir extrapoler les résultats obtenus en matrice de gaz rare à la phase gazeuse. Aussi, dans le chapitre III, nous présentons une nouvelle attribution des transitions du spectre de rotation de l'eau (H_2^{16}O et H_2^{18}O) en matrices d'argon et de krypton ainsi que la première attribution des transitions de H_2^{17}O dans cette plage de fréquences pour ces deux matrices de gaz rare. Ces observations sont complétées par l'estimation du décalage entre les deux états fondamentaux de rotation des deux isomères de spin nucléaire de l'eau grâce à l'évolution du rapport d'intensité des transitions rovibrationnelles de l'eau dans l'infrarouge moyen en fonction de la température. Nous détaillons alors l'analyse des perturbations des structures rotationnelles déterminées pour les différents gaz rares et isotopes de l'eau par le modèle de couplage rotation-translation et qui permet d'estimer l'intensité du confinement perçu par les molécules d'eau.

L'impact de la perturbation de la structure rotationnelle de la molécule d'eau, liée à leur confinement dans les matrices de gaz rare, sur la dynamique de conversion de spin nucléaire est étudié au chapitre IV. Pour cela nous rapportons la mesure des temps de conversion de spin nucléaire en fonction de la température pour les trois isotopes de l'eau de notre étude en matrices d'argon et de krypton. Les variations de temps de conversion de spin nucléaire dans ces systèmes sont analysées à la lumière du modèle de relaxation quantique décrivant le couplage par interaction magnétique intramoléculaire de type spin nucléaire - rotation. Grâce à ce modèle, l'influence de la structure rotationnelle sur les temps de conversion est estimée.

Enfin, le chapitre V présente les premiers résultats obtenus sur la faisabilité d'une nouvelle technique d'enrichissement en un isomère de spin nucléaire par pompage optique par laser continu infrarouge en matrice de gaz rare. Les points critiques de cette technique d'enrichissement sont brièvement décrits.

Chapitre I

Spectroscopie rovibrationnelle de la molécule d'eau et isomères de spin nucléaire

Contents

I.1	La molécule d'eau	3
I.2	Rotation-vibration de la molécule d'eau	4
I.2.1	Rotation	5
I.2.1.a	Description classique	5
I.2.1.b	Systèmes d'axes et représentations	6
I.2.1.c	Hamiltonien de rotation	7
I.2.1.d	États propres de rotation du rotateur asymétrique	8
I.2.2	Vibration	13
I.2.2.a	Description classique	13
I.2.2.b	Hamiltonien de vibration et états propres	14
I.2.3	Rovibration	15
I.3	Isomères de spin nucléaire	16
I.3.1	Spin nucléaire	16
I.3.2	Principe d'indiscernabilité	18
I.3.3	Propriétés de symétrie	18
I.3.3.a	Groupes de symétrie	19
I.3.3.b	Fonction d'onde de translation	20
I.3.3.c	Fonction d'onde électronique	20
I.3.3.d	Fonction d'onde de spin	21
I.3.3.e	Fonction d'onde vibrationnelle	21
I.3.3.f	Fonction d'onde rotationnelle	22
I.3.3.g	Diagramme rovibrationnel	25
I.3.4	Rapport de populations d'isomères de spin nucléaire et température de spin	27
I.4	Isotopes de l'eau	29
I.5	Spectroscopie rovibrationnelle infrarouge en phase gazeuse	31

I.5.1	Intensité des transitions rovibrationnelles	31
I.5.1.a	Absorption	32
I.5.1.b	Émission spontanée	33
I.5.2	Règles de sélection	33
I.5.3	Températures	35
I.5.4	Spectres en phase gazeuse	36
I.6	Conversion de spin nucléaire en phase gazeuse	40
I.6.1	Collisions réactives	40
I.6.2	Interactions intermoléculaires	41
I.6.3	Interactions intramoléculaires	41

L'étude des molécules d'eau en phase gazeuse est principalement réalisée par spectroscopie infrarouge en sondant leurs transitions rovibrationnelles. En considérant les propriétés de symétrie de la fonction d'onde de la molécule d'eau, il apparaît que les isomères de spin nucléaire ont des signatures spectroscopiques distinctes. Les spectres infrarouges sont ainsi très utiles en astrophysique comme en laboratoire pour déterminer l'état physique des molécules d'eau et en particulier estimer les populations de chaque isomère de spin nucléaire.

Ce chapitre introduit la description quantique associée aux mouvements de rotation et de vibration de la molécule d'eau en phase gazeuse et fait le lien avec les isomères de spin nucléaire. Cette description permet ainsi de déterminer les règles de sélection des transitions de type dipolaire électrique. En première approximation, ces transitions radiatives interdisent le couplage entre isomères de spin nucléaire différents. La distinction des raies d'absorption de chaque espèce par analyse du spectre infrarouge est alors possible, autorisant une mesure fine des populations des différents isomères de spin nucléaire et leur évolution en fonction des conditions physico-chimiques du milieu. Les différences entre les isotopes de l'eau, relatifs aux trois isotopes stables de l'oxygène (^{16}O , ^{17}O et ^{18}O), sont explicitées.

I.1 La molécule d'eau

La molécule d'eau est composée de deux atomes d'hydrogène⁽¹⁾ ($m_{\text{H}} \sim 1 \text{ u}$ ⁽²⁾) et d'un atome d'oxygène ($m_{\text{O}} \sim 16 \text{ u} - 18 \text{ u}$ selon les isotopes de l'oxygène). Molécule non linéaire de type XY_2 , sa configuration d'équilibre est représentée dans la figure I.1. Cette configuration d'équilibre,

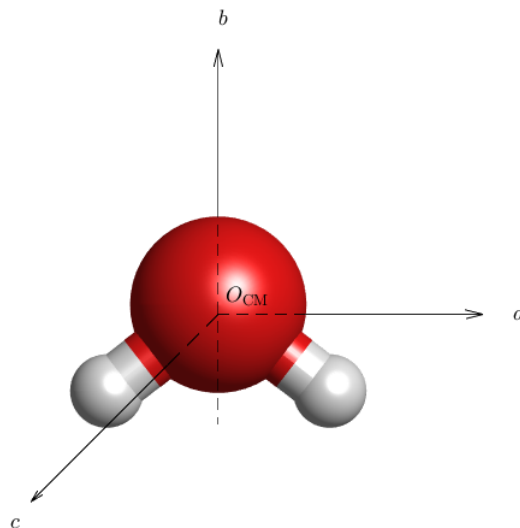


Fig. I.1 Configuration d'équilibre de la molécule d'eau dans le référentiel (O_{CM}, a, b, c) lié au centre de masse (CM).

(1). Les isotopes deutérés ne sont pas considérés dans ce travail.

(2). u est l'unité de masse atomique unifiée avec $1 \text{ u} = 1.660\,538\,921 \times 10^{-27} \text{ kg}$

TABLE I.1 – Grandeurs relatives aux trois isotopes de l'eau (molécules deutérées exclues).

	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O
Abondance oxygène (%) [35]	99.757	0.038	0.205
m_O (u) [392]	15.994915	16.999132	17.999160
m_H (u) [392]		1.007825	
r_{OH} (Å) [96]		0.957854	
$2\alpha_0$ (°) [96]		104.500	
d_{CM} (pm)	6.52	6.17	5.86

basée sur le calcul de la surface d'énergie potentielle électronique de la molécule [96], diffère peu d'un isotope à l'autre. En effet, pour H₂¹⁶O, H₂¹⁷O et H₂¹⁸O, la longueur de la liaison O-H (r_{OH}) et l'angle formé par ces liaisons ($2\alpha_0$) sont identiques ($\Delta r_{OH} < 10^{-6}$ Å et $\Delta\alpha_0 < 0.001^\circ$) et seule la position du centre de masse change. On définit ici un repère (O_{CM}, a, b, c) lié au centre de masse de la molécule (CM) et dont les axes sont les axes principaux de la molécule (voir figure I.1).

Dans ce référentiel, on peut facilement exprimer les coordonnées des positions d'équilibre des atomes :

$$\begin{aligned}
 \text{H} &: \left(\pm r_{OH} \sin \alpha_0, -\frac{m_O}{m_H} d_{CM}, 0 \right) \\
 \text{O} &: (0, d_{CM}, 0) \\
 d_{CM} &= \frac{2m_H}{2m_H + m_O} r_{OH} \cos \alpha_0
 \end{aligned} \tag{I.1}$$

d_{CM} représente la distance entre le noyau d'oxygène et le centre de masse. La table I.1 donne certaines grandeurs utiles relatives à H₂¹⁶O, H₂¹⁷O et H₂¹⁸O. Les résultats des calculs décrits dans la section suivante sont discutés pour H₂¹⁶O. On comparera les résultats obtenus pour chaque isotope dans la section I.4.

I.2 Rotation-vibration de la molécule d'eau

Afin de construire le spectre infrarouge de la molécule d'eau, on cherche à écrire l'hamiltonien H décrivant le mouvement des noyaux. Cet hamiltonien est la somme de l'opérateur énergie cinétique totale de la molécule T et de l'opérateur énergie potentielle V :

$$H = T + V \tag{I.2}$$

L'énergie potentielle ne dépend que des distances internucléaires et décrit les potentiels d'interaction entre les constituants de la molécule (noyau-noyau, noyau-électron et électron-électron). Les électrons étant plus légers que les noyaux, ils se déplacent plus rapidement. On peut alors supposer que les noyaux sont immobiles à l'échelle des déplacements électroniques et que la fonction d'onde électronique s'ajuste immédiatement aux changements de positions des noyaux. Born et Oppenheimer [51] ont formalisé cette approximation permettant de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Par ailleurs, on ne considérera que l'état électronique fondamental pour décrire l'hamiltonien de vibration-rotation H .

La molécule d'eau possède plusieurs degrés de liberté associés à la translation, la rotation et la vibration. En phase gazeuse, la molécule est libre de translater et sa position n'influence

pas l'énergie interne de la molécule. On peut donc découpler la translation de la rotation et la vibration. De plus, la translation de la molécule ne provoque pas de variation du moment dipolaire et ne contribue donc pas aux phénomènes d'absorption dans le domaine infrarouge. Dans cette partie, nous ne considérerons donc pas la translation.

Dans un repère adapté, défini en section I.2.1.b, cet hamiltonien peut être simplifié par un développement limité en une somme d'hamiltoniens [133]. L'hamiltonien d'ordre 0 (H_0), permettant d'avoir une première description des états rovibrationnels de la molécule d'eau, peut ainsi être séparé en un hamiltonien de rotation H_0^r (eq. I.5) et un hamiltonien de vibration H_0^v (eq. I.20) [133].

I.2.1 Rotation

I.2.1.a Description classique

La rotation de la molécule d'eau peut être décrite classiquement par une rotation autour des trois axes principaux définis dans la figure I.1. Étant un rotateur asymétrique, les moments d'inertie autour de ces trois axes sont différents. Si l'on suppose que la molécule est indéformable et en négligeant l'inertie des électrons dont la masse est environ 1800 fois plus faible que celles des nucléons, le moment d'inertie autour de chaque axe est défini par $I_\alpha = \sum_i m_i r_{i/\alpha}^2$, où la sommation est effectuée sur chaque atome i à une distance $r_{i/\alpha}$ de l'axe α . On peut ainsi exprimer les moments d'inertie par rapport aux axes d'inertie de la molécule à partir des positions d'équilibre d'un des atomes d'hydrogène (H_a, H_b, H_c) et de l'atome d'oxygène (O_a, O_b, O_c) dans le repère (O_{CM}, a, b, c) :

$$\begin{aligned} I_a &= 2m_H H_a^2 + m_O O_a^2 \\ I_b &= 2m_H H_b^2 \\ I_c &= 2m_H (H_a^2 + H_b^2) + m_O O_a^2 \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

Généralement, on utilise les constantes rotationnelles (A , B et C) pour décrire les processus liés à la rotation. Ces constantes sont définies grâce à la relation suivante :

$$(A, B, C) = \frac{h}{8\pi c^2 I_{(a,b,c)}} \quad (\text{I.4})$$

où h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide. Par convention, on choisit les axes a , b et c associés aux constantes rotationnelles A , B et C tels que $A \geq B \geq C$. Les constantes rotationnelles des trois isotopes en phase gazeuse, calculées à partir de la configuration d'équilibre, sont données dans la table I.2. On comparera ces valeurs à celles déterminées expérimentalement à partir des fréquences des transitions rotationnelles de H_2^{16}O listées dans la base de données HITRAN⁽³⁾ [161] : $A = 27.857 \text{ cm}^{-1}$, $B = 14.515 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 9.280 \text{ cm}^{-1}$ (4). Pour obtenir ces valeurs, les fréquences des transitions sondant les trois premiers états rotationnels sont utilisées (voir les tables I.4 et I.19) et comme la molécule d'eau n'est pas un solide indéformable, ses niveaux d'énergie rotationnels sont décalés par différents mécanismes comme la distorsion centrifuge.

(3). *High-resolution TRANsmission*

(4). H_2^{17}O : $A = 27.672 \text{ cm}^{-1}$, $B = 14.515 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 9.259 \text{ cm}^{-1}$; H_2^{18}O : $A = 27.509 \text{ cm}^{-1}$, $B = 14.515 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 9.241 \text{ cm}^{-1}$ [161]

TABLE I.2 – Constantes rotationnelles de l'eau en phase gazeuse, exprimées en cm⁻¹, et paramètre de Ray κ calculés à partir de la configuration d'équilibre dans le mode de vibration fondamental.

	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O
<i>A</i>	27.39	27.20	27.04
<i>B</i>	14.58	14.58	14.58
<i>C</i>	9.51	9.49	9.47
κ^a	-0.433	-0.425	-0.418

Notes. (a) voir eq.(I.13).

I.2.1.b Systèmes d'axes et représentations

L'expression de l'hamiltonien H décrivant le mouvement des noyaux se fait dans le référentiel du laboratoire. Afin de simplifier cet hamiltonien et déterminer les états d'énergie associés à chaque degré de liberté de la molécule, il est souvent préférable de définir des systèmes d'axes particuliers. On donne ici les différents systèmes d'axes qui peuvent jouer un rôle dans l'étude de l'hamiltonien de la molécule d'eau [55] :

- (O, X, Y, Z) est le référentiel fixe du laboratoire permettant de définir l'hamiltonien comme la somme de l'énergie cinétique de la molécule et de son énergie potentielle.
- (O_{CM}, X, Y, Z) est un référentiel parallèle à celui du laboratoire (O, X, Y, Z) mais ayant pour origine le centre de masse de la molécule (CM). Il permet de découpler la translation des autres degrés de liberté.
- $(O_{CM}, \xi, \eta, \zeta)$ est un référentiel parallèle à (O_{CM}, X, Y, Z) mais ayant pour origine le centre de masse nucléaire (électrons exclus) de la molécule (CM). Il est utile pour découpler les grandeurs électronique et nucléaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer.
- (O_{CM}, x, y, z) est le référentiel lié à la molécule. Ayant pour origine le centre de masse nucléaire (CM), son orientation par rapport au repère $(O_{CM}, \xi, \eta, \zeta)$ est définie par la position des noyaux et représentée par les angles d'Euler (θ, ϕ, χ) (voir figure I.6). Grâce à ce référentiel, il est possible de découpler, en première approximation, la rotation et la vibration dans l'hamiltonien de vibration-rotation H .

Afin de pouvoir séparer la rotation et la vibration à l'ordre 0, l'expression de l'hamiltonien de rotation doit donc se faire dans le repère mobile lié à la molécule (O_{CM}, x, y, z) . En effet, dans ce repère, les conditions d'Eckart [121] permettant de minimiser le couplage entre rotation et vibration sont respectées (origine des repères au centre de masse nucléaire et pour des petits écarts \vec{r}_i par rapport aux positions d'équilibres \vec{r}_i^0 , $\sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge \vec{r}_i = \vec{0}$).

Pour simplifier l'hamiltonien de rotation, le repère (O_{CM}, x, y, z) est lié aux axes principaux de la configuration d'équilibre de la molécule. Il y a six façons d'associer le repère (O_{CM}, x, y, z) au repère (O_{CM}, a, b, c) , ce qui correspond aux six représentations de la molécule d'eau définies dans la table I.3 [216]. Il n'y a pas de consensus sur la représentation à utiliser pour la molécule d'eau car, l'orientation globale de la molécule d'eau n'influençant pas son état interne, le choix d'une représentation ne doit pas changer les énergies rotationnelles ni les processus qui découlent des états rotationnels. L'utilisation d'une représentation est souvent basée sur la façon dont elle simplifie un calcul ou l'expression des résultats, comme c'est le cas de la représentation II' pour le calcul de la décomposition des états de rotation de l'eau dans la base du rotateur symétrique. En revanche, les résultats intermédiaires donnés dans diverses publications, comme la décomposition des fonctions d'ondes [55, 226] ou les règles de sélection sur les couplages spin-rotation [102,

TABLE I.3 – Les six représentations de la molécule d'eau [216]. (O_{CM}, x, y, z) est le référentiel mobile lié à la molécule et (O_{CM}, a, b, c) représente le repère avec les axes principaux de la molécule.

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

196, 81, 262, 62], dépendent de la représentation (voir sections I.2.1.d et IV.4.1). Il est donc nécessaire de s'assurer d'utiliser la même représentation pour décrire tous les éléments d'une interaction comme l'interaction spin-rotation.

I.2.1.c Hamiltonien de rotation

En supposant que les noyaux sont animés de faibles mouvements autour de leur position d'équilibre, on peut écrire l'hamiltonien de rotation à l'ordre 0 sous la forme [8, 10, 393] :

$$H_0^r = B_x J_x^2 + B_y J_y^2 + B_z J_z^2 \quad (\text{I.5})$$

où (B_x, B_y, B_z) sont les constantes rotationnelles du rotateur asymétrique selon les trois axes de rotations de la molécule (exprimées en cm^{-1}) et J_α les composantes sur les axes $\alpha = (x, y, z)$ du moment angulaire total \vec{J} (que l'on prendra normalisé par la constante de Planck réduite \hbar). Pour obtenir les niveaux d'énergie rotationnels, il faut trouver une base de vecteurs propres qui diagonalise l'hamiltonien. Comme les J_α ne commutent pas entre eux, il n'est pas possible de déterminer une base de vecteurs propres communs aux J_α permettant de diagonaliser l'hamiltonien [226]. Une base acceptable est la base standard du rotateur symétrique.

Dans le cas d'un rotateur symétrique, deux des constantes rotationnelles sont égales. Si $A > B = C$ alors la molécule est un rotateur symétrique prolata (CH_3F) et si $A = B > C$ c'est un rotateur symétrique oblate (NH_3). L'hamiltonien de rotation dans la représentation II^r peut alors s'écrire en fonction du carré du moment angulaire $\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ [55] :

$$\begin{aligned} H_0^{\text{pro}} &= A J_y^2 + B (J_x^2 + J_z^2) = B \vec{J}^2 + (A - B) J_y^2 \\ H_0^{\text{obl}} &= C J_x^2 + B (J_y^2 + J_z^2) = B \vec{J}^2 + (C - B) J_x^2 \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

Or comme \vec{J}^2 commute avec J_α pour tout $\alpha = (x, y, z)$ [226], il est possible de déterminer une base de vecteurs propres communs à \vec{J}^2 et J_α permettant de diagonaliser l'hamiltonien de rotation. En toute rigueur, cette base correspond à la base standard du rotateur symétrique définie par l'ensemble des vecteurs $|J, k, M\rangle$, vecteurs propres communs à J^2 , J_α et J_Z ⁽⁵⁾, où k est la valeur propre de J_α et M celle de J_Z .

Pour calculer l'hamiltonien dans la base standard, on exprime $\langle J, k, M | H_0^r | J, k, M \rangle$ à partir des relations suivantes [226] :

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 |J, k, M\rangle &= J(J+1) |J, k, M\rangle \\ J_\alpha |J, k, M\rangle &= k |J, k, M\rangle \\ J_Z |J, k, M\rangle &= M |J, k, M\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

(5). J_Z commute avec \vec{J}^2 et J_α , $\alpha = (x, y, z)$

avec $-J \leq k, M \leq J$. J_z n'apparaissant pas dans l'expression des hamiltoniens (I.6), les états propres seront $2J + 1$ fois dégénérés en M . Quelle que soit la représentation choisie, l'hamiltonien (I.6) s'écrira $H_0^r = B\vec{J}^2 + \Delta r J_a^2$, avec $\Delta r = (A - B) > 0$ pour les rotateurs de type prolata et $\Delta r = (C - B) < 0$ pour les rotateurs de type oblate. Les valeurs propres du rotateur symétrique se déduisent rapidement de cet hamiltonien diagonalisé :

$$E_r = B\vec{J}(J + 1) + k^2 \Delta r \quad (\text{I.8})$$

On notera que les états propres ont une dégénérescence double en k , quand $k > 0$. Un exemple de diagramme rotationnel pour ces deux rotateurs est donné en figure I.2.

Dans le cas du rotateur asymétrique, il n'est plus possible d'écrire l'hamiltonien en fonction de J^2 et d'un seul J_a . L'hamiltonien de rotation n'est donc plus diagonal dans la base du rotateur symétrique. Néanmoins, en considérant la transformation suivante, il est possible d'obtenir une expression simple de l'hamiltonien dans la base du rotateur symétrique :

$$\begin{aligned} H_0^r &= B_x J_x^2 + B_y J_y^2 + B_z J_z^2 \\ &= \frac{1}{2}(B_x + B_y)(J_x^2 + J_y^2) + B_z J_z^2 + \frac{1}{2}(B_x - B_y)(J_x^2 - J_y^2) \\ &= \frac{1}{2}(B_x + B_y)\vec{J}^2 + \left(B_z - \frac{1}{2}(B_x + B_y)\right)J_z^2 + \frac{1}{4}(B_x - B_y)(J^{+2} - J^{-2}) \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

où $J^\pm = J_x \pm iJ_y$ sont les opérateurs d'échelle. Ces opérateurs vont ainsi créer un couplage entre les états propres du rotateur symétrique grâce aux relations suivantes [226]⁽⁶⁾ :

$$\begin{aligned} J^- |J, k, M\rangle &= \sqrt{(J - k)(J + k + 1)} |J, k + 1, M\rangle \\ J^+ |J, k, M\rangle &= \sqrt{(J + k)(J - k + 1)} |J, k - 1, M\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

En utilisant les équations (I.7) et (I.10), les éléments non nuls de l'hamiltonien de rotation (I.9) dans la base standard sont donc [226] :

$$\begin{aligned} \langle J, k, M | H_0^r | J, k, M \rangle &= \frac{1}{2}J(J + 1)(B_x + B_y) + \left(B_z - \frac{1}{2}(B_x + B_y)\right)k^2 \\ \langle J, k + 2, M | H_0^r | J, k, M \rangle &= \frac{1}{4}(B_x - B_y) \sqrt{(J - k)(J + k + 1)(J - k - 1)(J + k + 2)} \\ \langle J, k - 2, M | H_0^r | J, k, M \rangle &= \frac{1}{4}(B_x - B_y) \sqrt{(J + k)(J - k + 1)(J + k - 1)(J - k + 2)} \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

I.2.1.d États propres de rotation du rotateur asymétrique

Les vecteurs propres de l'hamiltonien de rotation de la molécule d'eau sont usuellement exprimés dans la base $|J_{K_a K_c}, M\rangle$, avec K_a et K_c la projection du moment cinétique total J sur les axes a et c respectant les relations suivantes [133] :

$$0 \leq (K_a, K_c) \leq J \quad K_a + K_c = J \text{ ou } J + 1 \quad (\text{I.12})$$

La notation $|J_{K_a K_c}, M\rangle$ permet d'étiqueter de manière univoque les états propres de rotation de la molécule d'eau. En effet pour J donné, les états propres sont classés par ordre croissant d'énergie

(6). Dans le repère de la molécule, J^- augmente k d'un quanta et J^+ le diminue alors que dans le repère du laboratoire J_\pm ont l'effet inverse sur M .

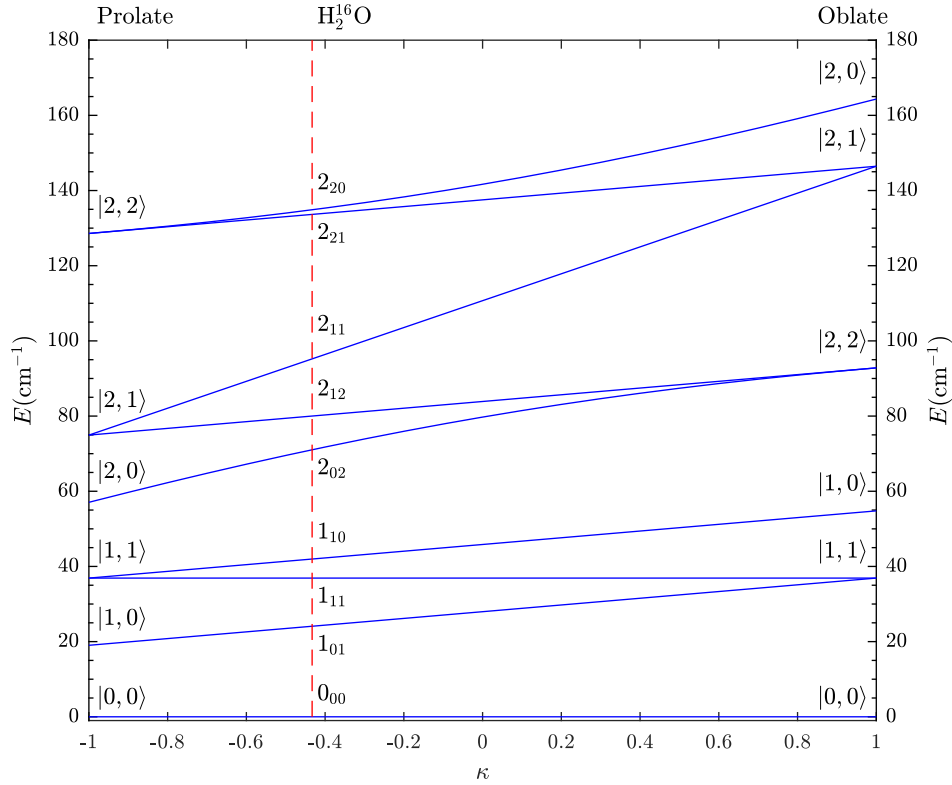


Fig. I.2 Variation des niveaux d'énergie rotationnels en fonction de l'asymétrie de la molécule décrit par le paramètre de Ray κ . Les états d'énergie dans la limite oblate et prolate sont donnés dans la base standard $|J, k\rangle$ et ceux de H_2^{16}O (tirets rouges) dans la base $J_{K_a K_c}$.

pour $\tau = K_a - K_c$ croissant [226] comme représenté sur la figure I.3. On rappelle que, M n'intervenant pas dans le calcul de l'hamiltonien (eq. I.11), chaque état propre est dégénéré $2J + 1$ fois en M . Généralement, on simplifie les notations en utilisant comme étiquette $J_{K_a K_c}$ et $|J, k\rangle$ pour la base standard.

Cette notation se justifie par le fait que dans la limite du rotateur symétrique prolate, $|k|$, valeur absolue du nombre quantique de projection de J dans la base standard $|J, k, M\rangle$, est égal à K_a alors qu'il est égal à K_c dans la limite du rotateur symétrique oblate [226]. Pour quantifier l'asymétrie d'une molécule, on peut utiliser le paramètre de Ray [326, 403], défini par :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (\text{I.13})$$

Pour un rotateur symétrique prolate, on a $\kappa = -1$ et pour un rotateur symétrique oblate $\kappa = 1$. Ainsi plus la molécule est asymétrique, plus ce paramètre tend vers zéro. On représente sur la figure I.2, l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de κ . On remarque que lorsque que $|\kappa| \neq 1$, une levée de dégénérescence en k se produit. Dans le cas de la molécule d'eau, le paramètre de Ray pour chaque isotope est donné dans la table I.2. Avec $\kappa \sim 0.4$, on constate que la molécule d'eau est plus proche d'un rotateur symétrique prolate.

La table I.4 donne les premiers niveaux rotationnels jusqu'à $J = 2$ obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien d'ordre 0. Cette diagonalisation se fait généralement de manière numérique,

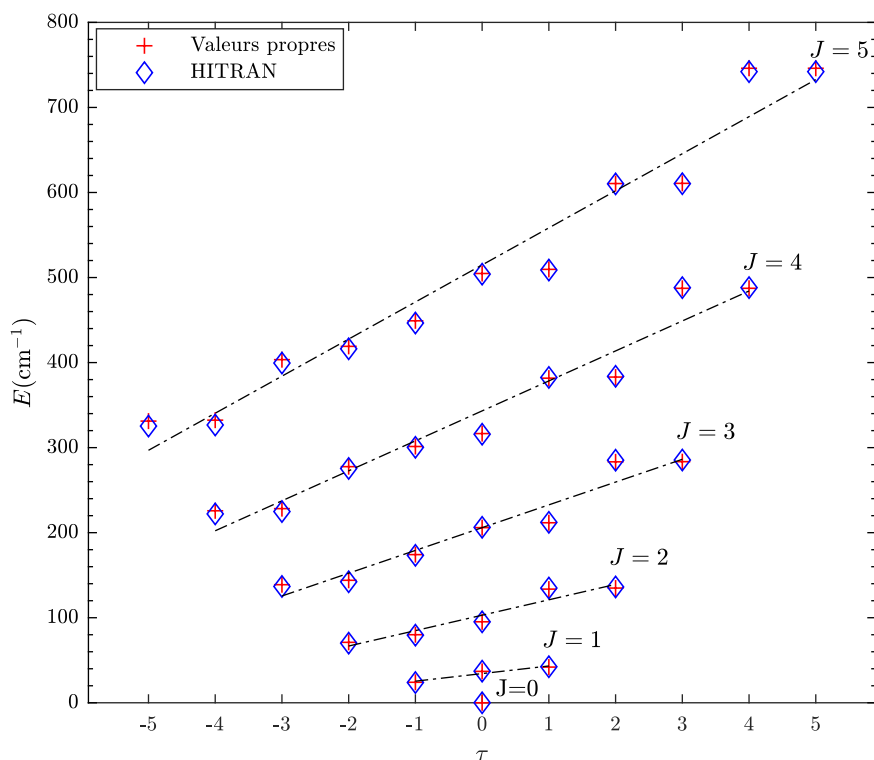


Fig. I.3 Valeurs propres de l'hamiltonien de rotation en fonction de $\tau = K_a - K_c$ pour H_2^{16}O calculées à partir de la configuration d'équilibre et déterminées par spectroscopie [161].

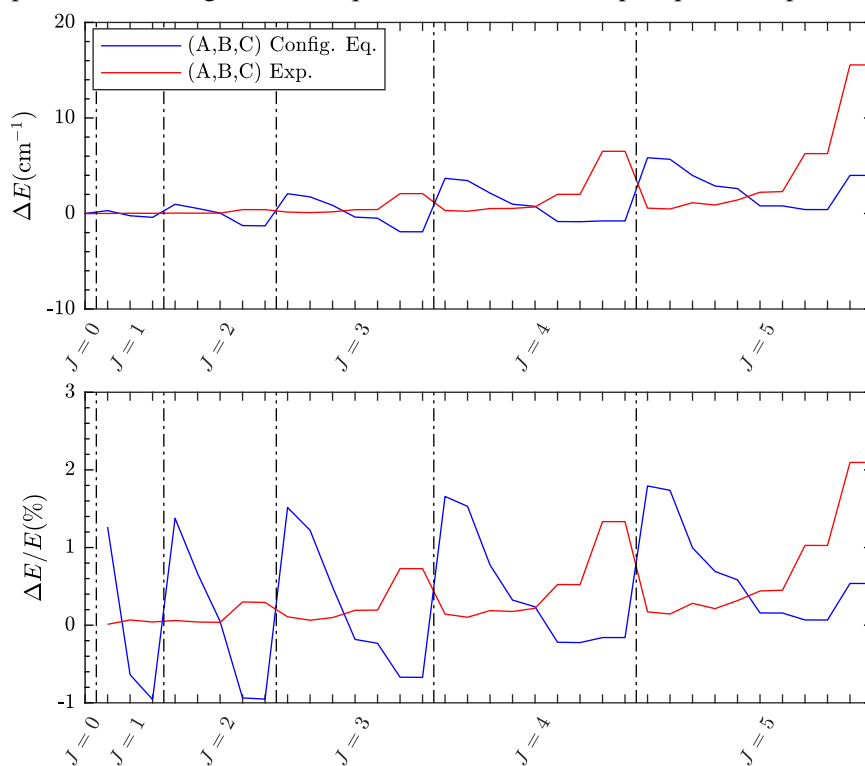


Fig. I.4 Écart absolu et relatif entre les énergies rotationnelles obtenues par spectroscopie [161] et les valeurs propres de l'hamiltonien de rotation d'ordre 0 calculées à partir de la configuration d'équilibre ou des constantes rotationnelles expérimentales [161] pour H_2^{16}O . Pour chaque J , les niveaux d'énergie sont donnés par $\tau = K_a - K_c$ croissant.

TABLE I.4 – Valeurs propres de l'hamiltonien de rotation d'ordre 0 exprimées en cm^{-1} pour les trois isotopes à partir des constantes rotationnelles déduites de la configuration d'équilibre.

$J_{K_a K_c}$	τ	Valeurs propres [226]	H_2^{16}O	H_2^{17}O	H_2^{18}O
0 ₀₀	0	0	0	0	0
1 ₀₁	-1	$B + C$	24.10	24.07	24.05
1 ₁₁	0	$A + C$	36.90	36.70	36.52
1 ₁₀	+1	$A + B$	41.97	41.79	41.62
2 ₀₂	-2	$2A + 2B + 2C - 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$	71.06	70.97	70.89
2 ₁₂	-1	$A + B + 4C$	80.02	79.76	79.52
2 ₁₁	0	$A + 4B + C$	95.22	95.02	94.84
2 ₂₁	+1	$4A + B + C$	133.64	132.89	132.23
2 ₂₀	+2	$2A + 2B + 2C + 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$	134.87	134.15	133.51

néanmoins il est possible d'obtenir une expression littérale des valeurs propres en écrivant l'hamiltonien dans la base de Wang symétrisée définie dans l'équation (I.32). On notera que les valeurs propres sont indépendantes de la représentation choisie. La figure I.3 indique que l'hamiltonien de rotation à l'ordre 0 permet de retrouver la répartition des niveaux d'énergie de rotation de la molécule d'eau mesurée expérimentalement. Cependant, il subsiste des écarts par rapport aux énergies déterminées expérimentalement [161] comme on peut le voir sur la figure I.4. Que l'on choisisse les constantes rotationnelles issues de la configuration d'équilibre théorique ou issues des données spectroscopiques, on remarque que ces écarts sont plus importants lorsque J augmente. En effet, ils proviennent majoritairement du fait qu'on ne prend pas en compte la distorsion centrifuge qui est de plus en plus importante quand J augmente. Dans le cas du rotateur symétrique prolata, le terme de correction lié à la distorsion centrifuge à soustraire à l'énergie d'un niveau rotationnel $|J, k, M\rangle$ est [55] :

$$E_{\text{cor}}(J, k) = D_J J^2 (J + 1)^2 + D_{Jk} J (J + 1) k^2 + D_k k^4 \quad (\text{I.14})$$

Par ailleurs, on voit que pour le rotateur symétrique, ce terme dépend aussi de k . Si on extrapole au rotateur asymétrique, ce terme de correction va changer en fonction des valeurs de τ ($K_a - K_c$), comme on peut le voir dans la figure I.4. De par la façon dont elles sont déterminées, les constantes rotationnelles expérimentales sont déjà impactées par la distorsion centrifuge, et donnent ainsi des meilleurs résultats pour les faibles valeurs de J . Ensuite quand τ augmente (K_a élevé), les énergies sont surestimées. On voit donc ici les limites des approximations utilisées pour calculer la structure rotationnelle de la molécule d'eau. Néanmoins, cette méthode reste une bonne approche pour les faibles valeurs de J considérées dans cette étude puisque les erreurs relatives sont inférieures à 2 % jusqu'à $J = 5$.

La diagonalisation de l'hamiltonien de rotation permet également d'associer un état $J_{K_a K_c}$ avec sa décomposition dans la base standard du rotateur symétrique $|J, k, M\rangle$. La base standard étant définie dans le repère (O_{CM}, x, y, z) lié à la molécule, les fonctions d'ondes sont modifiées selon l'orientation de la molécule dans ce repère, c'est-à-dire selon la représentation. Ceci justifie l'utilisation de $J_{K_a K_c}$ pour étiqueter de manière unique les niveaux rotationnels. On donne ces fonctions d'ondes pour chaque représentation dans la table I.5. Par la suite on notera A_k , les coefficients de la décomposition des $|J_{K_a K_c}, M\rangle$ sur la base standard $|J, k, M\rangle$ du rotateur symétrique :

$$|J_{K_a K_c}, M\rangle = \sum_k A_k |J, k, M\rangle \quad (\text{I.15})$$

TABLE I.5 – Fonctions d’onde des états propres de l’hamiltonien de rotation de H₂¹⁶O dans la base standard du rotateur symétrique $|J, k\rangle$ calculées à partir de la configuration d’équilibre pour chaque représentation jusqu’à $J = 2$.

$I^r(l)$	$ J, k\rangle$								
$J_{K_a K_c}$	$ 0, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, 1\rangle$	$ 2, -2\rangle$	$ 2, -1\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 2, 1\rangle$	$ 2, 2\rangle$
0 ₀₀	1	0	0	0	0	0	0	0	0
1 ₀₁	0	0	-(+)1	0	0	0	0	0	0
1 ₁₁	0	(-)0.707	0	-0.707	0	0	0	0	0
1 ₁₀	0	(-)0.707	0	0.707	0	0	0	0	0
2 ₀₂	0	0	0	0	0.098	0	-(+)0.990	0	0.098
2 ₁₂	0	0	0	0	0	-0.707	0	(-)0.707	0
2 ₁₁	0	0	0	0	0	(-)0.707	0	0.707	0
2 ₂₁	0	0	0	0	(-)0.707	0	0	0	-(+)0.707
2 ₂₀	0	0	0	0	0.700	0	(-)0.139	0	0.700
$II^r(l)$	$ J, k\rangle$								
$J_{K_a K_c}$	$ 0, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, 1\rangle$	$ 2, -2\rangle$	$ 2, -1\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 2, 1\rangle$	$ 2, 2\rangle$
0 ₀₀	1	0	0	0	0	0	0	0	0
1 ₀₁	0	(-)0.707	0	0.707	0	0	0	0	0
1 ₁₁	0	0	-(+)1	0	0	0	0	0	0
1 ₁₀	0	(-)0.707	0	-0.707	0	0	0	0	0
2 ₀₂	0	0	0	0	-0.557	0	-(+)0.615	0	-0.557
2 ₁₂	0	0	0	0	0	-0.707	0	-(+)0.707	0
2 ₁₁	0	0	0	0	-0.707	0	0	0	0.707
2 ₂₁	0	0	0	0	0	0.707	0	-(+)0.707	0
2 ₂₀	0	0	0	0	0.435	0	-(+)0.788	0	0.435
$III^r(l)$	$ J, k\rangle$								
$J_{K_a K_c}$	$ 0, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, 1\rangle$	$ 2, -2\rangle$	$ 2, -1\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 2, 1\rangle$	$ 2, 2\rangle$
0 ₀₀	1	0	0	0	0	0	0	0	0
1 ₀₁	0	-(+)0.707	0	0.707	0	0	0	0	0
1 ₁₁	0	-(+)0.707	0	-0.707	0	0	0	0	0
1 ₁₀	0	0	-(+)1	0	0	0	0	0	0
2 ₀₂	0	0	0	0	-0.656	0	(-)0.375	0	-0.665
2 ₁₂	0	0	0	0	-0.707	0	0	0	0.707
2 ₁₁	0	0	0	0	0	-0.707	0	(-)0.707	0
2 ₂₁	0	0	0	0	0	0.707	0	(-)0.707	0
2 ₂₀	0	0	0	0	0.265	0	(-)0.927	0	0.265

Notes. Les représentations I^l , II^l et III^l donnent les mêmes valeurs que I^r , II^r et III^r avec quelques différences de signes indiquées entre parenthèses. La décomposition ne fait pas intervenir le nombre quantique M , on ne le fait donc pas apparaître dans cette table.

I.2.2 Vibration

I.2.2.a Description classique

La molécule d'eau ayant trois noyaux ($N = 3$) elle possède trois modes fondamentaux de vibration ($3N - 6$) : les modes d'élongations symétrique (ν_1) et antisymétrique (ν_3) et le mode de déformation angulaire (ν_2). Comme représenté sur la figure I.5, ces modes de vibration induisent une variation du moment dipolaire de la molécule et sont donc actifs en infrarouge (voir section I.5.2). On donne les fréquences propres de vibration pour chacun des isotopes dans la table I.6.

Pour décrire la vibration de la molécule d'eau, on cherche tout d'abord à exprimer l'énergie cinétique T_N acquise par les noyaux du fait de leur mouvement de vibration, en prenant comme référence la configuration d'équilibre de la molécule dans le référentiel de la molécule. On suppose que les mouvement de vibration sont suffisamment rapides pour négliger l'énergie cinétique induite par la rotation de la molécule. L'énergie cinétique peut s'écrire en fonction de la vitesse de variation des coordonnées cartésiennes de déplacements des noyaux [55] :

$$T_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \left[\left(\frac{d\Delta x_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_i}{dt} \right)^2 \right] \quad (\text{I.16})$$

avec $\Delta\alpha_i = \alpha_i - \alpha_i^e$, les variations des coordonnées $\alpha_i = (x, y, z)_i$ du noyau i de masse m_i par rapport à celles à l'équilibre $\alpha_i^e(x, y, z)_i^e$. L'énergie potentielle V_N est exprimée à partir des variations des coordonnées internes, c'est-à-dire des longueurs de liaison et de l'angle formé par les liaisons par rapport à leur valeur d'équilibre. Dans le cas de la molécule d'eau, l'énergie potentielle ne dépend que de $\Delta r_{\text{OH},1}$ et $\Delta r_{\text{OH},2}$, les variations des longueurs des deux liaisons OH et de $\Delta(2\alpha_0)$ la variation de l'angle formé par les liaisons. Développée en série de Taylor [193], l'énergie potentielle des noyaux tronquée à l'ordre 2 peut s'exprimer sous la forme [55] :

$$V_N = \frac{1}{2} f_{rr} (\Delta r_{\text{OH},1}^2 + \Delta r_{\text{OH},2}^2) + \frac{1}{2} f_{\alpha_0\alpha_0} \Delta(2\alpha_0)^2 + f_{rr'} \Delta r_{\text{OH},1} \Delta r_{\text{OH},2} + f_{r\alpha_0} (\Delta r_{\text{OH},1} + \Delta r_{\text{OH},2}) \Delta(2\alpha_0) \quad (\text{I.17})$$

où les f_{ij} sont les constantes de rappel harmonique associées aux variations des coordonnées internes i et j . Les deux liaisons OH étant équivalentes pour la molécule d'eau, V_N doit être

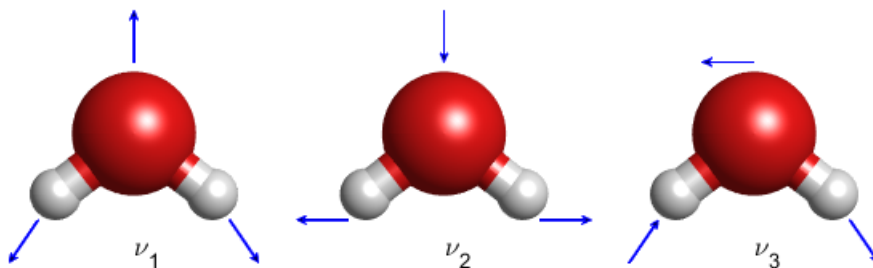


Fig. I.5 Modes de vibration de la molécule d'eau. (ν_1 : élongation symétrique, ν_2 : déformation angulaire, ν_3 : déformation antisymétrique).

TABLE I.6 – Fréquences de vibration expérimentales de la molécule d'eau en phase gazeuse exprimées en cm⁻¹ pour les trois isotopes [161].

	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O
ν_1	3657.053	3653.142	3649.685
ν_2	1594.746	1591.326	1588.276
ν_3	3755.929	3748.318	3741.567

invariante par permutation des deux coordonnées internes $\Delta r_{\text{OH},1}$ et $\Delta r_{\text{OH},2}$, et on pose donc $f_{rr} = f_{\Delta r_{\text{OH},1} \Delta r_{\text{OH},1}} = f_{\Delta r_{\text{OH},2} \Delta r_{\text{OH},2}}$. On notera que ces constantes ne dépendent pas de l'isotope considéré [55].

I.2.2.b Hamiltonien de vibration et états propres

Les énergies cinétique et potentielle des noyaux données en section I.2.2.a présentent une somme de produit de variations de coordonnées internes. Afin de diagonaliser l'hamiltonien de vibration, il est d'usage de réécrire ces grandeurs sous la forme d'une somme de $3N-6$ grandeurs indépendantes appelées coordonnées normales Q_r . Les coordonnées normales sont définies de manière à pouvoir écrire l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des noyaux sous la forme [55] :

$$T_{\text{N}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \left(\frac{dQ_r}{dt} \right)^2$$

$$V_{\text{N}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2$$
(I.18)

où la sommation est effectuée sur tous les modes de vibration à la fréquence $\omega_r = \sqrt{\lambda_r}$ (exprimée en rad s⁻¹).

Dans la limite de faibles déplacements des atomes autour de leurs positions d'équilibre, on peut ainsi montrer que ces coordonnées sont linéairement dépendantes de l'écart à la position d'équilibre et sont une bonne approximation des angles et longueurs des liaisons. Le lien entre coordonnées normales et coordonnées cartésiennes est donné par [55] :

$$\Delta \alpha_i = \sum_{r=1}^{3N-6} \frac{1}{\sqrt{m_i}} l_{\alpha_i, r} Q_r$$
(I.19)

où $l_{\alpha_i, r}$ sont les éléments de la matrice de transformation l permettant de passer des coordonnées internes linéarisées aux coordonnées normales [55]. A l'instar des équations d'Eckart qui permettent de découpler la rotation et la vibration, les coordonnées normales vont minimiser le couplage entre les modes de vibration. En notant P_r ⁽⁷⁾ le moment conjugué associé à Q_r , on peut écrire l'hamiltonien de vibration à l'ordre 0 sous la forme d'une somme d'oscillateurs harmoniques [8, 10, 393, 55] :

$$H_0^v = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} (P_r^2 + \lambda_r Q_r^2)$$
(I.20)

(7). $P_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_r}$

Dans le cas de l'oscillateur harmonique, on peut déterminer les valeurs propres et vecteurs propres en utilisant les opérateurs d'échelles R^+ et R^- ⁽⁸⁾ [55]. Ces opérateurs d'échelles commutent avec l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique avec $[H, R^\pm] = \pm \hbar \sqrt{\lambda_r} R^\pm$. Soit ϕ_0 , la fonction d'onde de plus basse valeur propre E_0 , l'application de l'opérateur d'échelle R^- à cette fonction d'onde donne ainsi une valeur nulle permettant d'écrire une équation différentielle du premier ordre [55] :

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial Q_r} + \frac{\sqrt{\lambda_r}}{\hbar} Q_r \phi_0 = 0 \quad (\text{I.21})$$

dont la solution est de la forme :

$$\phi_0 = \left(\frac{\gamma_r}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\gamma_r Q_r^2/2} \quad (\text{I.22})$$

avec $\gamma_r = \sqrt{\lambda_r}/\hbar$. La valeur propre associée est $E_0 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\lambda_r}$.

En appliquant ν fois l'opérateur d'échelle R^+ , on peut déduire ϕ_ν et E_ν à partir de ϕ_0 et E_0 . On donne ci-dessous la solution de l'oscillateur harmonique associé à la coordonnée normale Q_r [55] :

$$\begin{aligned} \phi_\nu(Q_r) &= N_{\nu_r} H_{\nu_r}(\sqrt{\gamma_r} Q_r) e^{-\gamma_r Q_r^2/2} \\ E_\nu &= \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\lambda_r} \end{aligned} \quad (\text{I.23})$$

où $N_{\nu_r} = 1/\sqrt{2^{\nu_r} \nu_r!} (\gamma_r/\pi)^{1/4}$ et H_{ν_r} un polynôme d'Hermite d'ordre ν_r [399].

Dans le cas de la molécule d'eau, l'hamiltonien d'ordre 0 (eq. I.20) est la somme de trois oscillateurs harmoniques correspondant aux trois modes de vibration. En première approximation, les coordonnées normales de chaque oscillateur ne sont couplées que si les fréquences d'oscillations sont égales [55]. Les solutions de l'hamiltonien de vibration de l'eau sont donc la somme des valeurs propres de chaque oscillateur et le produit des fonctions d'onde associées à chaque coordonnée normale.

$$\begin{aligned} \phi_{(\nu_1, \nu_2, \nu_3)} &= \exp\left(-\sum_{r=1}^3 \gamma_r Q_r^2/2\right) \prod_{r=1}^3 N_{\nu_r} H_{\nu_r}(\sqrt{\gamma_r} Q_r) \\ E_{(\nu_1, \nu_2, \nu_3)} &= \sum_{r=1}^3 \left(\nu_r + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\lambda_r} \end{aligned} \quad (\text{I.24})$$

Généralement, l'état de vibration $\phi_{(\nu_1, \nu_2, \nu_3)} = \phi_{\nu_1}(Q_1)\phi_{\nu_2}(Q_2)\phi_{\nu_3}(Q_3)$, solution de l'hamiltonien de vibration d'ordre 0, est noté $|\nu_1, \nu_2, \nu_3\rangle_0$. En particulier, les modes de vibration ν_1, ν_2 et ν_3 correspondent respectivement à $|1, 0, 0\rangle_0$, $|0, 1, 0\rangle_0$ et $|0, 0, 1\rangle_0$, le mode de vibration fondamental étant $|0, 0, 0\rangle_0$, souvent noté ν_0 par analogie.

I.2.3 Rovibration

Les états d'énergie rovibrationnels sont une composition d'un état rotationnel et d'un état vibrationnel. À l'ordre 0, l'énergie d'un niveau rovibrationnel est donc la somme de l'énergie de rotation et de vibration. Néanmoins, comme on l'a vu en figure I.4, on observe un décalage en énergie entre les niveaux calculés et ceux déterminés expérimentalement. Ce décalage

(8). $R^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_r + i\sqrt{\lambda_r}Q_r)$ et $R^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_r - i\sqrt{\lambda_r}Q_r)$

TABLE I.7 – Constantes rotationnelles effectives expérimentales de l'eau en phase gazeuse exprimées en cm⁻¹ dans les modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 [161].

	H ₂ ¹⁶ O			H ₂ ¹⁷ O			H ₂ ¹⁸ O		
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3
A _v	27.139	31.085	26.630	26.951	30.874	26.463	26.786	30.686	26.315
B _v	14.300	14.675	14.422	14.302	14.673	14.421	14.303	14.673	14.420
C _v	9.102	9.136	9.142	9.081	9.115	9.121	9.062	9.097	9.103

est plus important pour des niveaux vibrationnels excités dû notamment aux couplages rotation-vibration [64]. Ces couplages sont induits par le fait que la liaison entre les noyaux n'est pas rigide mais élastique. Ils font intervenir la distorsion centrifuge, les forces de Coriolis et l'anharmonicité [55]. Si on considère l'hamiltonien de vibration-rotation complet [393, 106, 398], on voit apparaître ces termes de couplage :

$$H = \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha=(x,y,z)} \sum_{\beta=(x,y,z)} (J_{\alpha} - \pi_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} (J_{\beta} - \pi_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 P_k^2 + U + V \quad (\text{I.25})$$

Le détail de ces grandeurs est donné par Flaud et col. [133], cependant on mettra en avant le couplage entre rotation et vibration dans la première somme où J_{α} est la composante du moment angulaire total sur l'axe $\alpha = (x, y, z)$, π_{α} les composantes du moment vibrationnel sur cet axe et $\mu_{\alpha\beta}$ les composantes de l'inverse du tenseur d'inertie effectif.

Pour reproduire la position énergétique des niveaux rovibrationnels dans des états vibrationnels excités, on peut, en première approximation, garder la description à l'ordre 0 de l'hamiltonien (eq. I.5 et I.20) en utilisant des constantes rotationnelles effectives pour chaque mode de vibration. Ces constantes rotationnelles effectives sont déterminées à partir des positions des niveaux d'énergies, obtenus par spectroscopie et corrigés de la fréquence du mode de vibration considéré (table I.6), en utilisant les expressions des valeurs propres de rotation données dans la table I.4. On donne les constantes rotationnelles effectives dans les modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 pour les trois isotopes dans la table I.7.

On constate que les constantes rotationnelles effectives changent bien d'un mode de vibration à l'autre et en particulier pour la constante A avec un écart d'environ 4 cm⁻¹ entre les modes de vibration ν_2 et ν_3 .

I.3 Isomères de spin nucléaire

Des isomères de spin nucléaire sont des molécules ayant la même formule chimique en tout point de vue mais avec des états de spin nucléaire différents. Nous verrons que les propriétés de symétrie de la fonction d'onde totale imposent des états rovibrationnels distincts pour les isomères de spin nucléaire de la molécule d'eau.

I.3.1 Spin nucléaire

Le spin nucléaire d'un noyau est une propriété magnétique du noyau qui représente son moment angulaire total. Le spin nucléaire \vec{I} d'un neutron ou d'un proton est relié à son moment

TABLE I.8 – Grandeurs relatives au spin nucléaire [239].

g	5.586 (proton); -3.826 (neutron)
μ_N (JT ⁻¹)	5.051×10^{-27}
I	1/2
m_I	$\pm 1/2$
e (C)	1.602×10^{-19}
m_p (kg)	1.673×10^{-27}

TABLE I.9 – Exemples de valeur de spin nucléaire.

Noyau	I
H	1/2
D	1
¹⁶ O	0
¹⁷ O	5/2
¹⁸ O	0

magnétique intrinsèque $\vec{\mu}$ via le magnéton nucléaire μ_N et le facteur de Landé g :

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= g\mu_N\vec{I} \\ \mu_N &= \frac{e\hbar}{2m_p}\end{aligned}\tag{I.26}$$

où e et m_p sont respectivement la charge élémentaire d'un proton et sa masse. Physiquement, un noyau avec un spin nucléaire non nul soumis à un champ magnétique constant va modifier son orientation et précesser à la fréquence de Larmor.

Pour un fermion, le spin nucléaire d'une particule isolée est égal à 1/2 et correspond à deux projections possibles sur l'axe Z du repère lié au laboratoire correspondant au nombre magnétique de spin $m_I = \pm 1/2$. Ainsi pour un noyau ayant un nombre de masse (protons + neutrons) pair, le spin nucléaire total du noyau sera entier alors que ceux ayant un nombre de masse impair auront un spin nucléaire total demi-entier. Dans le cas d'un noyau avec un spin nucléaire entier, si le numéro atomique est également pair alors le spin nucléaire est nul.

Pour une molécule, le spin nucléaire total et sa projection sont respectivement la somme des spins nucléaires et de leur projection de chacun de ses atomes. Si on prend le cas de H₂, du point de vue du spin nucléaire, la molécule ne possède que deux protons. Ainsi si le proton 1 a un état de spin ($I = 1/2, m_I = -1/2$) et le proton 2 ($I = 1/2, m_I = -1/2$), l'état de spin nucléaire de la molécule sera ($I = 1, m_I = -1$). Si on envisage un système qui est une combinaison linéaire d'états de même nombre magnétique de spin, le spin nucléaire total de la molécule sera la somme des spins nucléaires de chacun des états (voir eq. I.27).

Pour illustrer ce phénomène, on considère un système à deux fermions et on note $|\uparrow\rangle$ un fermion ayant un moment de spin $m_I = 1/2$ et $|\downarrow\rangle$ pour un fermion avec $m_I = -1/2$. Ainsi l'état de spin du système formé par ces deux fermions pourrait classiquement se décomposer en quatre états : $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$ et $|\uparrow\downarrow\rangle$.

I.3.2 Principe d'indiscernabilité

Le principe d'indiscernabilité des particules identiques stipule qu'il n'est pas possible de suivre les trajectoires de deux particules identiques et donc de les identifier dans l'état final. Ainsi pour le système à deux fermions identiques décrit ci-dessus, il n'est pas possible, après permutation des deux particules, de les distinguer. On voit alors que les états $|\downarrow\uparrow\rangle$ et $|\uparrow\downarrow\rangle$ ne respectent pas le principe d'indiscernabilité. En revanche, en considérant une combinaison linéaire de ces deux états $a|\downarrow\uparrow\rangle + b|\uparrow\downarrow\rangle$ ($|a|^2 + |b|^2 = 1$), on voit que si $|a| = |b|$ la probabilité d'obtenir $|\downarrow\uparrow\rangle$ ou $|\uparrow\downarrow\rangle$ est égale. Ainsi il n'est de nouveau plus possible de distinguer les deux états et on retrouve le principe d'indiscernabilité. Compte tenu des règles d'addition des moments de spin nucléaire, le spin nucléaire total peut uniquement prendre comme valeur 0 ou 1. On en déduit que les valeurs possibles de (a, b) sont $(1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$ et $(1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2})$ et on retrouve quatre états possibles :

$$\begin{aligned}
 |I = 0; m_I = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle) \\
 |I = 1; m_I = -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \\
 |I = 1; m_I = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle) \\
 |I = 1; m_I = 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle
 \end{aligned} \tag{I.27}$$

Un système à deux fermions identiques peut ainsi se décomposer en état singulet de spin total $I = 0$ et un triplet de spin total $I = 1$. De manière générale, une molécule ayant un spin nucléaire total I possède $2I + 1$ états.

La molécule d'eau possède deux atomes d'hydrogène identiques et interchangeables. Son état de spin nucléaire est alors analogue à celui détaillé dans l'exemple précédent. On parlera alors d'isomère de spin nucléaire *para* pour une molécule d'eau ayant un spin nucléaire total nul et *ortho* celle ayant un spin nucléaire total égal à 1. Les molécules *ortho* seront alors dégénérées trois fois et les molécules *para* une seule fois.

Dans le cas de la molécule d'eau, cette définition est parfaitement exacte uniquement pour H₂¹⁶O et H₂¹⁸O pour lesquelles le spin nucléaire de l'oxygène est nul (cf. table I.9). Dans le cas de H₂¹⁷O, il faut prendre en compte le fait que ¹⁷O possède un spin nucléaire égal à 5/2. Ainsi le spin nucléaire total est égal à 5/2 pour une molécule *para* et 7/2 pour une molécule *ortho*. Cependant, si on néglige le couplage entre spins nucléaires (spin-spin), les différents états introduits par le spin nucléaire de l'oxygène sont identiques, ce qui a pour effet d'ajouter une dégénérescence égale à six aux deux isomères de spin nucléaire, montant à 18 la dégénérescence totale des molécules *ortho*. Par la suite, cette dégénérescence supplémentaire n'aura que peu d'impact sur les résultats présentés et la description analogue à H₂¹⁶O sera adoptée.

I.3.3 Propriétés de symétrie

La fonction d'onde totale de la molécule d'eau peut s'écrire comme le produit de différentes fonctions d'onde décrivant les divers degrés de liberté de la molécule :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_e\rangle \otimes |\Psi_I\rangle \otimes |\Psi_{\text{trans}}\rangle \otimes |\Psi_{\text{vib}}\rangle \otimes |\Psi_{\text{rot}}\rangle \tag{I.28}$$

où $|\Psi_e\rangle$, $|\Psi_I\rangle$, $|\Psi_{\text{trans}}\rangle$, $|\Psi_{\text{vib}}\rangle$, $|\Psi_{\text{rot}}\rangle$ sont respectivement les fonctions d'onde électronique, de spin nucléaire, de translation, de vibration et de rotation. Les propriétés de symétrie de la fonction

d'onde totale vont permettre de faire le lien entre les isomères de spin nucléaire et la structure rovibrationnelle décrite précédemment.

Pour déterminer la symétrie de la fonction d'onde totale décrivant la molécule d'eau, il faut s'intéresser aux effets d'une permutation des atomes d'hydrogène. Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux fermions identiques ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique. Heisenberg et Dirac ont généralisé ce principe pour l'appliquer à la fonction d'onde d'un système à deux particules identiques. Ainsi pour deux fermions équivalents, le résultat de la permutation de ces deux particules doit être antisymétrique par rapport à l'état initial. En appliquant cette règle à la molécule d'eau, on voit donc que la fonction d'onde totale de la molécule d'eau doit être antisymétrique par permutation de ses deux atomes d'hydrogène.

I.3.3.a Groupes de symétrie

Les éléments d'un groupe de symétrie sont l'ensemble des opérations qui laissent la fonction d'onde moléculaire ou les coordonnées et déplacements des atomes inchangés. Le premier cas réfère au groupe de symétrie moléculaire défini par l'ensemble des permutations possibles entre noyaux identiques avec et sans inversion du système de coordonnées. Ayant deux noyaux d'hydrogène identiques, notés 1 et 2, les opérations de symétrie de la fonction d'onde de la molécule d'eau appartiennent au groupe de symétrie moléculaire $C_{2v}(M)$ qui comprend quatre opérations [55] :

- l'identité E
- la permutation (12) des noyaux identiques 1 et 2
- l'inversion E^* des coordonnées de tous les noyaux et électrons autour du centre de masse
- la permutation (12)* des noyaux identiques 1 et 2 avec inversion des coordonnées de tous les noyaux et électrons autour du centre de masse.

La table des caractères du groupe de symétrie moléculaire $C_{2v}(M)$ est donnée dans la table I.10. Si l'opération laisse la fonction d'onde moléculaire inchangée, le caractère associé sera égal à 1. Il est commode de décrire les effets des permutations sur les fonctions d'onde de la molécule en fonction des quatre représentations irréductibles correspondant aux lignes de la table des caractères. Ces représentations irréductibles sont exprimées en fonction des symboles de Mulliken.

Si on considère le déplacement des noyaux, comme lors d'une vibration, on définit alors des opérations de symétrie qui jouent sur les déplacements et coordonnées des noyaux [55]. Ces opérations définissent alors un groupe ponctuel de symétrie. La molécule d'eau est un rotateur asymétrique de type XY_2 non linéaire, elle fait donc partie du groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . Ce groupe est défini par les quatre opérations de symétrie de la configuration d'équilibre dans le repère (O_{CM}, a, b, c) lié au centre de masse :

- l'identité E
- la réflexion σ_{ab} par rapport au plan aOb
- la réflexion σ_{bc} par rapport au plan bOc
- la rotation C_2^b d'un angle π autour de l'axe b .

On donne dans la table I.10, la table des caractères relative au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} dans le référentiel (O_{CM}, a, b, c) . On peut ainsi avoir une bonne vision de la symétrie associée à chaque représentation irréductible. Si la représentation irréductible est symétrique par rapport à la rotation autour de l'axe principal, elle sera notée A (B si elle est antisymétrique). Par ailleurs, on y adjoindra l'indice 1 si elle est symétrique (2 si elle antisymétrique) par rapport à un plan de symétrie vertical. La représentation irréductible A_1 est donc totalement symétrique.

Pour une molécule rigide non linéaire, la table des caractères du groupe de symétrie moléculaire

TABLE I.10 – Table des caractères du groupe de symétrie moléculaire C_{2v}(M) et du groupe ponctuel de symétrie C_{2v} [55].

C _{2v} (M)	<i>E</i>	<i>E</i> *	(12)*	(12)
C _{2v}	<i>E</i>	σ_{ab}	σ_{bc}	<i>C</i> ₂ ^{<i>b</i>}
<i>A</i> ₁	1	1	1	1
<i>A</i> ₂	1	-1	-1	1
<i>B</i> ₁	1	-1	1	-1
<i>B</i> ₂	1	1	-1	-1

Notes. Un caractère égal à 1 (-1) indique que la fonction d'onde est paire (impaire) selon la permutation ou l'inversion.

TABLE I.11 – Table de multiplication des représentations irréductibles des groupes C_{2v} et C_{2v}(M).

	<i>A</i> ₁	<i>A</i> ₂	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂
<i>A</i> ₁	<i>A</i> ₁	<i>A</i> ₂	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂
<i>A</i> ₂	<i>A</i> ₂	<i>A</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₁
<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>A</i> ₁	<i>A</i> ₂
<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₁	<i>A</i> ₂	<i>A</i> ₁

laire est identique à celle du groupe ponctuel de symétrie [55]. En effet, si on considère les effets des opérations de chaque groupe on constate qu'il y a équivalence entre (12) et *C*₂^{*b*}, *E** et σ_{ab} , et (12)* et σ_{bc} . Ainsi pour déterminer la symétrie des éléments de la fonction d'onde totale, on pourra soit considérer le groupe moléculaire C_{2v}(M) soit le groupe ponctuel C_{2v}.

En ce qui concerne la fonction d'onde totale de la molécule d'eau, Heisenberg et Dirac ont montré qu'elle devait être antisymétrique par échange des deux protons, c'est à dire par permutation (12). À partir de la table des caractères I.10, on en déduit que la fonction d'onde totale doit être de symétrie $\Gamma = B_1$ ou $\Gamma = B_2$ [55].

Nous nous intéresserons par la suite à la symétrie de chaque élément de la fonction d'onde totale. Pour déterminer si la symétrie totale est respectée, il faut déterminer la représentation irréductible correspondant au produit de deux fonctions d'onde ayant chacune leur représentation. On considère alors la table de multiplication des représentations irréductibles des groupes C_{2v} et C_{2v}(M) (table I.11), que l'on obtient rapidement en multipliant un à un les caractères associés à chaque élément de symétrie.

I.3.3.b Fonction d'onde de translation

Comme la translation ne modifie pas l'état d'énergie interne de la molécule, nous n'avons pas décrit sa fonction d'onde. Néanmoins, dans la mesure où toute translation de la molécule laisse sa configuration d'équilibre inchangée dans le repère (*O*_{CM}, *x*, *y*, *z*) lié à la molécule, on en déduit donc que la fonction d'onde de translation est totalement symétrique.

I.3.3.c Fonction d'onde électronique

Dans cette étude, on considérera uniquement l'état fondamental électronique. Dans cet état, les cinq premières orbitales moléculaires sont remplies. Le produit des symétries de chacun de

ces états permet de conclure que l'état fondamental électronique \tilde{X}^1A_1 est totalement symétrique, et on a $\Gamma_e = A_1$ [55, 372].

I.3.3.d Fonction d'onde de spin

La fonction d'onde de spin se décompose en un singulet *para* avec un spin nucléaire total égal à 0 et un triplet *ortho* avec un spin nucléaire total égal à 1. L'équation (I.27) permet immédiatement de voir que la fonction d'onde *para* est antisymétrique par permutation des deux atomes d'hydrogène (12) et que les fonctions d'onde *ortho* sont symétriques par (12). En appliquant la table des caractères du groupe $C_{2v}(M)$ (table I.10), on trouve que la représentation irréductible de la fonction d'onde de spin correspondant à un isomère de spin nucléaire *para* est $\Gamma_{para} = B_2$ et que celle de la fonction d'onde de spin *ortho* est $\Gamma_{ortho} = A_1$.

Comme la fonction d'onde totale doit être antisymétrique ($\Gamma = (B_1, B_2)$) et que les fonctions d'onde électronique de l'état fondamental et de translation sont totalement symétriques ($\Gamma_{(e,t)} = A_1$), en utilisant la table de multiplication I.11, on en déduit que les états rovibrationnels correspondant à une molécule *para* doivent être symétriques par permutation des deux atomes d'hydrogène et donc avoir une représentation irréductible de type *A* et que les états rovibrationnels correspondant à une molécule *ortho* doivent être antisymétriques par permutation (12) avec une symétrie de type *B*.

I.3.3.e Fonction d'onde vibrationnelle

En appliquant les quatre opérations de symétrie du groupe C_{2v} (table I.10) aux modes de vibration de la molécule d'eau, on détermine rapidement que les modes d'élongation symétrique et de déformation angulaire correspondent à une représentation irréductible $\Gamma_{(v_1, v_2)} = A_1$ et que le mode d'élongation antisymétrique correspond à $\Gamma_{v_3} = B_2$.

Pour obtenir la symétrie d'une fonction d'onde vibrationnelle quelconque, on considère l'expression de la fonction d'onde de l'équation (I.24). On a vu que cette fonction d'onde se ramène à un produit de polynômes d'Hermite dépendant des coordonnées normales Q_r et des quanta de vibration v_r . On donne ici les quatre premiers ordres des polynômes d'Hermite [399] :

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \end{aligned} \tag{I.29}$$

On notera qu'un polynôme d'Hermite d'ordre v_r ne contient que des puissances paires si v_r est pair et que des puissances impaires sinon [55]. Pour les modes de vibration fondamentaux, on a donc :

$$\begin{aligned} \phi(1, 0, 0) &= \sqrt{2\gamma_1} \left(\frac{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3}{\pi^3} \right)^{3/4} e^{-\frac{1}{2}(\gamma_1 Q_1^2 + \gamma_2 Q_2^2 + \gamma_3 Q_3^2)} Q_1 \\ \phi(0, 1, 0) &= \sqrt{2\gamma_2} \left(\frac{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3}{\pi^3} \right)^{3/4} e^{-\frac{1}{2}(\gamma_1 Q_1^2 + \gamma_2 Q_2^2 + \gamma_3 Q_3^2)} Q_2 \\ \phi(0, 0, 1) &= \sqrt{2\gamma_3} \left(\frac{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3}{\pi^3} \right)^{3/4} e^{-\frac{1}{2}(\gamma_1 Q_1^2 + \gamma_2 Q_2^2 + \gamma_3 Q_3^2)} Q_3 \end{aligned} \tag{I.30}$$

Seul le terme Q_r ($r = 1, 2, 3$) du polynôme d'Hermite d'ordre 1 joue un rôle sur la symétrie de la fonction d'onde des modes propres de vibration. On en déduit que Q_1 et Q_2 sont de symétrie $\Gamma_{(Q_1, Q_2)} = A_1$ et que Q_3 est de symétrie $\Gamma_{Q_3} = B_2$. En considérant l'équation (I.24), la symétrie d'une fonction d'onde vibrationnelle quelconque $|v_1, v_2, v_3\rangle$ sera donnée par la symétrie des polynômes d'Hermite d'ordre v_r , associés à chaque coordonnée normale Q_r . Compte tenu des propriétés des polynômes d'Hermite (eq. I.29), on en déduit que la symétrie de la fonction d'onde $|v_1, v_2, v_3\rangle$ est donnée par le produit des représentations irréductibles de Q_1 , Q_2 et Q_3 selon $Q_1^{v_1} Q_2^{v_2} Q_3^{v_3}$. D'après le tableau des multiplications des représentations irréductibles (table I.11), $Q_1^{v_1} Q_2^{v_2}$ est toujours de symétrie A_1 et $Q_3^{v_3}$ est de symétrie B_2 si v_3 est impair et de symétrie A_1 si v_3 est pair. La symétrie de la fonction d'onde vibrationnelle est donc B_2 si v_3 est impair et de symétrie A_1 si v_3 est pair. On devine ainsi que les fonctions d'onde rotationnelles associées à chaque isomère de spin seront interchangeées dans les modes de vibration ayant un quantum de vibration v_3 impair.

I.3.3.f Fonction d'onde rotationnelle

Pour la recherche de la symétrie de la fonction d'onde rotationnelle, on cherche à relier la fonction d'onde rotationnelle à l'orientation de la molécule. Pour déterminer l'orientation de la molécule d'eau dans l'espace, il faut pouvoir exprimer l'orientation du repère lié à la molécule (O_{CM}, x, y, z) par rapport au repère parallèle à celui du laboratoire et lié au centre de masse (O_{CM}, ξ, η, ζ). Pour cela, on utilise les angles d'Euler (θ, ϕ, χ) définis dans la figure I.6 selon la convention adoptée par Wilson et col. [399, 55]. θ est l'angle entre l'axe ζ et l'axe z , ϕ est l'angle entre l'axe ξ et la projection de l'axe z sur le plan (ξ, η), et χ l'angle entre l'intersection entre les plans (ξ, η) et (x, y), et l'axe y . Sur la figure I.6 les angles sont définis positifs en allant du repère (O_{CM}, ξ, η, ζ) au repère (O_{CM}, x, y, z).

Les fonctions d'onde rotationnelles dans la base standard du rotateur symétrique peuvent

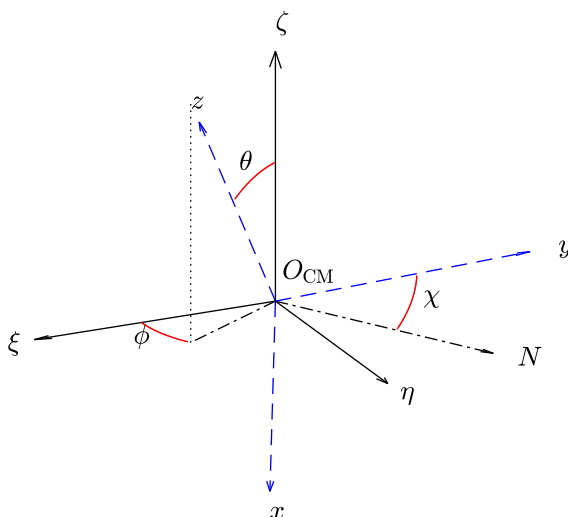


Fig. I.6 Angles d'Euler (θ, ϕ, χ) entre le repère (O_{CM}, ξ, η, ζ) et le repère (O_{CM}, x, y, z). N est la ligne nodale définie par l'intersection entre le plan (ξ, η) et le plan (x, y).

TABLE I.12 – Premiers termes du polynôme de Legendre associé P_J^M .

		M^a			
		0	1	2	3
J	0	1			
	1	x	$-\sqrt{1-x^2}$		
	2	$1/2(3x^2-1)$	$-3x\sqrt{1-x^2}$	$3(-x^2+1)$	
	3	$1/2(5x^3-3x)$	$-3/2(5x^2-1)\sqrt{1-x^2}$	$15(-x^3+x)$	$-15(1-x^2)^{3/2}$

Notes. (a) $P_J^{-M} = (-1)^M \frac{(J-M)!}{(J+M)!} P_J^M$.

TABLE I.13 – Transformation des angles d'Euler par rotation et réflexion dans le repère (O_{CM}, x, y, z) lié à la molécule [226].

	θ	χ	ϕ	$ J, k, M\rangle^a$
C_2^x	$\pi - \theta$	$-\chi$	$\pi + \phi$	$(-1)^J J, -k, M\rangle$
C_2^y	$\pi - \theta$	$\pi - \chi$	$\pi + \phi$	$(-1)^{J+k} J, -k, M\rangle$
C_2^z	θ	$\pi + \chi$	ϕ	$(-1)^k J, k, M\rangle$
σ_{xz}	$\pi - \theta$	$\pi - \chi$	$\pi + \phi$	$(-1)^{J+k} J, -k, M\rangle$
σ_{xy}	θ	$\pi + \chi$	ϕ	$(-1)^k J, k, M\rangle$
σ_{yz}	$\pi - \theta$	$-\chi$	$\pi + \phi$	$(-1)^J J, -k, M\rangle$

Notes. (a) Fonction d'onde après transformation.

s'écrire en fonction des angles d'Euler [227, 226] :

$$|J, k, M\rangle = \Theta_{kJM}(\theta) e^{ik\chi} e^{iM\phi} \quad (\text{I.31})$$

où $\Theta_{kJM}(\theta)$ est une fonction qui peut s'exprimer à partir d'un polynôme de Legendre associé $(P_J^M(\cos \theta))$ [227]. En utilisant les opérateurs d'échelle (voir eq. I.10), on peut écrire $|J, k, M\rangle$ en fonction de $|J, 0, M\rangle$ et on a donc $\Theta_{kJM}(\theta) \propto \Theta_{0JM}(\theta)$. Avec $k = 0$, $\Theta_{0JM}(\theta)$ est directement proportionnelle au polynôme de Legendre associé $P_J^M(\cos \theta)$. On donne dans la table I.12 les premiers ordres de ce polynôme. A l'instar des polynômes d'Hermite pour la vibration, les polynômes de Legendre contiendront uniquement des puissances impaires de $\cos \theta$ si $J + M$ est impair et des puissances paires si $J + M$ est pair.

Pour déterminer la symétrie de la fonction d'onde rotationnelle, il faut donc s'intéresser aux modifications des angles d'Euler par les opérations de symétrie du groupe C_{2v} . On donne, dans la table I.13, les transformations des angles d'Euler par rotation autour des axes du repère (O_{CM}, x, y, z) lié à la molécule ainsi que par symétrie par rapport aux trois plans définis par ces axes [226]. On donne également l'effet de ces transformations sur la fonction d'onde rotationnelle définie en (I.31). On remarque que les transformations ne font pas intervenir M .

Ces transformations sont définies dans le repère (O_{CM}, x, y, z) lié à la molécule alors que les opérations du groupe C_{2v} définies dans le référentiel (O_{CM}, a, b, c) (voir table I.10). Pour pouvoir appliquer les opérations de C_{2v} et obtenir la symétrie de chaque fonction d'onde rotationnelle, il faut effectuer les associations des axes définissant les six représentations (voir table I.3). On donne dans la table I.14 les transformations des fonctions d'onde par les opérations de symétrie du groupe C_{2v} pour les six représentations. Si on applique ces transformations aux fonctions d'onde du rotateur asymétrique déterminées pour chaque représentation (voir table I.5), on peut

TABLE I.14 – Transformation des fonctions d’onde du rotateur symétrique $|J, k, M\rangle$ par les opérations de symétrie de C_{2v} pour les six représentations.

C ₂ ^v	I ^r	I ^l	II ^r	II ^l	III ^r	III ^l
<i>E</i>	$ J, k\rangle$	$ J, k\rangle$	$ J, k\rangle$	$ J, k\rangle$	$ J, k\rangle$	$ J, k\rangle$
σ_{ab}	$(-1)^{J+k} J, -k\rangle$	$(-1)^J J, -k\rangle$	$(-1)^J J, -k\rangle$	$(-1)^{J+k} J, -k\rangle$	$(-1)^k J, k\rangle$	$(-1)^k J, k\rangle$
σ_{bc}	$(-1)^k J, k\rangle$	$(-1)^k J, k\rangle$	$(-1)^{J+k} J, -k\rangle$	$(-1)^J J, -k\rangle$	$(-1)^J J, -k\rangle$	$(-1)^{J+k} J, -k\rangle$
C ₂ ^b	$(-1)^J J, -k\rangle$	$(-1)^{J+k} J, -k\rangle$	$(-1)^k J, k\rangle$	$(-1)^k J, k\rangle$	$(-1)^{J+k} J, -k\rangle$	$(-1)^J J, -k\rangle$

Notes. Comme il n’y a pas d’effet sur M , $|J, k, M\rangle$ est abrégé en $|J, k\rangle$.

TABLE I.15 – Symétries des fonctions d’onde rotationnelles de l’eau dans C_{2v} pour les six représentations jusqu’à $J = 2$.

$J_{K_a K_c}$	I ^r	I ^l	II ^r	II ^l	III ^r	III ^l
0 ₀₀	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁
1 ₀₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁
1 ₁₁	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂
1 ₁₀	B ₂	B ₂	B ₂	B ₂	B ₂	B ₂
2 ₀₂	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁
2 ₁₂	B ₂	B ₂	B ₂	B ₂	B ₂	B ₂
2 ₁₁	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂
2 ₂₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁
2 ₂₀	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁

déterminer la symétrie associée à chaque état $J_{K_a K_c}$. La table I.15 détaille les symétries des états rotationnels jusqu’à $J = 2$ dans les différentes représentations. On voit bien que quelle que soit la représentation, la symétrie de l’état ne change pas.

Afin de généraliser le résultat à tous les états rotationnels, on va considérer les fonctions d’onde dans la représentation II^r. Dans cette représentation, on voit que les états ayant la somme $K_a + K_c$ paire sont une somme d’état du rotateur symétrique ayant des valeurs de k paires et que la somme $K_a + K_c$ impaire correspond à une décomposition avec des valeurs de k impaires (voir table I.5). On peut alors rapidement réécrire les fonctions d’onde dans une base symétrisée. Cette base, correspondant à la base de Wang [391, 226], est définie à partir de la base standard du rotateur symétrique par :

$$\begin{aligned}
 |J, K, \gamma, M\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, k, M\rangle + (-1)^\gamma |J, -k, M\rangle) \\
 |J, 0, 0, 0\rangle &= |J, 0, 0\rangle \\
 K &= |k| \\
 \gamma &= 0, 1
 \end{aligned}
 \tag{I.32}$$

De manière générale, cette base permet de simplifier la diagonalisation de l’hamiltonien rotationnel en le transformant pour chaque J en une matrice diagonale par blocs notés E_+ , E_- , O_+ et O_- selon la parité de K et le signe de $(-1)^\gamma$. Chacun de ces blocs associé à une valeur de J contient alors des états de même symétrie [85]. Mathématiquement, le changement de base peut

TABLE I.16 – Symétrie des fonctions d’onde rotationnelles dans la base de Wang pour la représentation II' .

		C_{2v}	E	σ_{ab}	σ_{bc}	C_2^b	
		$ J, K, \gamma\rangle$	1	$(-1)^{J+\gamma}$	$(-1)^{J+K}$	$(-1)^K$	Γ
$J + \gamma$ pair	K pair (i.e. $K_a + K_c$)		1	1	1	1	A_1
$J + \gamma$ impair			1	-1	-1	1	A_2
$J + \gamma$ pair	K impair (i.e. $K_a + K_c$)		1	1	-1	-1	B_2
$J + \gamma$ impair			1	-1	1	-1	B_1

TABLE I.17 – Symétrie de la fonction d’onde de la molécule d’eau.

Électronique	Spin	Vibration	Rotation		Ψ_e	Ψ_I	Ψ_{vib}	Ψ_{rot}	Ψ
Fondamental	<i>para</i> ($I = 0$)	v_3 pair	$K_a + K_c$ pair	K_a pair	A_1	B_2	A_1	A_1	B_2
				K_a impair	A_1	B_2	A_1	A_2	B_1
		v_3 impair	$K_a + K_c$ impair	K_a pair	A_1	B_2	B_2	B_1	B_1
				K_a impair	A_1	B_2	B_2	B_2	B_2
	<i>ortho</i> ($I = 1$)	v_3 pair	$K_a + K_c$ impair	K_a pair	A_1	A_1	A_1	B_1	B_1
				K_a impair	A_1	A_1	A_1	B_2	B_2
		v_3 impair	$K_a + K_c$ pair	K_a pair	A_1	A_1	B_2	A_1	B_2
				K_a impair	A_1	A_1	B_2	A_2	B_1

aussi s’effectuer en appliquant la matrice orthogonale de passage de Wang (U_J) directement à l’hamiltonien, $H_{\text{Wang}} = U_J H_r U_J$ [226].

En écrivant, dans la table I.16, les transformations par les opérations de C_{2v} pour les fonctions d’onde dans la base de Wang (I.32), on peut conclure que les états ayant une somme $K_a + K_c$ paire ont une symétrie de type A et ceux ayant $K_a + K_c$ impaire sont de symétrie de type B . La parité de $J + \gamma$ permet de discriminer A_1 de A_2 et B_1 de B_2 . On remarquera, à partir de la table I.15, que connaissant le type de symétrie A ou B , la symétrie peut être obtenue à partir de la parité de K_a (ou K_c puisqu’elles sont reliées par la parité de $K_a + K_c$). Ainsi si on a la somme $K_a + K_c$ paire et K_a pair, la symétrie de l’état rotationnel sera A_1 et si K_a est impair elle sera A_2 . Si la somme $K_a + K_c$ est impaire et K_a est pair, la symétrie sera B_1 et si K_a est impair elle sera B_2 [281]. On retiendra que la fonction d’onde est symétrique pour les états avec une somme $K_a + K_c$ paire et antisymétrique pour $K_a + K_c$ impaire lors de la permutation (12) des noyaux d’hydrogène.

I.3.3.g Diagramme rovibrationnel

La table I.17 résume les propriétés de symétrie de chacune des parties de la fonction d’onde totale. En multipliant judicieusement les représentations des fonctions d’onde de spin avec celles des fonctions d’onde rovibrationnelles, il est toujours possible d’obtenir une fonction d’onde totale de symétrie B_1 ou B_2 , et tous les états rovibrationnels sont donc permis. En revanche, les états *ortho* et *para* ont des états rotationnels distincts. On retiendra que dans l’état électronique fondamental, si v_3 est pair, les états *para* correspondent à $K_a + K_c$ pair et les états *ortho* à $K_a + K_c$ impair. Cette règle est inversée pour v_3 impair et dans tout état électronique antisymétrique⁽⁹⁾.

(9). Si l’état électronique est antisymétrique, la règle sur la parité de v_3 est inversée.

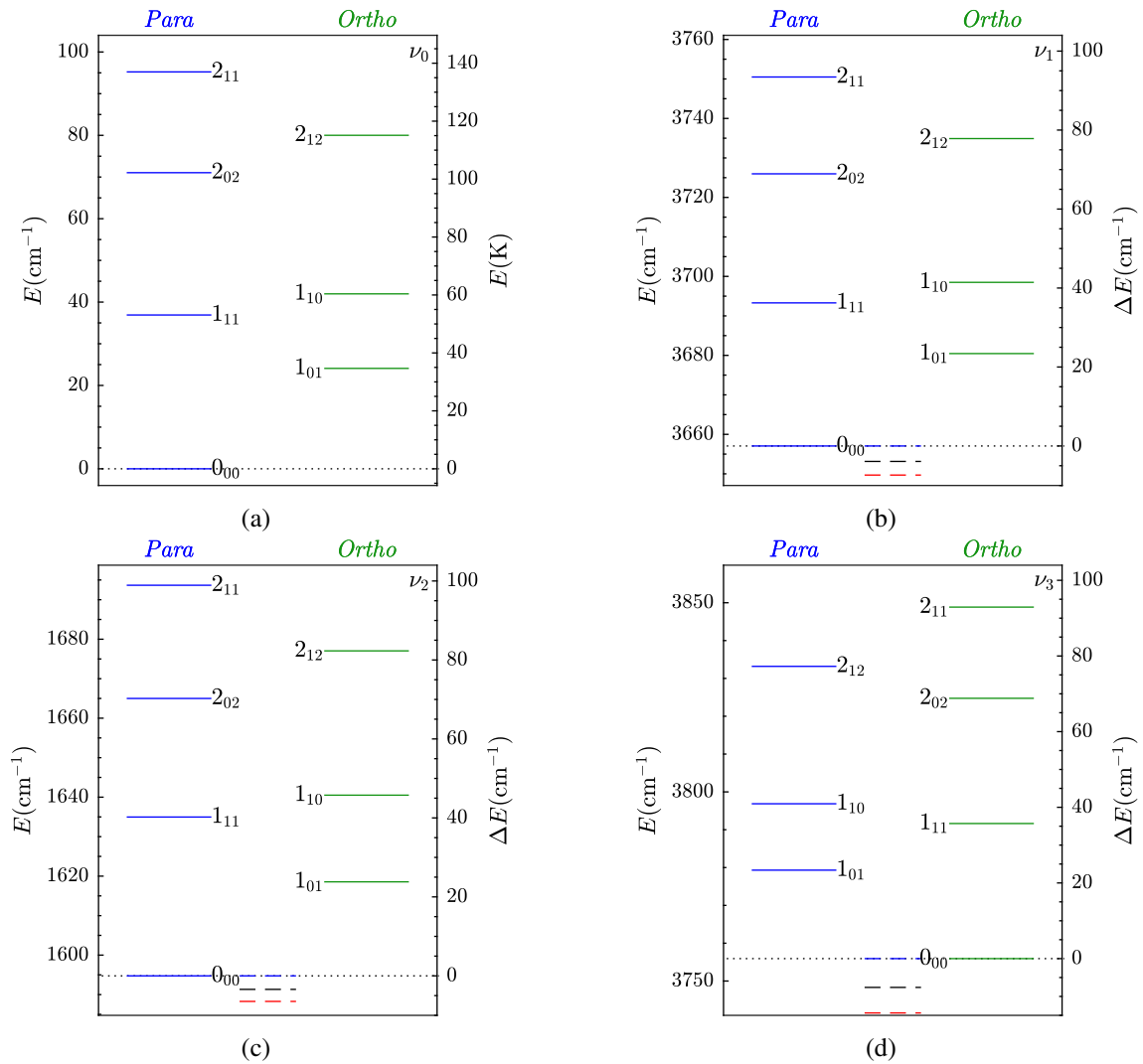


Fig. I.7 Diagrammes rotationnels de H₂¹⁶O dans les différents modes de vibration : (a) ν_0 , (b) ν_1 , (c) ν_2 , et (d) ν_3 . La rotation pure est obtenue à partir des constantes rotationnelles de la configuration d'équilibre (table I.2) et les autres modes propres de vibration à partir des constantes rotationnelles effectives (table I.7). Les fréquences propres de vibration de H₂¹⁶O, H₂¹⁷O et H₂¹⁸O sont indiquées en tirets bleus, noirs et rouges. Pour la rotation pure (a), la correspondance avec les énergies exprimées en Kelvin est donnée sur l'axe de droite⁽¹⁰⁾. Pour les modes vibrationnels excités, l'axe de droite indique l'écart en énergie depuis la fréquence propre de la vibration.

On représente sur la figure I.7a, la répartition des niveaux *ortho* et *para* dans le mode de vibration fondamental ν_0 , correspondant à la rotation pure. On constate ainsi que le niveau rotationnel de plus basse énergie correspond à un isomère de spin nucléaire *para* et que le premier niveau *ortho* se trouve environ 24 cm^{-1} au-dessus du premier niveau *para*. Dans la suite, on appellera usuellement états fondamentaux les états rotationnels *para* et *ortho* de plus basse énergie, à savoir 0_{00} et 1_{01} , et états "chauds" ou excités les états de plus haute énergie, notamment 1_{11} et 1_{10} .

(10). $1 \text{ cm}^{-1} = 1.4388 \text{ K}$

Les diagrammes d'énergie rotationnelle de H_2^{16}O dans les différents modes propres de vibration sont représentés dans la figure I.7. D'un mode de vibration à l'autre, l'énergie des états rotationnels par rapport à la fréquence propre de vibration est décalée de quelques nombres d'onde et en particulier dans le mode de déformation angulaire ν_2 . Ce résultat pouvait être intuitif à partir des constantes rotationnelles effectives pour chaque mode de vibration, données dans la table I.7, qui présentaient déjà un écart plus important pour le mode de vibration ν_2 . La différence majeure entre les diagrammes rotationnels dans chaque mode de vibration est l'inversion des états rotationnels correspondant aux isomères de spin nucléaire *ortho* et *para* dans le mode d'élongation antisymétrique ν_3 (Fig. I.7d). Provoquée par les considérations de symétrie des fonctions d'onde (voir table I.17), cette inversion peut provoquer des effets intéressants. En effet dans la ν_3 , l'état de plus basse énergie devient ainsi un état *ortho* avec une fonction d'onde rotationnelle différente des autres états *ortho* fondamentaux. On verra au chapitre V que cette particularité peut être utilisée pour essayer de réaliser un enrichissement par pompage optique en mettant en compétition les processus de conversion de spin nucléaire dans la rotation pure ν_0 à ceux dans le mode de vibration ν_3 .

I.3.4 Rapport de populations d'isomères de spin nucléaire et température de spin

Pour décrire les processus physiques liés aux états de spin nucléaire de la molécule d'eau, il est important de quantifier les populations de chaque isomère. À l'équilibre thermodynamique, à la température T , la fraction de population de chaque état rotationnel peut être obtenue grâce à la formule de Maxwell-Boltzmann :

$$n_i(T) = \frac{g_i}{Z(T)} e^{-E_i/k_B T} \quad (\text{I.33})$$

où n_i est la fraction de population de l'état rotationnel i d'énergie E_i , $g_i = (2I_i + 1)(2J_i + 1)$ le produit des dégénérescences associées au spin et à la rotation, k_B la constante de Boltzmann, et $Z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}$ la fonction de partition.

On donne l'évolution des populations des quatre premiers états rotationnels avec la température dans la figure I.8. On voit bien que les fractions de population pour chaque niveau sont maximales à une température proche de leur énergie (en Kelvin). Ainsi les états "chauds" seront sensiblement peuplés à des températures plus élevées que les états fondamentaux. Si l'on reprend la comparaison entre les énergies obtenues expérimentalement [161] et celles calculées à partir de la configuration d'équilibre, on constate que les perturbations liées notamment à la distorsion centrifuge ont peu d'impact sur les populations des états rotationnels.

Dans notre étude, nous nous intéresserons à des systèmes avec des températures généralement basses (4 K à 100 K). On pourra supposer que seuls les niveaux rovibrationnels correspondant à la rotation pure seront naturellement peuplés. En effet pour que plus de 0.1 % des populations soient dans le premier niveau vibrationnel excité, c'est à dire le niveau 0_{00} dans le mode de vibration ν_2 , il faut que la température soit supérieure à 500 K.

Les isomères de spin nucléaire *ortho* et *para* ayant des états rovibrationnels qui leur sont propres, on peut déterminer le rapport des populations de chaque isomère. On définit le rapport *ortho-para* (OPR) comme le rapport de la somme des populations des états *ortho* sur la somme des populations des états *para* :

$$\text{OPR}(T) = \frac{\sum_o n_o(T)}{\sum_p n_p(T)} \quad (\text{I.34})$$

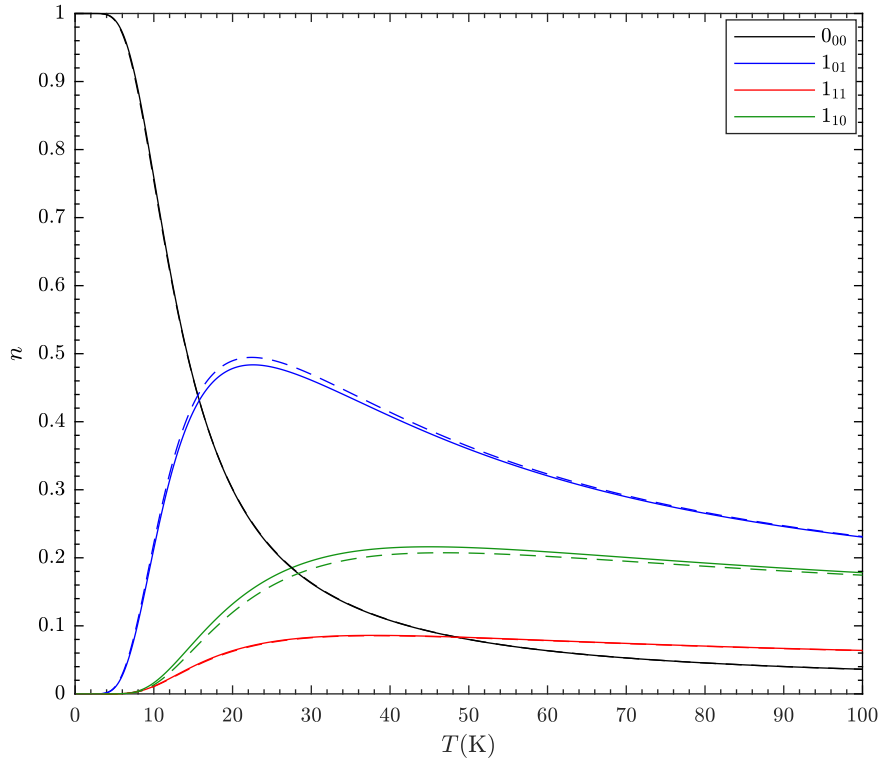


Fig. I.8 Fraction de population des quatre premiers états rotationnels de H₂¹⁶O en phase gazeuse en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique. Les courbes en trait continu correspondent aux populations pour les énergies déterminées à partir de la configuration d'équilibre et celles en tiret pour les énergies déterminées expérimentalement [161].

où o et p représentent l'ensemble des états *ortho* et *para*. À l'équilibre thermodynamique, l'OPR varie avec la température du milieu. En effet, en considérant l'équation de Maxwell-Boltzmann (eq. I.33), à haute température, le terme exponentiel tend vers 1. Dans cette limite, l'OPR est égal au rapport des sommes des dégénérescences de chaque état *ortho* et *para*. Comme les isomères *ortho* et *para* ont en moyenne le même nombre d'états $J_{K_a K_c}$ pour chaque J , l'OPR à haute température tend vers le rapport des dégénérescences de spin nucléaire. Pour l'eau, on rappelle que $g_p = 1$ et $g_o = 3$ et l'OPR tend vers 3 dans la limite haute température. À basse température, la figure I.8 indique que seul le niveau fondamental *para* (0_{00}) est peuplé et l'OPR est nul à 0 K. On donne dans la figure I.9 l'évolution de l'OPR en fonction de la température. La figure I.9 indique que l'erreur sur la valeur de l'OPR due aux diverses approximations effectuées pour obtenir les énergies des niveaux rotationnels à partir de la configuration d'équilibre et des hamiltoniens d'ordre 0 est très faible.

On voit que pour des températures inférieures à 50 K, si les populations sont à l'équilibre thermodynamique, l'OPR peut être utilisé pour déterminer la température du milieu. Une quantité souvent utilisée dans l'analyse des répartitions des populations d'isomères de spin nucléaire est la température de spin [272]. Cette température correspond à la température qu'il faudrait avoir à l'équilibre thermodynamique pour obtenir un OPR donné. Les flèches en rouge de la figure I.9 indiquent comment la température de spin est extrapolée depuis l'évolution théorique de l'OPR avec la température. On verra dans la suite, qu'il est possible d'obtenir des températures de spin

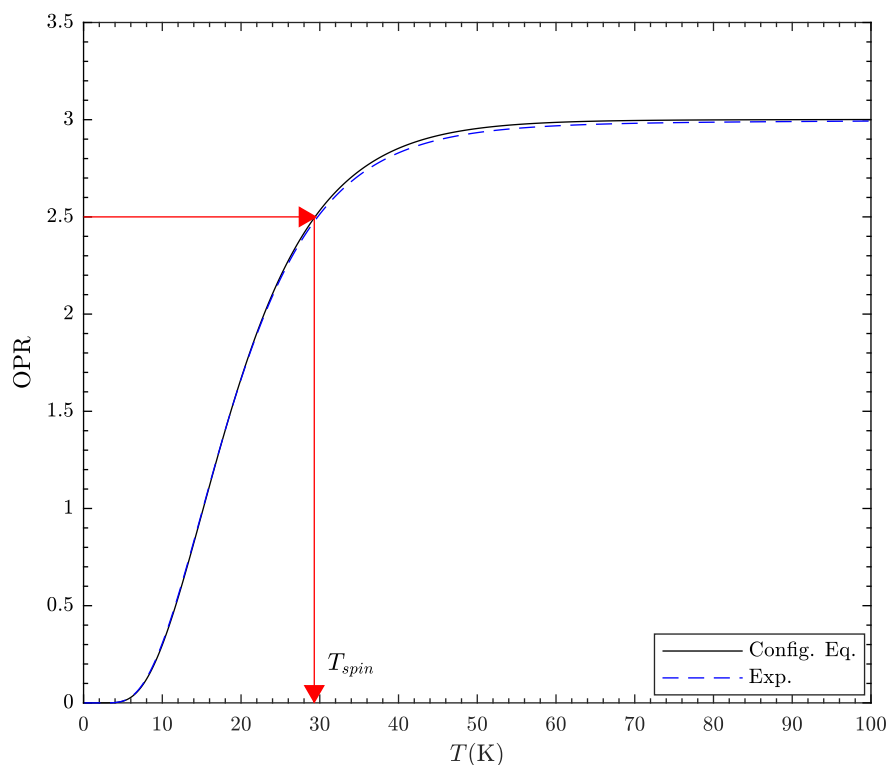


Fig. I.9 Rapport *ortho-para* de H_2^{16}O en phase gazeuse en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique. La courbe en trait continu correspond à l'OPR pour les énergies déterminées à partir de la configuration d'équilibre et en tiret celui pour les énergies déterminées expérimentalement [161]. Les flèches en rouge permettent de définir la température de *spin* associée à une valeur de l'OPR.

différentes de la température cinétique du milieu [132, 86, 79, 2, 371]. La mesure du rapport *ortho-para* permet ainsi de révéler des systèmes hors équilibre thermodynamique.

I.4 Isotopes de l'eau

Le formalisme adopté jusqu'ici pour décrire la structure rovibrationnelle de H_2^{16}O s'applique directement aux isotopes H_2^{17}O et H_2^{18}O en prenant en compte les constantes rotationnelles et fréquences de vibration associées à chaque isotope (voir les tables I.2, I.6 et I.7). Au niveau de la rotation, on a vu que les constantes rotationnelles sont définies à partir de la configuration d'équilibre. Comme les longueurs des liaisons et l'angle de la molécule sont les mêmes pour les trois isotopes [96], seule la masse du noyau d'oxygène a un impact sur les constantes rotationnelles. Ainsi, d'après les équations (I.3) et (I.4), plus la masse de l'atome d'oxygène est grande plus les constantes rotationnelles seront faibles. Cette observation ne s'applique pas à la constante rotationnelle B car elle traduit la rotation autour de l'axe b sur lequel se trouve l'atome d'oxygène, et est donc invariante d'un isotope à l'autre. Le paramètre de Ray associé à chaque isotope indique que la molécule est plus asymétrique quand la masse de l'isotope d'oxygène augmente. Cependant les variations des constantes rotationnelles sont faibles (table I.2), ce qui se traduit par

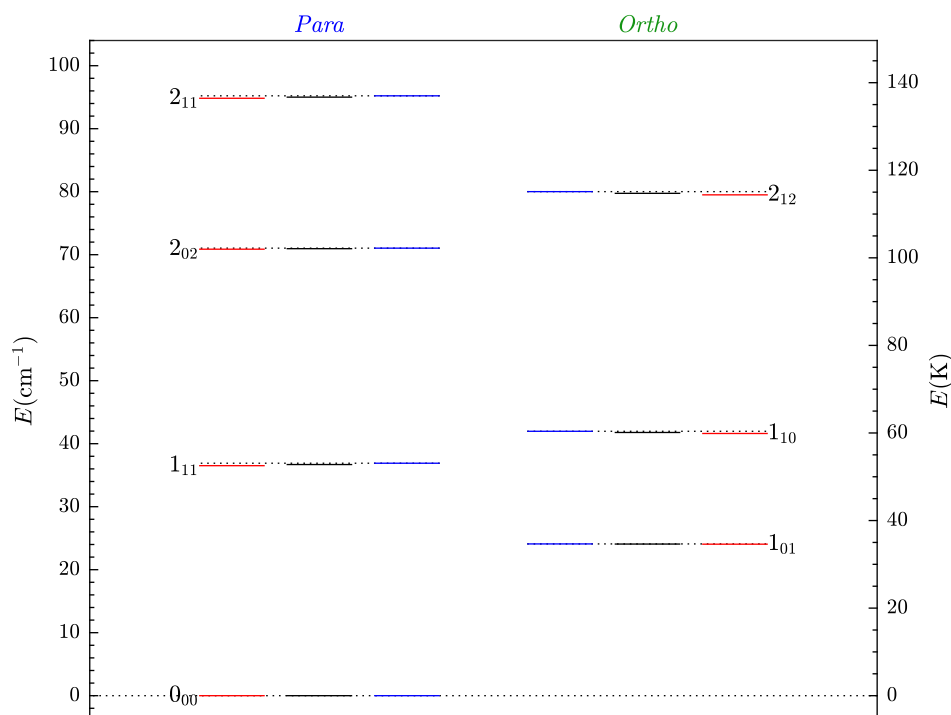


Fig. I.10 Diagramme rotationnel de l'eau en phase gazeuse pour H₂¹⁶O (bleu), H₂¹⁷O (noir) et H₂¹⁸O (rouge). Les constantes rotationnelles obtenues à partir de la configuration d'équilibre ont été utilisées. L'axe de droite donne l'équivalence des énergies en Kelvin.

des énergies rotationnelles très légèrement abaissées comme on peut le voir dans la table I.4 et représenté dans la figure I.10. Les écarts entre les niveaux d'énergie de H₂¹⁶O et H₂¹⁸O augmentent lorsque J augmente mais restent inférieures à 1 % jusqu'à $J = 2$. Les constantes rotationnelles effectives dans chaque mode propre de vibration donnent les mêmes types de variations d'un isotope à l'autre.

Le fait que les constantes rotationnelles soient proches d'un isotope à l'autre a pour conséquence que les états physique liés à la rotation seront semblables. Par exemple, les décompositions des états propres de rotation dans la base du rotateur asymétrique sont peu sensibles au changement d'isotope. On observe un écart de moins de 3 % des coefficients entre H₂¹⁶O et H₂¹⁸O pour $J = 2$. Par ailleurs l'évolution des populations de chaque état rotationnel avec la température et par conséquent l'OPR auront sensiblement les mêmes variations. On notera que l'OPR est légèrement plus grand quand la masse de l'isotope augmente, quelle que soit la température.

Un réel décalage entre les états de chaque isotope apparaît néanmoins dans les modes de vibration excités et résulte de la fréquence du mode propre de vibration associée à chaque isotope (table I.6). Ainsi les isotopes les plus lourds auront des états d'énergie quelques nombres d'onde plus bas ($\sim 5 \text{ cm}^{-1} - 10 \text{ cm}^{-1}$) dans les modes de vibration excités. On verra en table I.19 que le décalage vibrationnel est l'effet isotopique le plus marquant sur la spectroscopie rovibrationnelle de l'eau.

I.5 Spectroscopie rovibrationnelle infrarouge en phase gazeuse

Comme on le verra dans le chapitre II, la mesure de l'OPR de l'eau dans divers environnements du milieu interstellaire a soulevé de nombreuses questions sur l'interprétation des températures de spin hors équilibre thermodynamique [273, 199, 44, 86]. Pour obtenir l'OPR d'un système, que ce soit par observations astrophysiques ou en laboratoire, il faut pouvoir sonder les états d'énergie *ortho* et *para* de la molécule d'eau.

On a montré que les isomères de spin nucléaire possèdent des états rotationnels qui leur sont propres. Ainsi la spectroscopie rovibrationnelle est un bon moyen de déterminer les populations de chaque isomère et d'en déduire l'OPR de l'eau. Compte tenu des énergies des niveaux, ces transitions sont dans le domaine infrarouge⁽¹¹⁾ du rayonnement électromagnétique ($10\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ ou $2.5\text{ }\mu\text{m} - 1000\text{ }\mu\text{m}$).

I.5.1 Intensité des transitions rovibrationnelles

Le terme "intensité" en physique fait référence à plusieurs quantités distinctes. Ici on souhaite introduire deux grandeurs, l'intensité d'une transition mesurée à partir d'un spectre d'absorption et l'intensité d'une transition mesurée à partir d'un spectre d'émission.

La description des intensités des transitions rovibrationnelles peut se faire par plusieurs approches [55, 226, 403, 347]. Ici on va suivre la méthode utilisée par la base de données HITRAN [347]. Afin de déterminer les intensités des transitions rovibrationnelles, on regarde les processus liés à l'absorption et l'émission d'un photon par la molécule, comme représentés sur la figure I.11. Dans le cas d'une molécule d'eau soumise à un champ électromagnétique de densité spectrale $\rho(\sigma)$, le nombre de photons absorbés par unité de temps entre un état i de population n_i et un état f de population n_f séparés en énergie par σ_{if} est $n_i B_{if} \rho(\sigma_{if})$. Par ailleurs, la molécule peut émettre des photons par émission spontanée ou stimulée. Le nombre de photons émis spontanément à la fréquence σ_{if} est $n_f A_{fi}$ et $n_f B_{fi} \rho(\sigma_{if})$ par émission stimulée. A_{if} , B_{if} et B_{fi} sont respectivement les coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée, l'absorption et l'émission stimulée. Ces coefficients sont liés par les relations :

$$\begin{aligned} A_{fi} &= 8\pi h \sigma_{if}^3 B_{fi} \\ B_{if} &= \frac{g_f}{g_i} B_{fi} \end{aligned} \quad (\text{I.35})$$

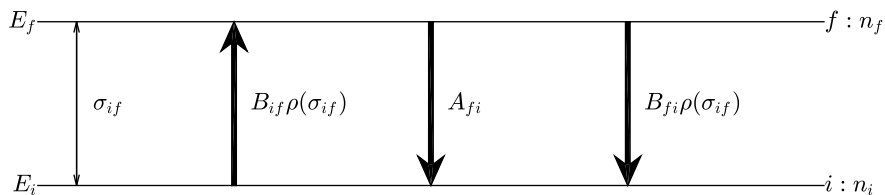


Fig. I.11 Probabilités d'effectuer une transition entre deux états i et f séparés de $\sigma_{if} = E_f - E_i$ par absorption, émission spontanée et émission stimulée.

(11). de l'infrarouge moyen à l'infrarouge lointain.

I.5.1.a Absorption

Le nombre de photons N_{ph} de $\rho(\sigma_{if})$ absorbés par unité de volume et de temps entre les niveaux i et f est la différence de ceux absorbés et ceux émis par émission stimulée. En considérant l'énergie d'un photon, on peut alors montrer que la variation d'énergie du rayonnement est proportionnelle à [306, 347] :

$$S^N(T) = \frac{h\sigma_{if}}{c}(n_i(T)B_{if} - n_f(T)B_{fi}) \quad (\text{I.36})$$

S^N est l'intensité spectrale de la transition par molécule et par unité de longueur exprimée en $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule cm}^{-2})$. En utilisant les relations entre les coefficients d'Einstein (eq. I.35) et la distribution de Maxwell-Boltzmann (eq. I.33), on peut écrire l'intensité spectrale sous la forme :

$$S^N(T) = \frac{g_f A_{fi}}{8\pi c \sigma_{if}^2 Z(T)} e^{-E_i/k_B T} (1 - e^{-\sigma_{if}/k_B T}) \quad (\text{I.37})$$

Cette grandeur peut être reliée au coefficient d'absorption spectrale κ défini par la loi de Beer-Lambert pour la variation de l'intensité lumineuse I_ν sur un parcours optique l [347] :

$$\begin{aligned} dI_\nu(\sigma, T) &= -\kappa(\sigma, T)I_\nu(\sigma) dl \\ I_\nu(\sigma, T, l) &= I_\nu^0(\sigma) e^{-\kappa(\sigma, T)l} \\ \kappa(\sigma, T) &= \mathcal{N} S^N(T) \phi(\sigma, T) \\ 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\sigma - \sigma_0) d\sigma \end{aligned} \quad (\text{I.38})$$

où \mathcal{N} est le nombre de molécule par unité de volume et $\phi(\sigma)$ le profil de raie normalisé provenant du fait que les transitions rovibrationnelles ont une largeur énergétique non nulle (largeur naturelle, élargissement collisionnel homogène, élargissement Doppler). En pratique, on s'intéresse à l'absorbance du milieu défini par le logarithme en base 10 du rapport de l'intensité incidente sur l'intensité transmise.

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(\sigma, T, l) &= -\log\left(\frac{I_\nu(\sigma, T, l)}{I_\nu^0(\sigma)}\right) \\ &= \frac{1}{\ln(10)} \mathcal{N} l S^N(T) \phi(\sigma) \end{aligned} \quad (\text{I.39})$$

On définit alors la surface de la raie d'absorption I , que l'on appellera couramment intensité de la transition par la suite, par :

$$\begin{aligned} I(T, l) &= \int_{\Delta\sigma} \mathcal{A}(\sigma, T) d\sigma \\ &= \mathcal{N} l F_{if} n_i(T) (1 - e^{-\sigma_{if}/k_B T}) \end{aligned} \quad (\text{I.40})$$

où l'intégration est effectuée sur toute la plage spectrale $\Delta\sigma$ comportant la transition. F_{if} est la force de raie entre les niveaux i et f et est indépendante de la température. On peut déduire son expression à partir des équations (I.40), (I.39), (I.37) et (I.33) :

$$F_{if} = \frac{A_{fi}}{8\pi \ln(10) c \sigma_{if}^2} \frac{g_f}{g_i} \quad (\text{I.41})$$

Le terme exponentiel dans l'équation (I.40) traduit la population du niveau d'arrivée. Ce terme est généralement négligeable étant donné l'écart en énergie entre les modes de vibration. Néanmoins dans le mode de vibration fondamental ν_0 , les niveaux rotationnels sont suffisamment proches pour que le niveau f soit peuplé et l'intensité de la transition n'est alors plus seulement proportionnelle aux populations de l'état de départ i .

Dans le cas d'un milieu de longueur d'absorption l connue, la mesure de l'intensité des raies d'absorption permet donc de déterminer le nombre de molécules $N_i = \mathcal{N}n_i$ responsable de l'absorption. En revanche dans des milieux non contrôlés, par exemple en astrophysique ou pour l'étude de l'atmosphère, la longueur du parcours optique étant souvent mal contrainte, on cherchera à obtenir la densité colonne associée à la transition, c'est à dire le nombre de molécules par unité de surface dans la ligne de visée. Elle est définie par :

$$N_i = \mathcal{N}n_i l \quad (\text{I.42})$$

I.5.1.b Émission spontanée

Le processus d'émission spontanée donne lieu à des transitions apparaissant en émission dans toutes les directions de l'espace (angle solide de 4π sr). Ainsi si on considère le nombre de photons émis par émission spontanée par unité d'angle solide, alors l'intensité lumineuse s'écrit [89] :

$$j_\nu(T) = \frac{h\sigma_{if}}{4\pi c} A_{fi} n_f(T) \phi(\sigma) \quad (\text{I.43})$$

Ces transitions ne dépendent que des populations des niveaux excités et sont donc observées plus facilement dans des milieux "chauds" ou hors équilibre thermodynamique. Elles sont par exemple observées dans le milieu interstellaire, dans des régions qui sont soumises à de forts champs UV comme on le verra au chapitre II.

Un système réel comprend à la fois les processus d'absorption et d'émission. L'analyse d'un tel système demande donc de résoudre l'équation du transfert radiatif au travers du milieu [89] :

$$\frac{dI_\nu}{dl} = -\kappa I_\nu + j_\nu \quad (\text{I.44})$$

Modéliser le transfert radiatif d'un système est ainsi très utile pour l'analyse des données atmosphériques ou astrophysiques en permettant de déduire les populations des niveaux rovibrationnels à partir des spectres mesurés. Pour des systèmes hors équilibre thermodynamique, les modèles de transfert radiatif se complexifient en cherchant l'équilibre statistique des populations en prenant par exemple en compte des processus d'excitation collisionnelle et le bilan thermique et chimique.

I.5.2 Règles de sélection

Les expressions des intensités des raies en absorption et émission (eq. I.40 et I.43) font intervenir les populations des niveaux sondées et le coefficient d'Einstein relatif à l'émission spontanée. Pour observer une transition, il faut donc que ces quantités soient non nulles. Si les populations limitent les transitions observables compte tenu de la température, le coefficient d'Einstein fait apparaître des règles de sélection strictes sur les transitions possibles. Le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée peut être calculé à partir du moment dipolaire électrique \vec{d} de la

molécule [403] :

$$A_{fi} = \frac{64\pi^4 \sigma_{if}^3}{3hc^3} |\langle f | \vec{d} | i \rangle|^2 \quad (\text{I.45})$$

Pour qu'une transition soit active en infrarouge, il faut qu'il y ait une variation du moment dipolaire électrique entre l'état de départ et l'état d'arrivée. Les composantes d_α du moment dipolaire électrique s'écrivent de la manière suivante [55] :

$$d_\alpha = \sum_j e_j N_\alpha^j \quad (\text{I.46})$$

où e_j est la charge de la particule N_j (noyau et électron) et N_α^j sa coordonnée sur l'axe α . Une transition sera donc permise si au moins une des composantes du moment dipolaire sur un des axes α du repère ($O_{\text{CM}}, \xi, \eta, \zeta$) est non nulle.

Afin de déterminer les règles de sélection qui vont autoriser la transition d'un état i à un état f , on peut examiner la symétrie du terme dipolaire $|\langle \psi_{\text{rovib}}^f | d_\alpha | \psi_{\text{rovib}}^i \rangle|^2$. Ce terme est non nul si la symétrie du produit des fonctions d'onde rovibrationnelles $|\psi_{\text{rovib}}^i\rangle$ et $|\psi_{\text{rovib}}^f\rangle$ contient celle de d_α [55]. A partir de l'équation (I.46), on voit que d_α est invariant par permutation de particules identiques, comme (12) dans le cas de l'eau, et qu'une inversion E^* du système d'axe change le signe de d_α . D'après la table des caractères de $C_{2v}(M)$ (voir table I.10), les composantes d_α du moment dipolaire électrique sont de symétrie A_2 quelque soit α [133, 55]. En considérant la table I.11 qui donne la table de multiplication des représentations, on en déduit que les seuls produits de représentations menant à une symétrie A_2 sont :

$$\begin{aligned} A_1 \otimes A_2 \\ B_1 \otimes B_2 \end{aligned} \quad (\text{I.47})$$

On a vu que les fonctions d'onde rovibrationnelles correspondant à l'isomère de spin nucléaire *para* sont de symétrie A_1 ou A_2 et celles correspondant à l'isomère *ortho* sont de symétrie B_1 ou B_2 (table I.17). On en déduit donc une règle fondamentale pour l'étude des répartitions des isomères de spin nucléaire : une transition dipolaire électrique ne peut pas coupler un état *ortho* et *para*. On a donc comme règle de sélection :

$$\Delta I = 0 \quad (\text{I.48})$$

Ainsi pour une molécule isolée, en l'absence de couplage magnétique, les isomères de spin nucléaire *ortho* et *para* peuvent être traités comme deux molécules distinctes.

Toujours en utilisant des considérations de symétrie, on peut montrer qu'il existe une autre règle de sélection portant sur le moment angulaire total F défini par $F = I + J$. Cette règle de sélection, impose que $\Delta F = 0, \pm 1$ [55]. Ceci est en accord avec la conservation du moment cinétique total, compte tenu du fait que les photons ont un moment cinétique de spin égal à 1. Comme on vient de voir que $\Delta I = 0$, on a :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{I.49})$$

En ce qui concerne la vibration, le moment dipolaire électrique peut s'écrire comme une somme de termes dépendant des coordonnées normales Q_r [55]. Ainsi la symétrie de \vec{d} sera donc égale à celle de Q_r . En utilisant les mêmes propriétés de symétrie que pour la rotation, une transition entre deux états est permise si le produit des symétries des fonctions est égal à la symétrie

TABLE I.18 – Règles de sélection des transitions dipolaires électriques entre les états rovibrationnels i et f de l'eau dans l'état électronique fondamental.

$J_i - J_f$	$\Psi_{\text{rovib}}^i \leftrightarrow \Psi_{\text{rovib}}^f$	$v_3^i \leftrightarrow v_3^f$	$K_a^i K_f^i \leftrightarrow K_a^f K_c^f$
$\Delta J = 0, \pm 1$	$A_1 \leftrightarrow A_2 :$	$e \leftrightarrow e$	$ee \leftrightarrow oo$
		$o \leftrightarrow o$	$oe \leftrightarrow eo$
		$e \leftrightarrow o$	$ee \leftrightarrow eo$
		$o \leftrightarrow e$	$oe \leftrightarrow oo$
	$B_1 \leftrightarrow B_2 :$	$e \leftrightarrow e$	$eo \leftrightarrow oe$
		$o \leftrightarrow o$	$oo \leftrightarrow ee$
		$e \leftrightarrow o$	$eo \leftrightarrow ee$
		$o \leftrightarrow e$	$oo \leftrightarrow oe$

Notes. e (even) correspond à un nombre pair et o (odd) à un nombre impair.

de \vec{d} . Comme Q_1 est de symétrie A_1 et que le produit des fonctions d'onde rovibrationnelle est de symétrie $B_2^{2v_3} = A_1$, il y a toujours au moins une composante du moment dipolaire qui est non nulle quelque soit les variations de v_r . Il n'y a donc pas de règle de sélection sur la vibration.

En utilisant les équations (I.47) et (I.49) et la table I.17, on peut résumer les règles de sélection menant à des transitions dipolaires électriques non nulles entre deux états rovibrationnels dans la table I.18. On remarquera que si v_3 ne change pas de parité, les transitions possibles verront la parité de K_a changer entre l'état initial et l'état final. Inversement, si v_3 change de parité, la transition couple des états ayant des parités de K_c différentes.

I.5.3 Températures

Les équations (I.40) et (I.43) indiquent que les intensités des transitions dépendent fortement de la température. À l'équilibre thermodynamique, cette température correspond à la température cinétique du milieu, c'est à dire à l'agitation des particules en l'absence de fort champ de rayonnement. On a vu dans la section I.3.4, que pour un système hors équilibre en termes de populations d'isomères de spin nucléaire on pouvait définir une température de spin qui correspondrait à la température cinétique à l'équilibre thermodynamique reproduisant cette répartition de populations. Par ailleurs, si au sein de chaque isomère de spin nucléaire les fractions de populations de chaque niveau rotationnel suivent la loi de Maxwell-Boltzmann (eq. I.33) à la température T_{rot} , qu'on appellera température rotationnelle, on peut aisément simuler le spectre d'absorption pour un système avec une température de spin différente de la température rotationnelle. Pour cela on considère un système à l'équilibre thermodynamique à T_{rot} . Pour passer d'un système avec un OPR à la température rotationnelle, à un système avec un OPR à la température de spin, il faut multiplier les fractions de population de chaque isomère par des coefficients (α, β) en conservant la somme des fractions de populations égales à 1. Ceci se traduit par :

$$\begin{cases} n_o^s = \alpha n_o \\ n_p^s = \beta n_p \\ 1 = n_o^s + n_p^s \end{cases} \implies \begin{cases} \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\text{OPR}(T_{spin})}{\text{OPR}(T_{rot})} \\ 1 = \alpha n_o + \beta n_p \end{cases} \quad (\text{I.50})$$

où $n_{o,p}^s$ sont les sommes des fractions de population *ortho* et *para* à la température rotationnelle T_{rot} avec un OPR correspondant à T_{spin} , $n_{o,p}$ les sommes des fractions de population *ortho* et *para*

à une température de spin égale à la température rotationnelle T_{rot} . Les fractions de population hors équilibre de spin *ortho* et *para* s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} n_o^s(T_{rot}, T_{spin}) &= \frac{\text{OPR}(T_{spin})}{\text{OPR}(T_{spin})n_o + \text{OPR}(T_{rot})n_p} n_o \\ n_p^s(T_{rot}, T_{spin}) &= \frac{\text{OPR}(T_{rot})}{\text{OPR}(T_{spin})n_o + \text{OPR}(T_{rot})n_p} n_p \end{aligned} \quad (\text{I.51})$$

À l'instar de la température de spin que l'on peut déterminer à partir des spectres d'absorption en sommant les populations déduites des transitions *ortho* et *para* en appliquant l'équation I.40, on peut déterminer la température rotationnelle de la molécule en comparant les intensités de plusieurs transitions. En effet, en utilisant l'équation I.40 pour des transitions ($i \rightarrow j$ et $p \rightarrow q$) dont l'état d'arrivée n'est pas peuplé, on peut écrire :

$$\ln\left(\frac{I_{i \rightarrow j}}{I_{p \rightarrow q}}\right) = \ln\left(\frac{F_{ij}g_i}{F_{pq}g_p}\right) - \frac{\Delta E}{k_B T_{rot}} \quad (\text{I.52})$$

En calculant cette grandeur pour différentes transitions $i \rightarrow j$ et $p \rightarrow q$ sondant des niveaux de départ différents, et en la traçant en fonction de l'écart en énergie ($\Delta E = E_i - E_p$) entre les deux niveaux de départ, si le système est à l'équilibre rotationnel, on obtient une droite dont la pente est proportionnelle à l'inverse de la température rotationnelle. Ce type de diagramme est appelé diagramme de rotation. Si les transitions sondent toutes le même isomère de spin nucléaire, on peut déterminer une température rotationnelle correspondant à cet isomère de spin nucléaire.

Un cas particulier de la température rotationnelle est celui où le système n'est pas rotationnellement à l'équilibre thermodynamique. À partir de l'équation I.52, on définit alors une température d'excitation permettant de retrouver le rapport d'intensité entre deux transitions. De manière plus générale la température d'excitation est la température permettant de retrouver le rapport de population entre deux états u et l [89] :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} e^{-\Delta E/k_B T_{Ex}} \quad (\text{I.53})$$

où n_u est la population de l'état de plus haute énergie séparé de n_l par ΔE . Cette température n'a pas de signification physique et est différente d'un couple d'état à l'autre si le système est hors équilibre. Cette quantité peut néanmoins être utile pour déterminer les conditions d'excitation d'une molécule.

1.5.4 Spectres en phase gazeuse

Le spectre d'absorption de l'eau en phase gazeuse, mesuré avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (voir section III.2.1.c) dans une cuve de 9 cm de parcours optique avec une pression en eau de 0.7 Torr⁽¹²⁾ à l'équilibre thermodynamique à température ambiante (~ 295 K), est représenté sur la figure I.12. On distingue bien les transitions vers le mode de vibration autour de 1600 cm^{-1} correspondant au mode de déformation angulaire et celles vers les deux modes d'élongation autour de 3700 cm^{-1} qui se recouvrent. On peut se rendre compte de la complexité des spectres d'absorption de l'eau en phase gazeuse à haute température.

(12). 1 bar = 760 Torr

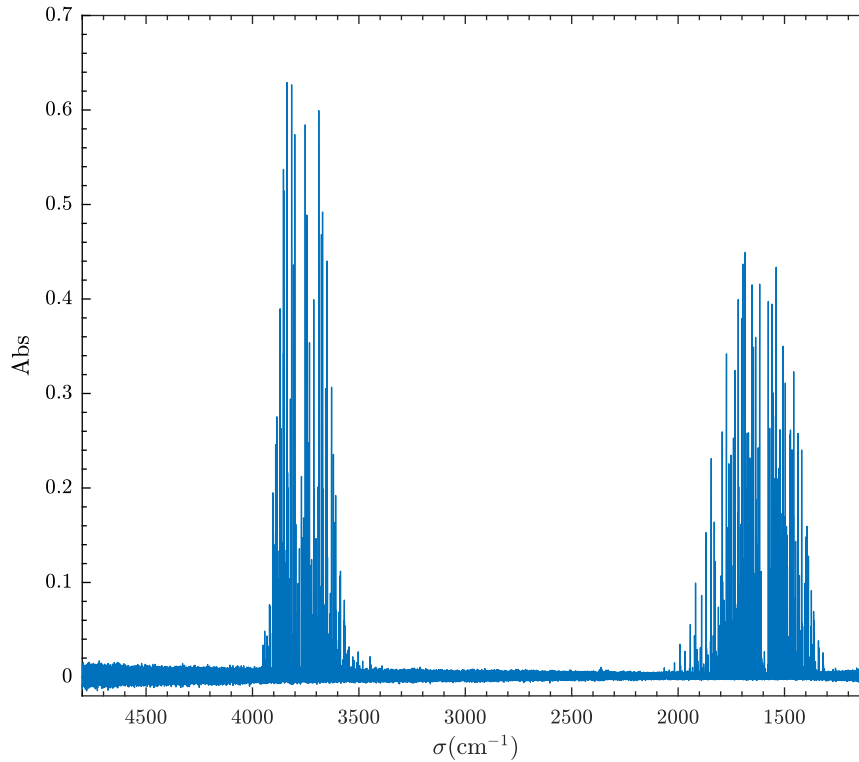


Fig. I.12 Spectre d'absorption infrarouge de 0.7 Torr de H_2^{16}O en phase gazeuse à $T = 295$ K mesuré au LERMA dans une cuve de longueur 0.9 cm à une résolution de 0.01 cm^{-1} avec le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier décrits en section III.2.1.c.

Grâce aux descriptions des intensités des transitions, des règles de sélection et des températures de spin et de rotation, on peut simuler les spectres d'absorption infrarouge de la molécule d'eau dans différentes conditions. Dans cette étude, on va principalement considérer des systèmes "froids" avec une température cinétique inférieure à 30 K. On donne dans la table I.19 la liste non exhaustive des transitions susceptibles d'être observées dans cette gamme de température (on se limite aux transitions représentant environ plus de 10 % de l'intensité maximale des transitions de la bande de vibration considérée). La notation $|v_1, v_2, v_3, J_{K_a K_c}\rangle \rightarrow |v'_1, v'_2, v'_3, J'_{K'_a K'_c}\rangle$ désigne une transition entre un état rovibrationnel de départ $|v_1, v_2, v_3, J_{K_a K_c}\rangle$ et un état d'arrivée $|v'_1, v'_2, v'_3, J'_{K'_a K'_c}\rangle$. Comme la plupart des transitions que l'on considèrera par la suite ont pour niveaux de départ les états rotationnels dans le mode de vibration fondamentale $|0, 0, 0\rangle$, on omettra les nombres quantiques associés à la vibration en précisant la bande de vibration ν_1 , ν_2 ou ν_3 correspondant au mode de vibration d'arrivée. Pour les transitions dans le mode de vibration fondamentale, seul le changement d'état rotationnel sera donné.

La table I.19 donne aussi les forces de raies calculées à partir des coefficients d'Einstein répertoriés dans la base de données HITRAN [161] en utilisant l'équation I.41. On remarque que dans la bande de vibration ν_1 les forces de raie sont plus faibles d'environ un ordre de grandeur, ce qui va donner des transitions moins intenses. Ces forces de raies sont très proches d'un isotope à l'autre avec une légère diminution lorsque la masse de l'isotope augmente qui est uniquement constatée pour les transitions vers le mode de vibration ν_1 .

Afin de donner un aperçu des spectres d'absorption que l'on verra dans la suite, la figure I.13

TABLE I.19 – Transitions observables à 30 K pour H₂¹⁶O, H₂¹⁷O et H₂¹⁸O en phase gazeuse.

Transitions	H ₂ ¹⁶ O			H ₂ ¹⁷ O			H ₂ ¹⁸ O		
	σ	σ_{exp}	F_{exp}	σ	σ_{exp}	F_{exp}	σ	σ_{exp}	F_{exp}
$ 0, 0, 0, J_{K_a K_c}\rangle \rightarrow 0, 0, 0, J'_{K'_a K'_c}\rangle$									
1 ₀₁ → 1 ₁₀	17.9	18.577	5.9×10^{-16}	17.7	18.413	5.7×10^{-16}	17.6	18.269	5.6×10^{-16}
1 ₁₁ → 2 ₀₂	34.1	32.954	5.1×10^{-16}	34.3	33.074	5.2×10^{-16}	34.4	33.179	5.1×10^{-16}
0 ₀₀ → 1 ₁₁	36.9	37.137	2.3×10^{-15}	36.7	36.931	2.3×10^{-15}	36.5	36.749	2.3×10^{-15}
1 ₀₁ → 2 ₁₂	55.9	55.702	1.7×10^{-15}	55.7	55.454	1.7×10^{-15}	55.5	55.234	1.7×10^{-15}
1 ₁₀ → 2 ₂₁	91.7	92.530	2.9×10^{-15}	91.1	91.958	2.8×10^{-15}	90.6	91.452	2.8×10^{-15}
1 ₁₁ → 2 ₂₀	98.0	99.027	2.6×10^{-15}	97.4	98.500	2.5×10^{-15}	97.0	98.034	2.5×10^{-15}
2 ₁₂ → 3 ₂₁	131.7	132.660	1.5×10^{-15}	131.2	132.208	1.5×10^{-15}	130.8	131.811	1.5×10^{-15}
$ 0, 0, 0, J_{K_a K_c}\rangle \rightarrow 1, 0, 0, J'_{K'_a K'_c}\rangle$									
1 ₁₁ → 0 ₀₀	3620.2	3619.916	6.7×10^{-18}	3616.4	3616.211	6.2×10^{-18}	3613.2	3612.937	5.9×10^{-18}
1 ₁₀ → 1 ₀₁	3638.5	3638.082	8.3×10^{-18}	3634.7	3634.337	7.9×10^{-18}	3631.4	3631.027	7.5×10^{-18}
1 ₀₁ → 1 ₁₀	3674.4	3674.697	7.3×10^{-18}	3670.3	3670.621	6.7×10^{-18}	3667.4	3667.019	6.4×10^{-18}
1 ₁₁ → 2 ₀₂	3689.1	3688.805	3.0×10^{-18}	3685.3	3685.018	2.6×10^{-18}	3681.9	3681.669	2.5×10^{-18}
0 ₀₀ → 1 ₁₁	3693.3	3693.293	1.3×10^{-17}	3689.2	3689.174	1.2×10^{-17}	3685.5	3685.553	1.1×10^{-17}
1 ₀₁ → 2 ₁₂	3710.9	3711.102	5.6×10^{-18}	3706.6	3706.944	5.1×10^{-18}	3703.0	3703.266	4.8×10^{-18}
1 ₁₀ → 2 ₂₁	3747.0	3746.323	5.0×10^{-18}	3742.5	3741.832	4.6×10^{-18}	3738.6	3737.863	4.3×10^{-18}
1 ₁₁ → 2 ₂₀	3754.0	3752.832	4.5×10^{-18}	3748.9	3748.388	4.1×10^{-18}	3745.0	3744.461	3.9×10^{-18}
$ 0, 0, 0, J_{K_a K_c}\rangle \rightarrow 0, 1, 0, J'_{K'_a K'_c}\rangle$									
1 ₁₁ → 0 ₀₀	1557.8	1557.609	1.9×10^{-16}	1554.6	1554.395	1.9×10^{-16}	1551.8	1551.527	1.9×10^{-16}
1 ₁₀ → 1 ₀₁	1576.6	1576.185	2.9×10^{-16}	1573.3	1572.928	2.9×10^{-16}	1570.4	1570.023	2.9×10^{-16}
1 ₀₁ → 1 ₁₀	1616.4	1616.711	2.4×10^{-16}	1612.8	1613.099	2.4×10^{-16}	1609.6	1609.880	2.4×10^{-16}
1 ₁₁ → 2 ₀₂	1628.1	1627.827	1.4×10^{-16}	1624.8	1624.528	1.4×10^{-16}	1621.8	1621.585	1.4×10^{-16}
0 ₀₀ → 1 ₁₁	1635.0	1634.967	4.9×10^{-16}	1631.3	1631.315	4.9×10^{-16}	1628.1	1628.060	4.9×10^{-16}
1 ₀₁ → 2 ₁₂	1653.0	1653.267	2.5×10^{-16}	1649.3	1649.740	2.5×10^{-16}	1646.0	1646.282	2.5×10^{-16}
1 ₁₀ → 2 ₂₁	1700.9	1699.934	2.0×10^{-16}	1696.8	1695.841	2.0×10^{-16}	1693.2	1692.195	2.0×10^{-16}
1 ₁₁ → 2 ₂₀	1707.2	1706.349	1.7×10^{-16}	1703.1	1702.297	1.6×10^{-16}	1699.5	1698.689	1.6×10^{-16}
$ 0, 0, 0, J_{K_a K_c}\rangle \rightarrow 0, 0, 1, J'_{K'_a K'_c}\rangle$									
1 ₀₁ → 0 ₀₀	3731.8	3732.134	1.3×10^{-16}	3724.2	3724.545	1.2×10^{-16}	3717.5	3717.812	1.2×10^{-16}
1 ₁₀ → 1 ₁₁	3749.7	3749.329	1.8×10^{-16}	3742.1	3741.715	1.8×10^{-16}	3735.3	3734.962	1.8×10^{-16}
1 ₁₁ → 1 ₁₀	3760.1	3759.840	1.8×10^{-16}	3752.5	3752.271	1.8×10^{-16}	3745.8	3745.553	1.7×10^{-16}
0 ₀₀ → 1 ₀₁	3779.4	3779.493	3.5×10^{-16}	3771.9	3771.861	3.5×10^{-16}	3765.1	3765.091	3.4×10^{-16}
1 ₁₁ → 2 ₁₂	3812.5	3796.440	1.7×10^{-16}	3789.0	3788.785	1.7×10^{-16}	3782.2	3781.996	1.7×10^{-16}
1 ₀₁ → 2 ₀₂	3801.1	3801.419	2.2×10^{-16}	3793.5	3793.741	2.2×10^{-16}	3786.7	3786.929	2.2×10^{-16}
1 ₁₀ → 2 ₁₁	3807.4	3807.014	1.7×10^{-16}	3799.8	3799.395	1.6×10^{-16}	3793.0	3792.636	1.6×10^{-16}

Notes. Les fréquences sont données en cm⁻¹ et les forces de raies en cm⁻¹/(molécule cm⁻²). Les forces de raies et fréquences des transitions expérimentales sont issues de la base de donnée HITRAN [161].

donne les spectres simulés de H₂¹⁶O en phase gazeuse dans différentes conditions de températures. On considérera un système à l'équilibre thermodynamique à 30 K, un système à l'équilibre thermodynamique à 5 K et un système avec une température rotationnelle pour les isomères *ortho* et *para* de 5 K mais une température de spin de 30 K. À l'équilibre thermodynamique à 5 K, le

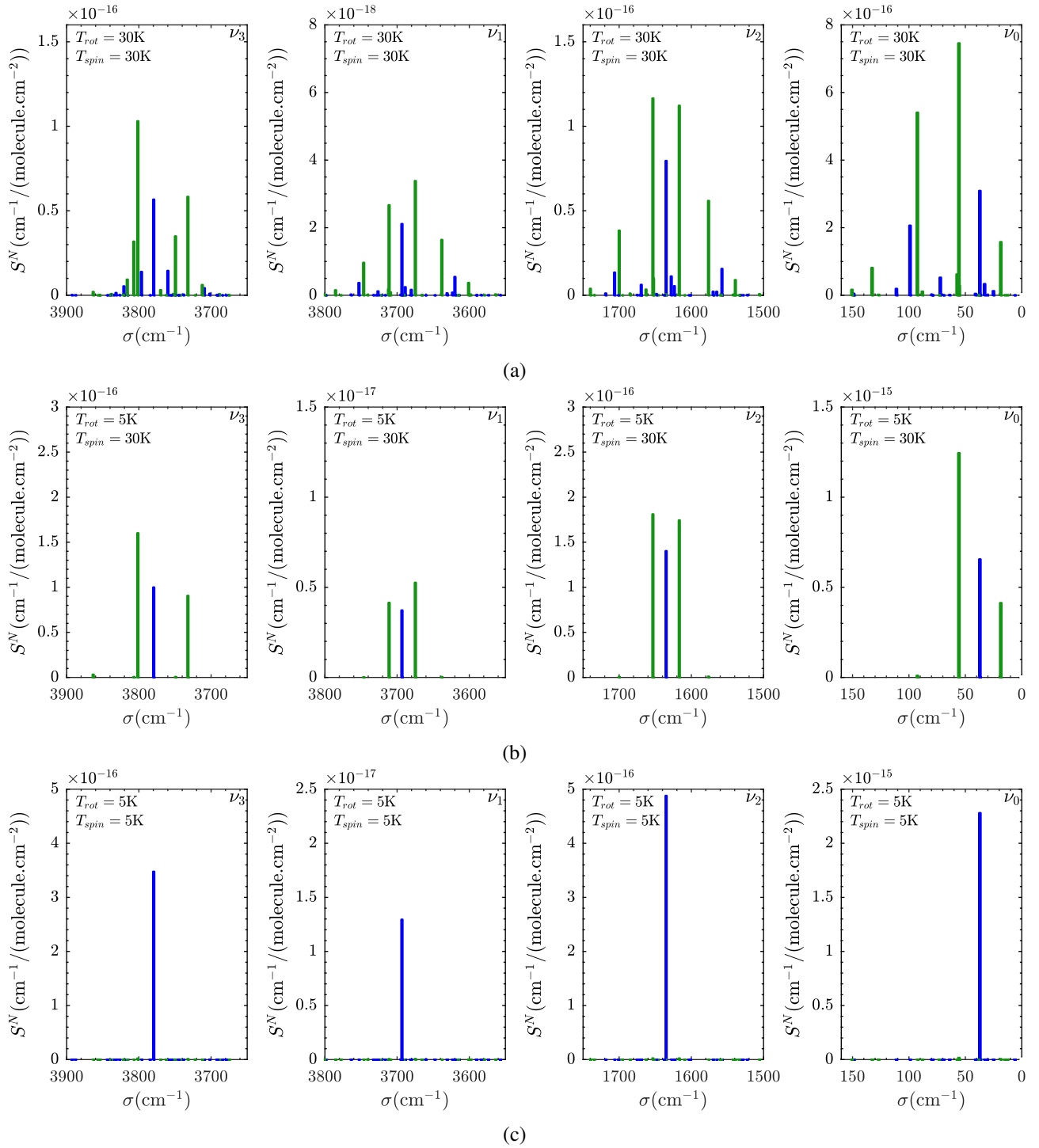


Fig. I.13 Spectres barres de H_2^{16}O en phase gazeuse pour chaque mode propre de vibration et la rotation pure obtenus à partir de la base de donnée HITRAN [161] pour différentes températures : (a) à l'équilibre thermodynamique à 30 K, (b) à une température rotationnelle de 5 K et une température de spin de 30 K, (c) à l'équilibre thermodynamique à 5 K. Les transitions para sont en bleu et les transitions ortho en vert. On notera les différentes échelles adoptées pour chaque mode de vibration et température.

spectre de l'eau est simplifié puisqu'on ne voit majoritairement que les transitions partant de l'état *para* fondamental 0₀₀. En revanche, lorsqu'on maintient la température de spin à 30 K en abaissant la température rotationnelle de chaque isomère de spin nucléaire à 5 K, on voit qu'on observe toujours les transitions *ortho* partant de l'état fondamental 1₀₁. Pour les modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 , l'intensité spectrale des transitions est directement le produit de la force de raie et de la fraction de population du niveau de départ (eq. I.40). En revanche pour le mode de vibration fondamental ν_0 , à 30 K, les niveaux d'arrivée sont également peuplés et il faut prendre en compte le terme $1 - e^{\sigma/k_B T}$. Pour les transitions listées dans la table I.19, ce terme varie entre 0.584 et 0.998 à l'équilibre thermodynamique à 30 K.

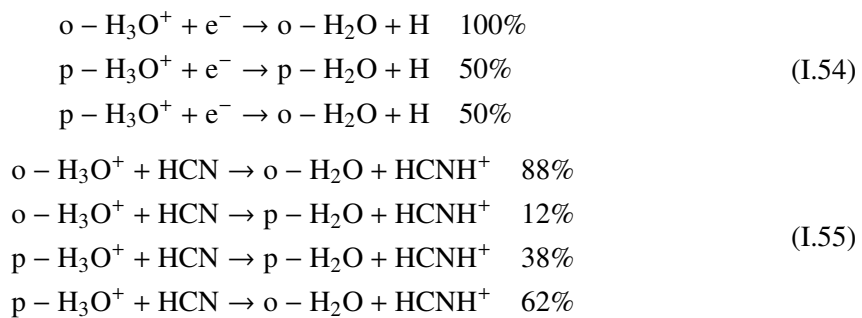
I.6 Conversion de spin nucléaire en phase gazeuse

Les règles de sélection, déterminées en section I.5.2, ont montré qu'au premier ordre, il n'y avait pas de transition radiative possible entre les isomères de spin nucléaire *ortho* et *para*. Ainsi pour des molécules isolées, comme c'est le cas en première approximation dans le milieu interstellaire compte tenu de sa faible densité, la conversion de spin nucléaire (CSN) entre deux isomères de spin nucléaire n'est pas possible et on peut considérer la molécule d'eau sous deux formes bien distinctes.

Néanmoins plusieurs mécanismes peuvent permettre le changement d'état de spin nucléaire d'une molécule. En plus des réactions chimiques qui changent les noyaux de la molécule, la conversion de spin nucléaire demande généralement la présence d'un champ magnétique inhomogène à l'échelle de la molécule qui va interagir avec le spin nucléaire des noyaux d'hydrogène. On donne ci-dessous une brève description des processus qui interagissent avec le spin nucléaire des protons.

I.6.1 Collisions réactives

Les collisions entre molécules peuvent conduire à des réactions chimiques. Lors de ces réactions, des noyaux sont échangés et l'état de spin des molécules peut ainsi être modifié. L'état de spin final doit respecter la conservation du moment angulaire de spin total entre les réactifs et les produits [325, 289]. Il est alors possible de déterminer le facteur de branchement des isomères *ortho* et *para*, c'est-à-dire la fraction de chaque isomère formé. En utilisant la conservation du moment angulaire total [289], les facteurs de branchement pour la formation de l'eau ont été obtenus pour différentes réactions [348, 131]. On donne ici un aperçu des facteurs de branchement pour la formation de l'eau par réaction entre H₃O⁺ et un électron, et entre H₃O⁺ et HCN :



La notation o- et p- indique les isomères *ortho* et *para*. Ainsi si on part d'un système où on a un OPR de H₃O⁺ égal à 0.5, par recombinaison électronique (I.54) l'OPR de H₂O serait égal à 2,

et par réaction avec HCN à ~ 2.4 . S'il n'existe pas d'autres processus rapides de conversion de spin nucléaire, l'OPR ne refléterait donc plus la température du milieu et serait un bon traceur des mécanismes de formation chimique de la molécule dans le milieu interstellaire [267, 131].

I.6.2 Interactions intermoléculaires

Lors de collisions non réactives, si on considère uniquement le transfert d'énergie rovibrationnelle entre les deux molécules, il ne peut pas y avoir de conversion de spin nucléaire [288]. En revanche, la conversion de spin nucléaire peut être provoquée par le champ magnétique créé par le partenaire de collision. Si la collision s'effectue avec une molécule paramagnétique avec un fort moment magnétique comme O_2 , l'interaction magnétique intermoléculaire est accentuée [277, 328]. Des collisions entre molécules de la même espèce, comme H_2O-H_2O peuvent aussi induire une conversion.

Ces interactions intermoléculaires interviennent également pour des molécules proches mais qui ne rentrent pas en collision. Ainsi pour de l'eau isolée en matrice de gaz rare, des calculs ont montré que le couplage entre le spin nucléaire des protons et le champ magnétique induit par les molécules d'eau voisines réduisait considérablement le temps de conversion de spin nucléaire à forte concentration [298]. Le potentiel d'interaction pour une molécule soumise à un champ magnétique d'origine extérieure s'écrit :

$$V_{inter} = -\vec{\mu}_1 \cdot \vec{B}_1 - \vec{\mu}_2 \cdot \vec{B}_2 \quad (I.56)$$

où $\vec{\mu}_i$ est le moment magnétique du noyau d'hydrogène i et \vec{B}_i le champ magnétique qu'il perçoit.

I.6.3 Interactions intramoléculaires

Le découplage des fonctions d'onde de spin, de rotation et de vibration qui a mené aux règles de sélection interdisant les transitions *ortho-para*, est une approximation à l'ordre 0. Il existe notamment un très faible couplage entre le spin nucléaire et la rotation de la molécule. En effet en tournant, les charges de la molécule vont créer un champ magnétique qui peut interagir avec les spins nucléaires des noyaux d'hydrogène. Le modèle de relaxation quantique (QRM⁽¹³⁾) [77, 78] permet de quantifier le taux de conversion entre isomères de spin nucléaire. Ce taux est donné par :

$$\gamma(T) = \sum_{o,p} \frac{2\Gamma_{op} |\langle \psi_o | V_{SR} | \psi_p \rangle|^2}{\Gamma_{op}^2 + \Delta\sigma_{op}^2} (n_o(T) + n_p(T)) \quad (I.57)$$

où $\gamma(T)$ est le taux de conversion entre deux isomères de spin nucléaire, $|\psi_{o,p}\rangle$ les fonctions d'onde rotationnelles des états *ortho* et *para* couplés, Γ_{op} le taux de décohérence lié aux collisions, $\Delta\sigma_{op}$ l'écart en énergie entre les états o et p de fraction de population n_o et n_p et V_{SR} le potentiel d'interaction spin-rotation dont on discutera l'expression en section IV.4. Pour projeter la molécule sur un des états de spin nucléaire, il faut néanmoins une interaction avec l'environnement par exemple par collision non réactive ni magnétique. Plusieurs études ont montré que ce type de mécanisme était peu efficace pour des molécules hydrogénées dans le milieu interstellaire [84, 182, 368, 62].

Un autre couplage intramoléculaire à prendre en compte est le couplage spin-spin. En effet, des particules avec un spin nucléaire non nul se comportent comme des dipôles magnétiques créant un champ magnétique qui peut interagir avec le spin nucléaire d'une autre particule ayant

(13). *Quantum Relaxation Model*

un spin non nul [102, 77, 370]. Dans le cas de l'eau, ce type de couplage peut intervenir entre les spins des noyaux d'hydrogène mais surtout dans le cas de H₂¹⁷O avec le spin nucléaire de ¹⁷O. Le potentiel d'interaction entre les dipôles magnétiques $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ de deux noyaux ayant des spins nucléaires non nuls s'écrit [370] :

$$V_{SS} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} [\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{n}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{n}_{12})] \quad (\text{I.58})$$

où μ_0 est la perméabilité du vide, r_{12} la distance entre les deux noyaux et \vec{n}_{12} le vecteur unitaire liant ces deux noyaux.

Conclusion : Les molécules d'eau possèdent deux isomères de spin nucléaire *para* ($I = 0$) et *ortho* ($I = 1$). Par considération de symétrie, chaque état rovibrationnel de la molécule d'eau peut être assigné de manière unique à un des isomères de spin nucléaire en fonction de la parité de $K_a + K_c$. Pour tout état ayant un quanta de vibration pair sur le mode d'élongation antisymétrique ν_3 , il sera associé à un isomère *para* (*ortho*) si $K_a + K_c$ est pair (impair). Cette règle est inversée si ν_3 est impair. Des transitions radiatives peuvent se produire uniquement entre états rovibrationnels appartenant au même isomère de spin nucléaire. Ces transitions auront lieu entre des états pour lesquels $\Delta J = 0$ ou ± 1 et un changement de parité de K_a si ν_3 ne change pas de parité ou un changement de parité de K_c si ν_3 change de parité.

À l'équilibre thermodynamique, les populations de chaque état rotationnel en fonction de la température sont décrites par la loi de Maxwell-Boltzmann. Le rapport de population *ortho-para* dépend de la température. Comme l'état de plus basse énergie est un état *para* à basse température, toutes les molécules seront dans l'état *para*. À haute température, l'OPR tend vers la valeur statistique de 3 correspondant au rapport des dégénérescences de spin. Grâce aux spectres d'absorption et d'émission de la molécule d'eau, il est possible de déterminer les populations des différents états rovibrationnels et de déterminer l'OPR du milieu sondé.

Certains OPRs hors équilibre ont été observés dans le milieu interstellaire. L'interprétation de ces OPRs repose sur la compréhension des mécanismes de conversion de spin nucléaire. En première approximation, la conversion de spin nucléaire est interdite par transition radiative. Il faut alors se tourner vers les réactions chimiques pour voir des variations de l'OPR par échange de noyaux. Néanmoins, les spins nucléaires sont influencés par des champs magnétiques inhomogènes à l'échelle de la molécule. Ce champ magnétique peut être créé par une molécule paramagnétique avoisinante ou par la molécule elle-même lors de sa rotation. Ces interactions inter ou intramoléculaires sont effectives si le système a la possibilité de libérer l'énergie liée à la conversion de spin nucléaire, comme par exemple par collision.

Chapitre II

Isomères de spin nucléaire de l'eau dans la Barre d'Orion

Contents

II.1 Rapports <i>ortho-para</i> de l'eau dans le milieu interstellaire	47
II.1.1 OPR de l'eau dans les atmosphères cométaires	48
II.1.2 OPR de l'eau dans les disques protoplanétaires	48
II.1.3 OPR de l'eau dans les nuages moléculaires	49
II.1.4 OPR de l'eau dans les régions dominées par les photons	49
II.1.5 Interprétation de la température de spin	50
II.2 La région dominée par les photons de la Barre d'Orion	52
II.2.1 Régions dominées par les photons	52
II.2.2 La Barre d'Orion	54
II.2.2.a Structure	54
II.2.2.b Observations de la Barre d'Orion	54
II.3 Émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion	56
II.3.1 <i>Herschel Space Observatory</i>	57
II.3.2 Observations	59
II.3.3 Calibration	59
II.3.4 Distribution spatiale d'émission infrarouge de l'eau	62
II.3.5 Intensités des raies d'émission infrarouge de l'eau	63
II.3.5.a Profils de raie	63
II.3.5.b Recouvrement	68
II.4 Modélisation des régions dominées par les photons	73
II.4.1 Le code PDR de Meudon	74
II.4.2 Propriétés physico-chimiques de la molécule d'eau dans le code PDR de Meudon	75
II.4.2.a Chimie de l'eau	75
II.4.2.b Implémentation de H ₂ ¹⁸ O	77
II.4.2.c OPR de l'eau	77
II.4.3 Modélisation des observations des raies d'émission infrarouge de l'eau	77
II.5 Analyse des observations des raies d'émission infrarouge de l'eau	83

II.5.1	État physico-chimique de la Barre d'Orion	83
II.5.2	Effet des grains interstellaires sur l'émission infrarouge de l'eau	85
II.5.2.a	Adsorption et désorption	85
II.5.2.b	Déplétion de l'eau	86
II.5.3	Optimisation de la production de l'eau en phase gazeuse	88
II.5.3.a	Énergie interne de H ₂	89
II.5.3.b	Rayons cosmiques	90
II.5.3.c	Photodésorption	93
II.5.3.d	Bilan	94
II.5.4	Profils de raie et auto-absorption	98
II.5.5	H ₂ ¹⁸ O	100
II.6	Rapport <i>ortho-para</i> de l'eau dans la Barre d'Orion	102
II.7	Perspectives	105
II.7.1	Géométrie de la Barre d'Orion	105
II.7.2	Rayons cosmiques et photodésorption	105
II.7.3	Chimie sur les grains	106
II.7.4	Effet des isomères de spin nucléaire	107

Les faibles couplages entre isomères de spin nucléaire ont motivé l'étude de la répartition des populations de ces isomères dans le milieu interstellaire (ISM⁽¹⁾). En effet, dans ces milieux de faible pression, les isomères de spin nucléaire sont considérés être des molécules distinctes dont l'étude pourrait apporter des informations précieuses sur l'état physico-chimique du milieu et notamment sur l'interaction entre la phase gazeuse et les grains froids du milieu interstellaire. Le rapport *ortho-para* des molécules ayant deux noyaux d'hydrogène identiques interchangeables et la température de spin associée sont supposés être des témoins de l'histoire physico-chimique des molécules.

Dans ce chapitre, nous discutons l'analyse des raies d'émission infrarouge associées aux isotopes H_2^{16}O et H_2^{18}O observées avec le télescope spatial *Herschel* dans la Barre d'Orion ; milieu dans lequel un OPR impliquant une très basse température de spin a été rapporté [86]. La méthode d'analyse des observations permettant de mesurer les intensités des transitions de l'eau est détaillée. Ces intensités sont comparées aux intensités prédites par le modèle de transfert radiatif du code PDR⁽²⁾ de Meudon, afin de déduire l'état physico-chimique des molécules dans le nuage et en particulier l'OPR. Les effets de l'adsorption des molécules d'eau sur les grains et leur désorption thermique ou induite par les photons sont pris en compte menant à une discussion sur l'efficacité des processus de production de l'eau en phase gazeuse dans ce milieu. Nous avons ainsi montré que les raies d'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion sont en accord avec un OPR à l'équilibre thermodynamique à "haute" température (~ 35 K). Les résultats de ce chapitre ont donné lieu à un article accepté pour publication dans *Astronomy & Astrophysics* (voir annexe A).

II.1 Rapports *ortho-para* de l'eau dans le milieu interstellaire

Dans le milieu interstellaire, la matière est principalement sous forme gazeuse ou solide. Les nuages moléculaires sont composés de gaz et de glaces recouvrant des particules solides, appelées grains interstellaires. Les échanges entre la phase gazeuse et la phase solide sont au cœur des processus régissant les abondances moléculaires dans le milieu interstellaire [113, 252, 177, 50]. L'eau est un des principaux constituants des glaces interstellaires et son étude est primordiale pour comprendre les conditions physico-chimiques de l'ISM.

Depuis la première détection de l'eau dans le milieu interstellaire en 1969 dans la nébuleuse d'Orion [84], la présence de cette molécule a été rapportée dans des environnements interstellaires très variés comme les atmosphères de corps du système solaire [271, 389, 91, 67], les nuages moléculaires et les zones de formation d'étoiles et de planètes [153, 184, 34, 41, 65, 132, 86], au cœur de la Voie Lactée ainsi que dans les galaxies externes [243, 242, 395]. Ces observations ont été facilitées par le développement des télescopes spatiaux comme le *Infrared Space Observatory* (ISO) [214, 74] et le *Herschel Space Observatory* [311, 382], permettant de s'affranchir de l'absorption dans l'infrarouge des transitions des molécules d'eau présentes dans l'atmosphère terrestre.

Dans la phase gazeuse du milieu interstellaire, compte tenu des faibles pressions, les isomères de spin nucléaire ne peuvent pas a priori changer d'état de spin nucléaire par les mécanismes mentionnés en section I.6, et en particulier par les mécanismes intermoléculaires. La répartition de population des isomères de spin nucléaire serait alors une grandeur qui peut se conserver à

(1). *Interstellar medium*

(2). *Photon-Dominated Region*

l'échelle de temps des processus astrophysiques et ainsi révéler les conditions physico-chimiques du milieu au moment où les molécules se sont formées [92, 272, 62].

II.1.1 OPR de l'eau dans les atmosphères cométaires

Les comètes sont originaires de la nébuleuse solaire, emprisonnant dans leurs noyaux les molécules qui se sont formées dans cet environnement. Sous certaines conditions que l'on examinera par la suite, l'étude des molécules désorbées depuis leurs noyaux, formant les atmosphères cométaires, peuvent témoigner des conditions physico-chimiques de la nébuleuse solaire.

Dès la première détection de l'eau dans une atmosphère de comète [271] en 1985, la première mesure du rapport *ortho-para* de l'eau a été réalisée. Un OPR de 2.66 ± 0.13 , correspondant à une température de spin de 32_{-2}^{+5} K, a été obtenu pour H_2^{16}O dans l'atmosphère de la comète P/Halley par spectroscopie infrarouge dans le mode d'élongation antisymétrique ν_3 grâce au *Kuiper Airborne Observatory*. Une seconde mesure sur cette comète a révélé un OPR de 3.23 ± 0.37 donnant une température de spin supérieure à 50 K [272]. Le rapport *ortho-para* de l'eau a été mesuré dans une vingtaine de comètes [274, 129]. La température de spin déduite pour chacune de ces comètes est proche de (30 ± 10) K. Ces valeurs sont stables quelle que soit la distance héliocentrique [199, 208], la distance nucléocentrique [47, 48, 49], ou le taux de production de l'eau en phase gazeuse [208]. Aucune corrélation apparente n'a été observée entre les températures de spin et la provenance des comètes (Nuage d'Oort ou proche de la ceinture de Kuiper) [344, 401].

Pour faciliter l'interprétation de l'OPR de l'eau, il a été préconisé de le comparer aux rapports déterminés pour d'autres isomères de spin nucléaire [93]. Une étude de l'OPR de NH_2 dans 26 comètes a montré une bonne corrélation entre l'OPR de NH_2 et celui de l'eau [344] avec une température de spin autour de 30 K.

On note enfin que des valeurs basses d'OPRs ont été rapportées pour les comètes Tempel 2, 45P et C/2009 P1 (1.59 ± 0.23 ; 2.00 ± 0.30 ; 1.36 ± 0.22) correspondant à des températures de spin autour de 20 K [401]. Dans le cas de Tempel 2, une seconde mesure obtenue 16 jours plus tard a donné un OPR de 3.01 ± 0.18 [297], indiquant une conversion de spin nucléaire sur un temps court à l'échelle astronomique. Une autre évolution temporelle de l'OPR a été observée pour la comète C/2001 A (LINEAR), avec une variation de l'OPR de 2.5 ± 0.2 à 1.8 ± 0.4 en 24 h [110] et rapportant une autre température de spin proche de 20 K.

II.1.2 OPR de l'eau dans les disques protoplanétaires

Une autre approche permettant de déterminer les conditions physico-chimiques dans la nébuleuse solaire est d'observer directement les disques protoplanétaires présents autour des étoiles. Le premier rapport *ortho-para* de l'eau mesuré dans un disque protoplanétaire a été obtenu autour de l'étoile TW Hydrae [184]. Un faible OPR de 0.77 ± 0.07 , correspondant à une température de spin de (13.6 ± 0.5) K, a été rapporté. Ces observations ont été réanalysées selon différents modèles de disques protoplanétaires pour mener à un OPR compris entre 0.2 et 3.5 ($T_{spin} > 9$ K) [336]. Une analyse rapide des transitions de l'eau observées vers HD 100546 a révélé un OPR compris entre ~ 2 et ~ 3 ($T_{spin} > 23$ K) [308].

Outre le modèle de disque utilisé, le manque de précision associée à ces mesures est dû en partie au fait que les intensités des transitions sont faibles. En effet, une étude menée sur 13 disques protoplanétaires n'a détecté des transitions de l'eau que pour les deux disques mentionnés ci-dessus [120]. Ce faible taux de détection s'explique par le fait que dans les zones externes des

disques sondées dans cette étude, l'eau est majoritairement adsorbée sur les grains. Dans les zones centrales du disque, les détections sont plus nombreuses [319, 42] avec un OPR hors équilibre rapporté pour AS 205N de 4.5 ± 1.0 [319].

II.1.3 OPR de l'eau dans les nuages moléculaires

La répartition des populations d'isomères de spin nucléaire de l'eau a été étudiée dans plusieurs nuages moléculaires couvrant des conditions de densité, de température et d'éclairement différentes. Flagey et col. [132] ont mesuré l'OPR de l'eau dans 13 nuages moléculaires dans la ligne de visée de six sources de rayonnement infrarouge. La plupart des valeurs sont comprises entre 2.8 et 3.3 ($T_{spin} > 37$ K), sauf pour un nuage dans la ligne de visée de W33(A) où un OPR hors équilibre de 4.2 ± 0.8 a été observé, et deux nuages vers W49(N) avec une valeur de 2.4 ± 0.2 correspondant à une température de spin d'environ 27 K. Une seconde analyse de ces observations a été réalisée donnant des résultats similaires à l'exception d'un OPR de 2.5 ± 0.3 pour un nuage dans la ligne de visée de W51 [322]. Une autre étude faite dans la direction de Sagittarius B2(M) et W31C rapporte des OPRs entre 2.8 et 3.0 exceptés pour certains nuages dans la ligne de visée de Sagittarius B2(M) où un OPR de 2.35 ± 0.05 a été obtenu [241]. Cette valeur a été confirmée par des observations vers Sagittarius B2(N) traçant le même nuage moléculaire (2.34 ± 0.25) [243].

Dans les régions de formation d'étoiles massives, des OPRs différents de l'équilibre thermodynamique à haute température ont été mesurés. Dans le nuage moléculaire devant AFGL 2591, un OPR de 1.9 ± 0.4 , associé à une température de spin de (22 ± 4) K, a été observé [87]. En direction de NGC 6334 I, un OPR de 1.6 ± 1.0 (12 K $< T_{spin} < 31$ K) avait été obtenu [122] mais une réanalyse des observations, en prenant en compte plus de transitions et un modèle de transfert radiatif, a révélé un OPR à l'équilibre thermodynamique à haute température (3.0 ± 0.5) [123]. On peut également noter l'OPR estimé pour la région de formation d'étoiles Orion S avec une valeur inférieure à 2 ($T_{spin} < 23$ K) et qui est grandement dépendante des conditions physico-chimiques supposées pour modéliser les transitions [86].

II.1.4 OPR de l'eau dans les régions dominées par les photons

À proximité des zones de formation d'étoiles, les nuages moléculaires sont généralement fortement irradiés par les photons émis par ces étoiles. Les conditions physico-chimiques à la surface de ces nuages sont donc grandement impactées par le rayonnement UV⁽³⁾ émis par ces jeunes étoiles. L'étude des conditions physico-chimiques de ces régions dominées par les photons (PDRs) permet de comprendre l'impact des étoiles en formation sur leur environnement de naissance.

À notre connaissance, il y a peu d'OPRs de l'eau rapportés pour des PDRs. Une étude sur Monoceros R2 a rapporté les transitions fondamentales *ortho* et *para* de l'eau sans en déduire la répartition de populations d'isomères de spin nucléaire [312]. Choi et col. [86] ont mesuré l'OPR de H_2^{18}O dans la Barre d'Orion et ont obtenu une valeur très basse comprise entre 0.1 et 0.5, correspondant à une température de spin entre 7.5 K et 11.5 K. L'OPR de H_2CO a été rapporté dans la PDR de la Tête de Cheval avec une valeur proche de 2 et une température de spin proche de 12 K [168].

(3). Ultra-Violet

II.1.5 Interprétation de la température de spin

Même si les OPRs rapportés dans le milieu interstellaire s'étendent sur pratiquement toute la plage de valeurs possibles (0.2-4.5), la plupart des valeurs sont comprises entre 1.5 et 3 avec une valeur moyenne de 2.6. On rassemble dans la figure II.1a les OPRs décrits ci-dessus. On retrouve une telle figure dans d'autres études [47, 274, 344, 401, 169, 129, 131].

Les comètes étant formées dans la nébuleuse solaire, la température de spin pourrait apporter des informations sur les conditions physico-chimiques du milieu lors de la formation du système solaire [44, 208, 199, 210]. Cette hypothèse est fondée sur le fait que la conversion de spin nucléaire est supposée être très lente (voire interdite) dans les atmosphères de comètes. En effet, compte tenu du faible nombre de collisions estimé dans les atmosphères cométaires [92, 272], la conversion de spin nucléaire par interaction inter ou intramoléculaire est très limitée. De plus, la conversion par réaction chimique est pressentie pour être inefficace dans ces milieux [272, 330, 208]. Ainsi la température de spin pourrait se conserver depuis le moment où les molécules se sont formées. Si les molécules se sont formées en phase gazeuse, la température de spin serait alors à comparer avec la température de la nébuleuse solaire estimée à 10 K par analyse du rapport isotopique $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ [402]. En revanche, si elles se sont formées à la surface des grains interstellaires, ces températures de spin sont à mettre en relation avec une température d'environ 25 K expérimentalement attendue pour les grains qui se sont agglomérés pour former les comètes [283].

Cependant, des études en laboratoire ont montré que la désorption des molécules d'eau depuis une surface froide à 10 K par désorption thermique ou induite par laser mène à un OPR en accord avec la valeur statistique à haute température [175, 176]. En phase condensée, la rotation de la molécule d'eau est fortement gênée et les états rotationnels vont avoir des énergies très proches. Si la conversion de spin nucléaire est possible en phase condensée, l'OPR pourrait atteindre la valeur statistique même pour des températures très basses. D'un autre côté, une interprétation différente indiquerait que les processus de désorption modifient l'état de spin du système. En effet, des simulations sur de la glace d'eau à 0 K ont montré qu'une conversion très rapide s'effectuait avec un OPR à l'équilibre généralement plus faible que l'unité [56]. En considérant ces résultats, les OPRs de l'eau ont été réinterprétés en supposant un OPR égal à 3 après désorption [344, 401].

La corrélation entre les températures de spin obtenues pour l'eau et NH_2 semble indiquer que les populations des isomères se sont équilibrées en phase gazeuse à la même température [344]. Les valeurs obtenues sont plus basses que la valeur statistique, et nécessiteraient une conversion de spin nucléaire à basse température en phase gazeuse. La conversion est alors supposée s'effectuer par échange de proton avec H_3O^+ dans une région très proche du noyau, où l'expansion du gaz abaisse la température cinétique du gaz en dessous de 30 K [199]. Ces répartitions de population d'isomères de spin nucléaire seraient alors préservées dans la partie externe de l'atmosphère cométaire même dans un milieu avec une température cinétique et une température rotationnelle pouvant aller jusqu'à ~ 100 K [209, 210, 47].

Les OPRs mesurés dans les nuages moléculaires, les disques et les régions dominées par les photons ont été interprétés d'une manière similaire aux comètes. Les valeurs différentes de l'équilibre thermodynamique à haute température comme dans la Barre d'Orion, TW Hydrae ou dans la ligne de visée de W49(n) et Sagittarius B2, sont supposées témoigner de la température des grains sur lesquels se sont formées les molécules [86, 132, 184]. Les valeurs proches de la valeur statistique à haute température ont été attribuées à des molécules formées en phase gazeuse. En effet, dans les régions froides, la principale réaction menant à la formation de l'eau est la recombinaison

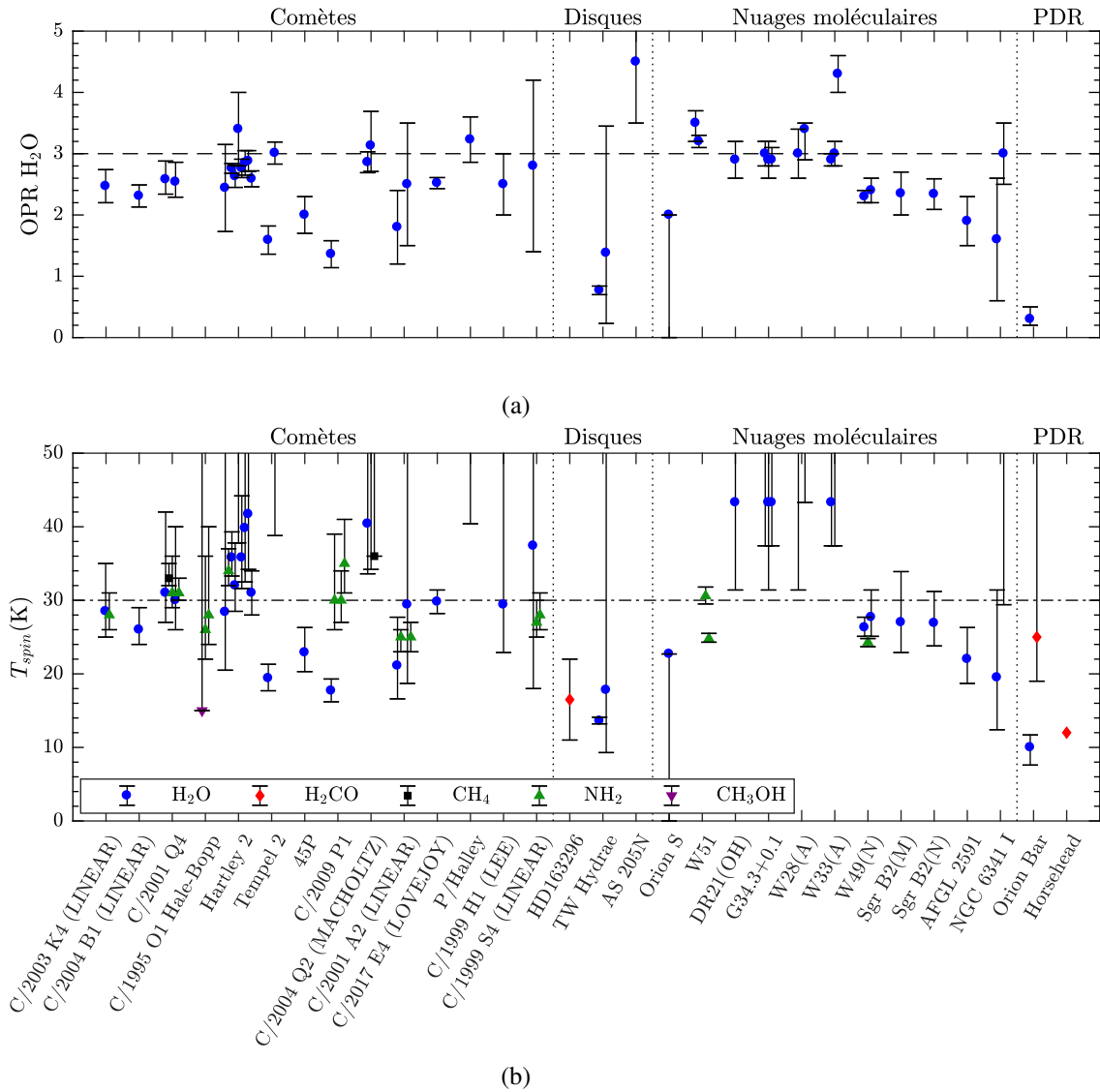


Fig. II.1 (a) OPRs de l'eau dans le milieu interstellaire. La valeur statistique à haute température est représentée en trait tireté. (b) Températures de spin pour différentes molécules dans le milieu interstellaire. La température de spin moyenne des comètes de 30 K est représentée (tiret-point). Ces valeurs sont extraites de [405, 344, 45, 210, 343, 299, 208, 401, 94, 111, 212, 275, 49, 297, 47, 211, 110, 129, 272, 169, 184, 336, 319, 86, 132, 309, 241, 243, 87, 122, 123, 98, 168, 274].

électronique de H₃O⁺ [383]. Cette réaction étant fortement exothermique, la répartition de population devrait être en accord avec l'équilibre thermodynamique à haute température [132, 184]. Cependant, ces interprétations sont également remises en cause par la valeur statistique de l'OPR obtenue après désorption [175, 176]. Par ailleurs, une étude récente, simulant des nuages moléculaires avec un champ UV très faible et prenant en compte les facteurs de branchement des réactions chimiques pouvant changer l'état de spin nucléaire de la molécule, a permis de montrer que l'OPR pouvait être différent de la valeur statistique et de l'équilibre thermodynamique [131]. Ainsi contrairement à ce qui est attendu [132, 184], l'OPR des molécules formées par recom-

binasion électronique de H_3O^+ serait compris entre 1.6 et 2.5 pour une température cinétique variant de 0 K à 100 K. Ces résultats sont en bon accord avec les OPRs rapportés différents de la valeur statistique. Les valeurs intermédiaires proches de 2.8 peuvent alors s'interpréter par une compétition entre la désorption donnant des OPRs de 3 et la conversion en phase gazeuse par réaction chimique donnant des OPRs entre 1.6 et 2.5.

On notera enfin que les OPRs inférieurs à 1.5 n'ont pour le moment aucune interprétation claire. Si les faibles OPRs initialement rapportés pour TW Hydrae et vers NGC 6341 I [184, 122] ont été réévalués à des valeurs plus conventionnelles en utilisant des modèles plus adaptés [336, 123], le très faible OPR mesuré dans la Barre d'Orion pour H_2^{18}O [86] reste sans explication. Nous allons présenter dans ce chapitre une nouvelle analyse des raies d'émissions de l'eau dans la Barre d'Orion menant à un OPR plus élevé de 2.8 ± 0.1 .

II.2 La région dominée par les photons de la Barre d'Orion

II.2.1 Régions dominées par les photons

Les régions dominées par les photons (PDR), ou régions de photodissociation, se trouvent à la surface des nuages de gaz neutre et de grains interstellaires éclairés par un fort champ UV ($6\text{eV} < h\nu < 13.6\text{eV}$ ⁽⁴⁾) [364, 352, 185, 186, 187]. Dans ces régions, le bilan thermique et la chimie sont largement impactés par les photons UV. L'atténuation des photons UV, notamment par absorption par les grains interstellaires [155], va conduire à une stratification de sa composition chimique c'est-à-dire à la formation de différentes couches d'espèces chimiques à l'intérieur du nuage [186, 380, 379]. Le nuage va ainsi passer d'un état chaud et ionisé, là où les photons ont assez d'énergie pour dissocier H_2 et ioniser les éléments plus lourds, à un milieu moléculaire et froid [158]. Une structure typique d'une région dominée par les photons est donnée dans la figure II.2 [186, 158]. Certaines observations ont montré que cette description était trop simpliste, compte tenu du fait que ces milieux sont souvent hétérogènes avec des zones denses générées par photo-évaporation contenues dans un milieu diffus [355, 192, 158, 13].

Les principaux acteurs du bilan thermique changent avec l'atténuation des photons UV au sein du nuage [187, 188]. Proche du bord du nuage, où les photons UV sont les plus nombreux, l'absorption des photons par les grains et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs ⁽⁵⁾) va chauffer le milieu par effet photoélectrique [27, 394]. De plus les collisions avec les molécules de H_2 fortement excitées par le pompage UV vont également apporter de l'énergie thermique au système [57]. En contrepartie, une partie de l'énergie est dissipée par émission radiative des transitions atomiques du carbone et de l'oxygène. Selon l'intensité du champ UV incident, la température cinétique au bord du nuage peut dépasser 1000 K. Plus profondément dans le nuage, le bilan thermique met en compétition l'énergie apportée par les collisions entre les molécules du gaz et les grains interstellaires chauffés par les photons infrarouges, et l'énergie dissipée par les transitions rotationnelles des molécules comme CO et H_2O [366]. La température cinétique du gaz varie alors entre 20 K et 50 K. D'autres processus peuvent également chauffer le gaz, comme la formation et la dissociation de H_2 , les interactions avec les rayons cosmiques, les turbulences et les réactions chimiques exothermiques.

Ces régions présentent généralement une chimie riche [353, 188, 126]. Au bord du nuage, les réactions de photodissociation ou d'ionisation imposent l'état chimique du nuage. Lorsque

(4). $90\text{ nm} < \lambda < 200\text{ nm}$

(5). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*

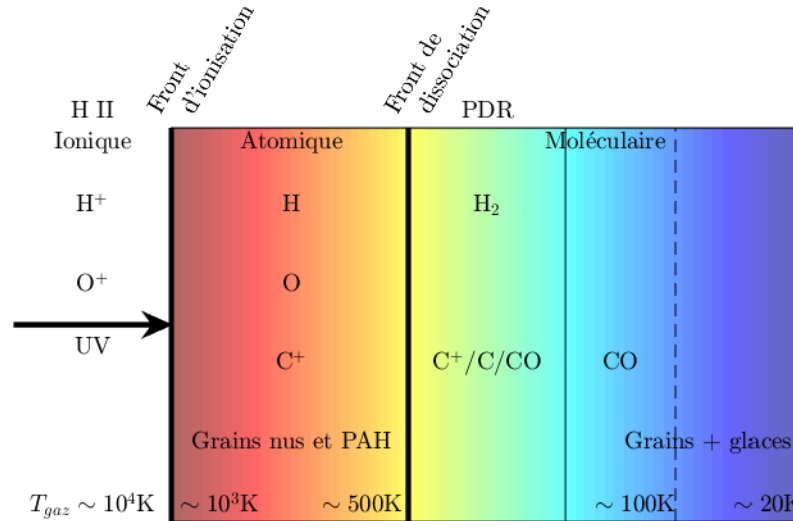


Fig. II.2 Structure typique des régions dominées par les photons [186, 158].

le champ UV s'atténue, on assiste à une transition rapide entre un milieu composé d'hydrogène atomique (H_I) et un milieu avec de l'hydrogène moléculaire (H₂). Cette transition correspond au front de photodissociation (voir figure II.2). Dans ce milieu avec une température élevée, les réactions endothermiques sont favorisées et l'excitation des molécules de H₂ permet l'accélération des réactions avec barrières d'activation [5]. Dans cette première partie du nuage, les grains ne sont pas recouverts de glaces compte tenu de la température et du fort champ UV qui désorbent les molécules condensées sur les grains [258]. On trouve ensuite d'autres transitions nettes un peu plus profondément dans le nuage comme les transitions C⁺/C/CO. Ces transitions sont dues à l'absorption des photons UV par les couches externes du nuage protégeant ainsi la matière plus profonde de l'ionisation et de la dissociation. Avec l'atténuation des photons UV, des molécules plus complexes peuvent se former et les grains se recouvrent de manteaux de glace [387] permettant à la chimie de surface de se mettre en place. Les molécules formées sur les grains peuvent alors être désorbées par les photons UV restants. Enfin au cœur du nuage, la température et le flux de photons UV sont suffisamment bas pour maintenir les molécules à la surface des grains. Ce type de structure est bien décrit par Hollenbach et col. [188].

Les PDRs sont souvent trouvées à proximité des zones où le champ UV est suffisamment intense pour ioniser l'hydrogène (H_{II}). La transition nette entre la région H_{II} et H_I au bord de la PDR est appelée front d'ionisation (voir figure II.2). La température du front d'ionisation peut atteindre 10⁴ K. Des PDRs ont été observées dans différents environnements [168, 312, 204, 406] comme à proximité des zones de formation d'étoiles, par exemple la Barre d'Orion [366], ou dans des disques protoplanétaires [6].

II.2.2 La Barre d'Orion

II.2.2.a Structure

La Barre d'Orion fait partie du Nuage Moléculaire d'Orion (OMC-1⁽⁶⁾) au sein de la nébuleuse d'Orion (M42, NGC 1976). OMC-1 contient deux zones de formation d'étoiles, Orion BN/KL et Orion S ainsi que l'amas du Trapèze, un groupe de jeunes étoiles. Située à environ 2' (~ 0.24 pc⁽⁷⁾) au sud-est de l'amas du Trapèze, la Barre d'Orion est une des régions les plus intenses de OMC-1, comme on peut le voir sur la figure II.3. Elle s'étend pratiquement linéairement sur environ 3' (~ 0.36 pc) avec un angle proche de 55° .

La structure de OMC-1 et la présence de la Barre d'Orion ont fait l'objet de nombreuses études [359, 183, 396, 378, 390, 305, 13]. Le modèle qui se dégage explique la géométrie de la Barre d'Orion par le fait que le champ UV produit par les étoiles de l'amas du Trapèze, et en particulier Θ^1 Orionis C, a créé une région ionisée H_{II} qui s'étend jusqu'au bord du nuage moléculaire dans lequel les étoiles se sont formées ([361, 194, 28, 286, 46]; [396] et références citées). Les bords de la "cuvette" ainsi formée correspondent à la Barre d'Orion au sud-est et Orion Ridge à l'ouest [378, 331, 157]. Cette description est en accord avec la modélisation du front d'ionisation faite par Wen & O'Dell [396, 286] dont on reporte le résultat dans la figure II.3 accompagné d'une vue en coupe schématique de la Barre d'Orion. Ainsi le front d'ionisation au fond de la région H_{II} est vu de face, c'est-à-dire qu'il est perpendiculaire à la ligne de visée, puis au niveau de la Barre d'Orion il en devient presque parallèle. L'angle α entre le front d'ionisation au niveau de la Barre d'Orion et la ligne de visée a été estimé entre 3° et 20° [396, 183, 202, 390, 305, 335]. Située à seulement 414 pc de la Terre [261] et étant vue de côté ($\theta = 90^\circ - \alpha > 70^\circ$), la Barre d'Orion permet d'observer la stratification chimique à l'intérieur de la PDR et ainsi de tester les modèles de simulation des régions dominées par les photons [364, 352, 234, 126, 188, 13, 54].

II.2.2.b Observations de la Barre d'Orion

La Barre d'Orion a été intensément étudiée en analysant l'émission de différents traceurs chimiques en phase gazeuse [202, 143, 236, 280]. Le but ici n'est pas de donner une liste exhaustive des études réalisées sur la Barre d'Orion, mais de comprendre l'état physico-chimique général de la Barre d'Orion déduit des observations. Nagy et col. [280] ont réalisé une analyse spectrale de la Barre d'Orion et ont détecté des transitions associées à 29 molécules différentes. La Barre d'Orion est ainsi un milieu riche comprenant :

- des atomes comme H, C ou O [360, 390, 305, 37] et leurs formes ionisées [245, 170, 157],
- des ions comme OH⁺, CH⁺, SH⁺, CO⁺ ou HCO⁺ [354, 410, 377, 301, 159],
- des molécules simples comme H₂, CO, OH ou HF [183, 9, 156, 376, 204, 223] et H₂O, NH₃, C₂H₂, HCN, H₂CO ou CH₃OH [229, 240, 237, 86, 279],
- des molécules organiques complexes (COMs⁽⁸⁾) et leurs précurseurs [97, 98],
- des grains interstellaires [14, 324] et des PAHs [366, 46].

On notera néanmoins que O₂ n'a pas été détecté [259].

La modélisation de l'émission des raies atomiques de l'oxygène et du carbone et des raies rotationnelles de CO et H₂CO a permis d'estimer les principales caractéristiques du milieu, telles que la densité, la température et l'intensité du champ UV incident. Le milieu est caractérisé par

(6). *Orion Molecular Cloud-1*

(7). à 414 pc de la Terre [261], 1'' équivaut à 0.002 pc. (1 pc = 3.26 al $\sim 2 \times 10^5$ au $\sim 3 \times 10^{16}$ m)

(8). *Complex organic molecules*

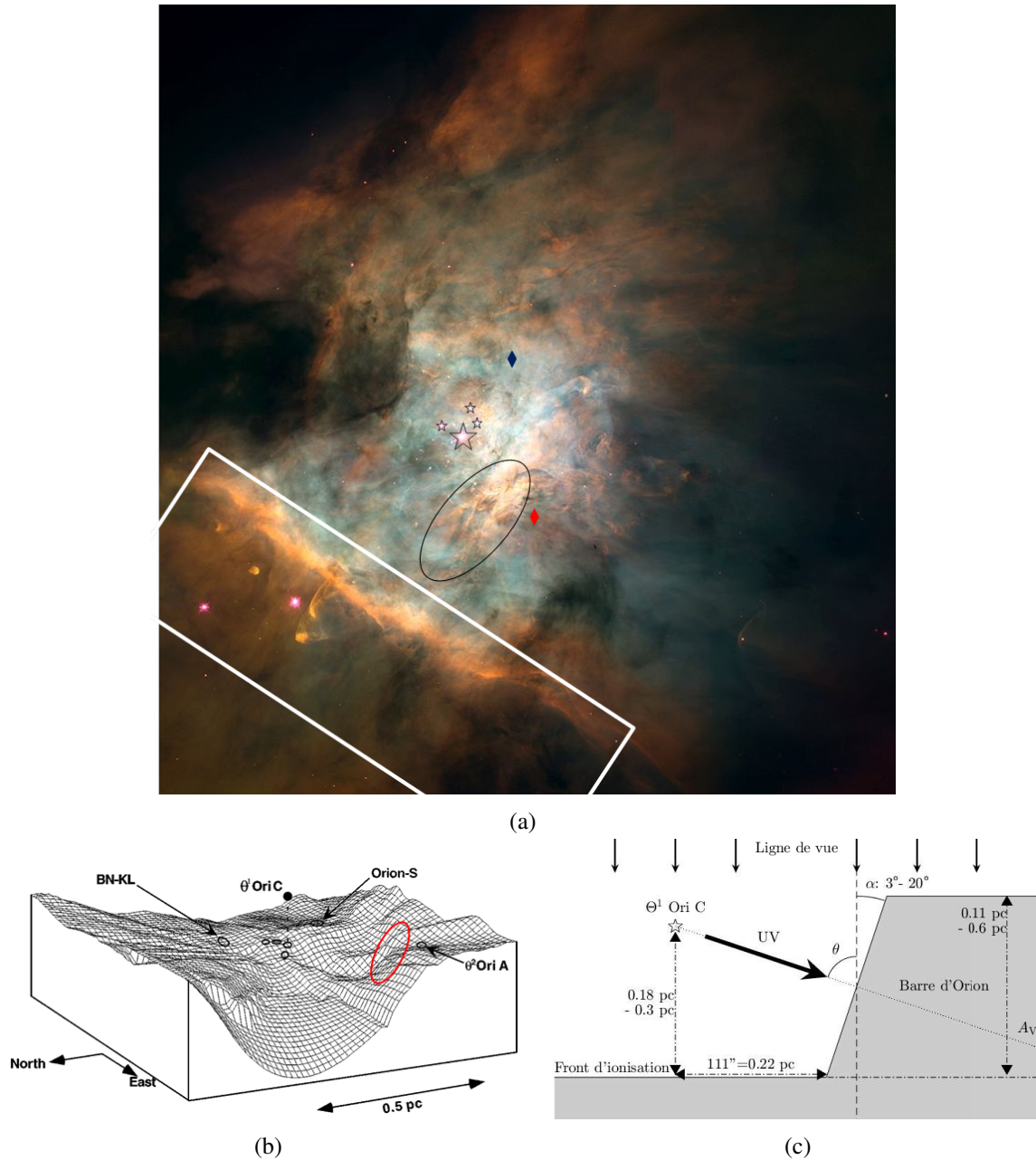


Fig. II.3 (a) Photo de la nébuleuse d'Orion M42 prise par le télescope spatial Hubble. La Barre d'Orion est indiquée par le rectangle blanc, Orion Ridge par l'ellipse noire et l'amas du Trapèze par les 4 étoiles, dont la plus grosse représente Θ^1 Ori C. Les losanges bleu et rouge représentent Orion BN/KL et Orion S. (Crédit : NASA, C. R. O'Dell and S. K. Wong - Hubble Space Telescope - (Rice University)). (b) Modélisation du front d'ionisation autour de Θ^1 Ori C, représentée par le point noir, avec la Barre d'Orion encerclée en rouge au sud-est. (figure extraite de l'étude de C. R. O'Dell [286]). (c) Représentation schématique de la Barre d'Orion. La partie grisée représente le nuage moléculaire séparé de la région H_{II} par le front d'ionisation. La profondeur du nuage parallèlement au sens de propagation des photons UV est désignée par l'extinction visuelle A_V . Les valeurs numériques sont tirées de [183, 202, 305, 378].

une densité d'hydrogène moyenne ($n_{\text{H}} = n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2) + n(\text{H}^+)$) de l'ordre de $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ [407] et une température moyenne de 85 K [183]. L'intensité du champ UV est rapportée au champ de rayonnement interstellaire (ISRF⁽⁹⁾) par un coefficient multiplicateur G_0 . Dans le cas du rayonnement interstellaire de Habing [172], un champ UV d'intensité $G_0 = 1$ correspond à un flux de $1.6 \times 10^{-3} \text{ erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (10)⁽¹⁰⁾ [303]. L'intensité du champ UV incident sur la Barre d'Orion correspond à $G_0 = 1 - 4 \times 10^4$ en unité Habing [365, 251].

On peut classer les grains interstellaires en trois catégories : les PAHS, les "très petits grains" (VSGs⁽¹¹⁾) et les gros grains (BGs⁽¹²⁾). Les VSGs sont principalement des grains carbonés avec une taille comprise entre 0.4 nm et 10 nm ([313] et références citées). La température des BGs silicatés, allant jusqu'à environ 200 nm, a été estimée entre 70 K à proximité du front d'ionisation et 35 K à l'intérieur du nuage, en comparant l'émission du fond continu à un rayonnement de corps noir [14]. Une valeur de 0.01 pour le rapport de masse entre les grains et le gaz est généralement adoptée [286, 204].

La description géométrique simple donnée dans la figure II.3c éprouve des difficultés à expliquer l'excitation de certaines transitions atomiques et de CO ou encore les observations des transitions chaudes de H₂. Un modèle avec des noyaux denses ($n_{\text{H}} = 10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$) contenus dans un milieu diffus ($n_{\text{H}} = 5 \times 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$) a alors été proposé [302, 359, 378]. Des observations sur d'autres molécules, comme par exemple H₂CO, HCO⁺, et HCN, ont également suggéré la présence de ces noyaux denses [183, 410, 240].

Néanmoins, ce modèle est aussi remis en question par les observations obtenues par le radio-télescope ALMA⁽¹³⁾ [158, 159, 218]. Ces observations à très haute résolution spatiale semblent indiquer que la Barre d'Orion est une couche compressée à haute pression. Dans cette couche, la température élevée permet de justifier la formation de molécules comme SH⁺ et d'expliquer la forte excitation rotationnelle de CO [204]. D'autres zones de forte pression sont également observées à l'intérieur de la PDR [158], comme en témoignent les distributions spatiales d'émission de OH [156, 301] et H¹³CN [240]. Ces "vagues" de haute pression sont correctement modélisées par des effets de photo-évaporation grâce au code hydrodynamique Hydra pour les PDRs [54].

II.3 Émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion

Choi et col. [86] ont déterminé l'OPR de H₂¹⁸O dans la Barre d'Orion en se basant sur les raies d'émission infrarouge *ortho* ($1_{10} \rightarrow 1_{01}$) et *para* ($1_{11} \rightarrow 0_{00}$) observées avec le télescope spatial *Herschel*. Cet OPR de 0.1-0.5 est une des valeurs les plus basses rapportées pour le milieu interstellaire et les atmosphères cométaires (voir figure II.1a) et correspond à une température de spin autour de 10 K, bien plus basse que la température cinétique moyenne du milieu de 85 K [183]. Hollenbach et col. [188] ont modélisé l'état physico-chimique des PDRs en prenant en compte la chimie de l'oxygène à la surface des grains et ont montré que la photodésorption de l'eau était un mécanisme efficace de production de l'eau en phase gazeuse. Ainsi cette température de spin avait été interprétée comme reflétant la température des grains. Les études en laboratoire sur la photodésorption de l'eau déjà mentionnées [175, 176] ont remis en cause cette interprétation.

(9). *Interstellar radiation field*

(10). $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$

(11). *Very small grains*

(12). *Big grains*

(13). *Atacama Large Millimeter/submillimeter Array*

Suite aux développements de modèles des PDRs plus perfectionnés et à l'amélioration de la calibration d'*Herschel* et de ces instruments [270, 345], nous avons effectué une analyse des raies d'émission infrarouge de H_2^{16}O et H_2^{18}O dans la Barre d'Orion en utilisant le code PDR de Meudon [234], afin de déterminer l'OPR de l'eau dans la Barre d'Orion et de comprendre les effets des grains interstellaires sur l'émission infrarouge de l'eau.

II.3.1 *Herschel* Space Observatory

Les observations des raies d'émission infrarouge de H_2O que l'on va considérer ont été obtenues grâce au *Herschel Space Observatory* [311]. Lancé le 14 mai 2009 et placé au point de Lagrange L2, *Herschel* a terminé sa mission le 23 avril 2013. Télescope de type Cassegrain avec un miroir primaire de 3.5 m de diamètre pour une focale de 27 m, il a embarqué trois instruments :

- le *Spectral and Photometric Imaging Receiver* (SPIRE) [163],
- le *Photodetector Array Camera and Spectrometer* (PACS) [316],
- le *Heterodyne Instrument for the Far Infrared* (HIFI) [109].

HIFI a permis l'acquisition de spectres à haute résolution spectrale allant de 125 kHz à 1.1 MHz ($4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} - 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) sur les plages de fréquence 480–1250 GHz et 1410–1910 GHz ($16.01 \text{ cm}^{-1} - 41.70 \text{ cm}^{-1}$ et $47.03 \text{ cm}^{-1} - 63.71 \text{ cm}^{-1}$) grâce à deux spectromètres, le *High Resolution Spectrometer* (HRS) [31] et le *Wide Band Spectrometer* (WBS) [337]. Chaque spectromètre a permis la mesure de spectres dans des états de polarisation orthogonaux H et V. La figure II.4 montre les transitions rotationnelles de l'eau observable par *Herschel*/HIFI jusqu'à $J = 3$.

Le principe de détection d'HIFI repose sur la détection hétérodyne dans laquelle le signal observé est combiné avec un signal de fréquence connue proche du signal observé permettant de transposer les hautes fréquences sur une plage de fréquences plus faibles pour laquelle les détecteurs sont plus sensibles [363]. En pratique, le signal observé et le signal connu (LO⁽¹⁴⁾) sont combinés dans un des sept mélangeurs de HIFI (cinq mélangeurs de type jonction supraconducteur-isolant-supraconducteur SIS⁽¹⁵⁾ [334, 112, 200, 201] pour les basses fréquences et deux mélangeurs de type bolomètre à électron chaud HEB⁽¹⁶⁾ [83] pour les hautes fréquences) qui va ainsi générer un signal à la fréquence $\nu_{obs} + \nu_{LO}$ et un signal à $|\nu_{obs} - \nu_{LO}|$ [332]. Le signal à haute fréquence est ensuite filtré par un filtre passe-bas et le signal analysé par les spectromètres est donc une superposition de deux bandes ($\nu_{LO} + |\nu_{obs} - \nu_{LO}|$ et $\nu_{LO} - |\nu_{obs} - \nu_{LO}|$) correspondant au signal ν_{obs} à une fréquence supérieure à ν_{LO} (USB⁽¹⁷⁾) et à celui à une fréquence inférieure à ν_{LO} (LSB⁽¹⁸⁾). Compte tenu de la fréquence attendue pour la transition à observer, il est généralement possible de déterminer le signal provenant de chaque bande. Dans le cas contraire, une déconvolution doit être réalisée en changeant la fréquence du LO.

Pour cette étude, les mesures ont été réalisées avec le spectromètre acousto-optique WBS. Le signal double bande filtré à la sortie du mélangeur est appliqué à un modulateur acousto-optique correspondant à une cellule de Bragg. Quatre cellules de Bragg sont alors utilisées pour diffracter un faisceau laser, dont les figures de diffraction mesurées par quatre détecteurs CCD⁽¹⁹⁾ [191, 337, 109] sont analysées pour fournir le spectre final de la région observée.

(14). *Local Oscillator*

(15). *Semiconductor-Insulator-Semiconductor*

(16). *Hot Electron Bolometer*

(17). *Upper Side Band*

(18). *Lower Side Band*

(19). *Charge Coupled Device*

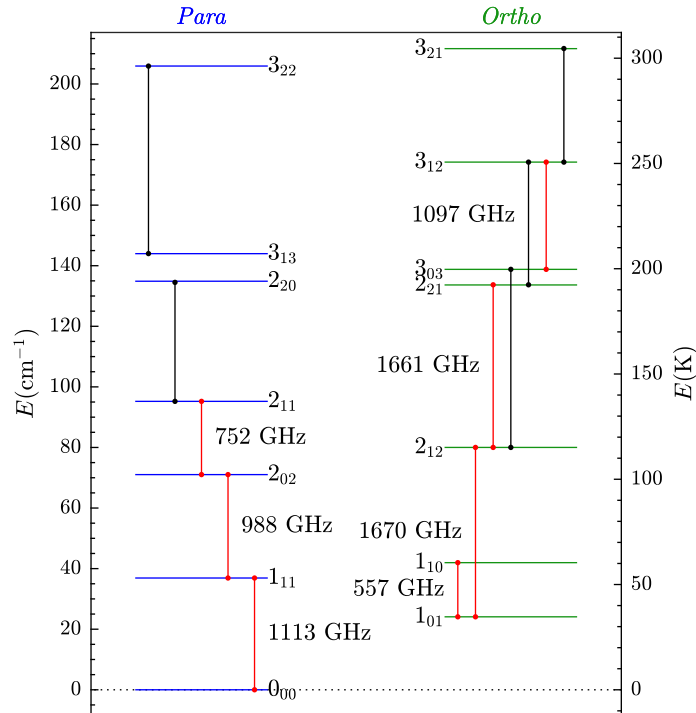


Fig. II.4 Transitions rotationnelles de l'eau dans la plage de fréquence d'Herschel. Les transitions de H_2^{16}O observées dans la Barre d'Orion sont représentées en rouge et sont accompagnées de leur fréquence.

Pour chaque observation, une mesure de référence est réalisée. Compte tenu des différentes géométries des sources observées, plusieurs modes de calibration peuvent être utilisés [332, 363]. Deux méthodes, *position switch* et *dual beam switch* (DBS), consistent à observer une région sans émission infrarouge, la différence résidant dans l'amplitude du déplacement de la zone observée. En mode *position switch*, le télescope peut mesurer une référence jusqu'à un décalage de 2° par rapport à la zone à observer. Pour le mode *dual beam switch*, un miroir interne permet de passer rapidement de la position de référence à la zone à observer jusqu'à un décalage de $3'$. Dans le cas de sources étendues, une source interne peut être utilisée comme référence (*load chop*) ou encore un spectre mesuré avec une petite variation de la fréquence du LO (*frequency switch*) peut servir de référence pour ôter un signal indépendant de la fréquence comme le fond continu. Pour les modes *dual beam switch* et *load chop*, les changements de configuration interne du télescope modifient le parcours optique pouvant conduire à la présence d'ondes stationnaires résiduelles dans les spectres (*optical standing waves*). De même, étant donné que la réponse du télescope n'est pas la même pour toutes les fréquences du LO, ces oscillations peuvent aussi être observées en mode *frequency switch*.

Roelfsema et col. [332] ont donné une première calibration de *Herschel*/HIFI qui a ensuite été raffinée par des observations de Mars en prenant en compte un modèle optique complet du télescope [270, 345].

II.3.2 Observations

Dans le cadre du programme HEXOS⁽²⁰⁾ [33], sept transitions rotationnelles de H₂¹⁶O (voir figure II.4) et une transition rotationnelle de H₂¹⁸O ont été observées de mars à octobre 2011 en direction du maximum d'émission de CO⁺⁽²¹⁾ dans la Barre d'Orion [354]. *Herschel*/HIFI avec le WBS comme détecteur a été utilisé en mode *load chop*, *fast dual beam switch* et *frequency switch* [332]. La plage de fréquence contenant la transition *para* fondamentale de H₂¹⁸O (1₁₁ → 0₀₀) a également été analysée. L'intensité de ces raies a déjà été rapportée par Nagy et col. [280] et une première analyse a été effectuée par Choi [88].

La distribution spatiale des raies d'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion a également été observée pour cinq transitions de H₂¹⁶O et une transition de H₂¹⁸O. Ces observations ont été effectuées de février 2010 à septembre 2012 dans le cadre du programme HEXOS, du programme déposé par Habart et col. [171] et de programmes de calibration⁽²²⁾, en utilisant HIFI en mode *on-the-fly* (OTF) avec le WBS comme détecteur. Ce mode d'observation permet de mesurer en continue des spectres tout en balayant par ligne une certaine région spectrale. Ces cartes d'émission infrarouge de l'eau explorent un champ d'environ 50''×100'' perpendiculairement à la Barre, sauf pour les transitions de H₂¹⁶O 1₁₀ → 1₀₁ et 2₁₂ → 1₀₁ où seule une coupe de 100'' perpendiculairement à la Barre et passant par le pic de CO⁺ a été réalisée. La transition H₂¹⁶O 1₁₀ → 1₀₁ a aussi été observée sur une zone de 600''×2500'' incluant l'amas du Trapèze avec une faible résolution spatiale (échantillonnage sur une grille de 40'').

Les données brutes ont été extraites avec HIPE⁽²³⁾ version 14.1.0 [292]. Les cartes d'émission infrarouge ont été ré-échantillonnées avec le logiciel GILDAS⁽²⁴⁾ diminuant la résolution spatiale de 5 % par rapport au champ (HPBW) d'*Herschel* (voir table II.1).

Afin de déterminer l'intensité des transitions de l'eau à leur maximum d'émission dans la Barre d'Orion, ces distributions spatiales ont été comparées à trois cartes d'émission de CO (voir section II.3.5.b). La distribution spatiale d'intensité de CO 1 → 0 a été obtenue en combinant les observations interférométriques du radiotélescope CARMA⁽²⁵⁾ et de NRO45⁽²⁶⁾ dans le cadre du programme CARMA-NRO Orion Survey [223]. Les émissions de ¹²CO 6 → 5 et ¹³CO 6 → 5 ont été observées avec le CSO⁽²⁷⁾ [240]. Ces cartes d'émission infrarouge du monoxyde de carbone ont respectivement une résolution de 9'' sur un champ de 2°×2° et une résolution de 11'' sur un champ de 3'×4' et 3'×2.5'. La liste des observations utilisées est donnée dans la table II.1.

II.3.3 Calibration

La calibration absolue des observations d'*Herschel* est en partie réalisée par HIPE [345]. Les spectres extraits sont exprimés en température d'antenne T_A^{*}. Cette température correspond à la puissance de bruit générée par une résistance (rayonnement de corps noir) à la température T_A corrigée de l'efficacité de couplage vers l'avant du télescope η_i (*forward efficiency*) [362]. Les radiotélescopes ont une réponse qui dépend de l'angle d'observation et qui comprend plusieurs

(20). *Herschel observations of the EXtra-Ordinary Sources*

(21). α₂₀₀₀ = 05^h35^m20.61^s, δ₂₀₀₀ = -05°25'14.0''

(22). calibration_pvhifi_37 et calibration_pvhifi_85

(23). *Herschel Interactive Processing Environment*

(24). <https://www.iram.fr/IRAMFR/GILDAS/>

(25). *Combined Array for the Research in Millimeter Astronomy*

(26). *Nobeyama Radio Observatory 45m telescope*

(27). *Caltech Submillimeter Observatory*

TABLE II.1 – Observations analysées pour l'étude des raies d'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion.

Molécule	Spin ^a	Transition	ν^b (GHz)	E_{up}^b (K)	HPBW ^c (")	HIFI band	Mode d'observation	t_{int}^d (sec)	Observation Id.
H ₂ ¹⁶ O	o	1 ₁₀ → 1 ₀₁	556.936	60.96	37	1B	Load Chop	103.3	1342215923 ^e
						1A	Load Chop	126.3	1342218527 ^f
						1B	On-The-Fly	4.0	1342215922
						1B	On-The-Fly	3.0	1342228626
	p	1 ₁₁ → 0 ₀₀	1113.343	53.43	19	4B	Load Chop	105.8	1342217720
						4B	On-The-Fly	2.9	1342215970
	o	2 ₁₂ → 1 ₀₁	1669.905	114.38	12	6B	Fast DBS	1274	1342229840 ^g
						6B	Fast DBS	134.6	1342218426 ^h
						6B	On-The-Fly	4.0	1342251054
	p	2 ₀₂ → 1 ₁₁	987.927	100.85	21	4A	Load Chop	105.8	1342218628
						4A	On-The-Fly	2.9	1342218217
		2 ₁₁ → 2 ₀₂	752.033	136.94	28	2B	Load Chop	94.0	1342216378
2B						On-The-Fly	3.9	1342190848	
2B						On-The-Fly	4.9	1342190849	
2B						On-The-Fly	2.9	1342203221	
2B	On-The-Fly	3.9	1342203222						
o	2 ₂₁ → 2 ₁₂	1661.008	194.09	13	6B	Fast DBS	1274	1342229840	
o	3 ₁₂ → 3 ₀₃	1097.365	249.44	19	4B	Load Chop	105.8	1342217720	
H ₂ ¹⁸ O	o	1 ₁₀ → 1 ₀₁	547.676	60.46	38	1A	Freq. Switch	5278	1342205273
						1A	On-The-Fly	3.96	1342216355
	p	1 ₁₁ → 0 ₀₀	1101.697	52.87	19	4B	Load Chop	105.8	1342217720 ⁱ
CO		1 → 0	115.271	5.53	9				[223]
		6 → 5	691.4737	116.16	11				[240]
¹³ CO		6 → 5	661.0677	111.05	11				[240]

Notes. (a) o : *ortho*, p : *para*. (b) Fréquence de la transition et énergie rotationnelle de l'état excité de départ [161]. (c) Champ du télescope moyenné sur les deux états de polarisations (*Half-Power Beam Width*) [270]. (d) Temps d'intégration donné par l'entête des fichiers FITS. (e) Par la suite cette transition est notée H₂¹⁶O 1₁₀ → 1₀₁-a. (f) Par la suite cette transition est notée H₂¹⁶O 1₁₀ → 1₀₁-b. (g) Par la suite cette transition est notée H₂¹⁶O 2₁₂ → 1₀₁-a. (h) Par la suite cette transition est notée H₂¹⁶O 2₁₂ → 1₀₁-b. (i) On ne considérera que la limite supérieure pour la transition *para* 1₁₁ → 0₀₀ de H₂¹⁸O.

lobes. Afin de ne considérer que le lobe principal de détection du télescope, la température d'antenne est convertie en température de brillance dans le lobe principale T_{mb} (*main-beam brightness temperature*) :

$$T_{mb} = \frac{\eta_l}{\eta_{mb}} T_A^* \quad (\text{II.1})$$

où $\eta_l = 0.96$ [332] et η_{mb} représente le couplage du télescope avec la source (*main-beam efficiency*), c'est-à-dire la fraction de puissance totale dans le lobe principal.

Les paramètres utilisés pour décrire le télescope comme η_{mb} (~ 0.6) ou le HPBW, dépendant de la fréquence et de la polarisation, sont donnés par Mueller et col. [270, 345]. Ces valeurs,

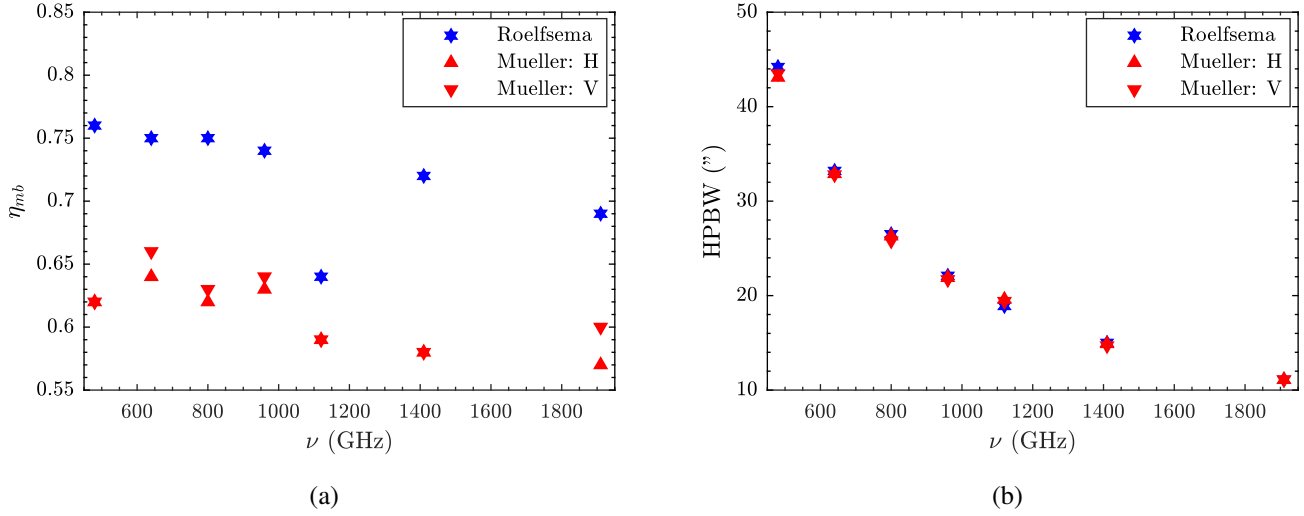


Fig. II.5 Comparaison de la calibration de *Herschel/HIFI* donnée par Roelfsema et col. [332] et Mueller et col. [270] pour (a) le couplage du télescope avec la source et (b) le champ du télescope. Les résultats de Mueller avec la distinction sur les deux polarisations ont été adoptée dans cette étude.

basées sur des observations de Mars avec un modèle optique complet pour *Herschel*, peuvent différer de 20 % par rapport aux précédentes valeurs publiées supposant un champ gaussien [332]. La comparaison entre les deux calibrations est donnée sur la figure II.5. Les valeurs exactes utilisées pour chaque observation sont listées par Putaud et col. [323] et sont données dans l'annexe A.

Les spectres sont généralement représentés en fonction de V_{LSR} , vitesse dans le référentiel standard local au repos (*local standard of rest velocity*). En effet, comme les milieux sondés ont une vitesse différente de celle du télescope, les transitions sont décalées en fréquence par effet Doppler. V_{LSR} correspond donc au décalage Doppler par rapport à la fréquence théorique de la transition exprimé en vitesse. Cette convention permet de comparer facilement les différentes transitions entre elles afin notamment de savoir si elles proviennent de la même région.

Une attention particulière a été portée aux corrections des lignes de base. Si dans la majeure partie des cas une ligne de base linéaire est suffisante, pour le mode d'observation *frequency switch* des ondes stationnaires résiduelles doivent être corrigées par un polynôme d'ordre 4 autour de la raie d'émission. Après correction, les spectres sont moyennés entre les deux polarisations en prenant en compte une pondération basée sur le bruit de chaque spectre :

$$T_{\text{Weight}} = \frac{w_H T_H + w_V T_V}{w_H + w_V} \quad (\text{II.2})$$

où $T_{H/V}$ est la température de brillance pour les polarisations H et V et $w_{H/V}$ la pondération de chaque polarisation correspondant à $1/\sigma^2$, avec σ la moyenne quadratique du spectre dans une zone sans raie d'émission. Dans le cas où l'on dispose de plusieurs observations de la même transition (cas des spectres de $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ et $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ et de la distribution spatiale d'intensité de $2_{11} \rightarrow 2_{02}$), le spectre final sera la pondération des spectres H et V de chaque observation.

II.3.4 Distribution spatiale d'émission infrarouge de l'eau

Afin d'avoir une représentation de l'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion, on considère les cartes d'émission infrarouge mesurées par *Herschel*/HIFI en mode OTF. Ces cartes représentent la distribution d'émission spatiale de l'eau, c'est-à-dire l'intensité intégrée d'une raie en fonction de la position. La position est repérée dans le système de coordonnées équatoriales en fonction de l'ascension droite (RA ⁽²⁸⁾) α et de la déclinaison (DEC) δ . L'ascension droite est la distance angulaire le long de l'équateur céleste par rapport au point vernal (position du Soleil lors de l'équinoxe de mars). Elle est exprimée en heure ⁽²⁹⁾ et définie positive vers l'est. La déclinaison est la distance angulaire par rapport à l'équateur céleste et est définie positive vers le nord.

La figure II.6a donne la distribution spatiale d'émission de la transition *ortho* fondamentale $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ de H_2^{16}O dans la nébuleuse d'Orion. La zone d'émission intense correspond à la région à proximité de l'amas du Trapèze et Orion BN/KL. On distingue ensuite nettement au sud-est la Barre d'Orion [260]. On notera également la présence d'OMC-2 au nord.

Si on regarde plus en détail l'émission infrarouge de l'eau à proximité de la Barre d'Orion (figure II.6b), on voit que l'émission est centrée sur un axe environ $15''$ plus en profondeur dans

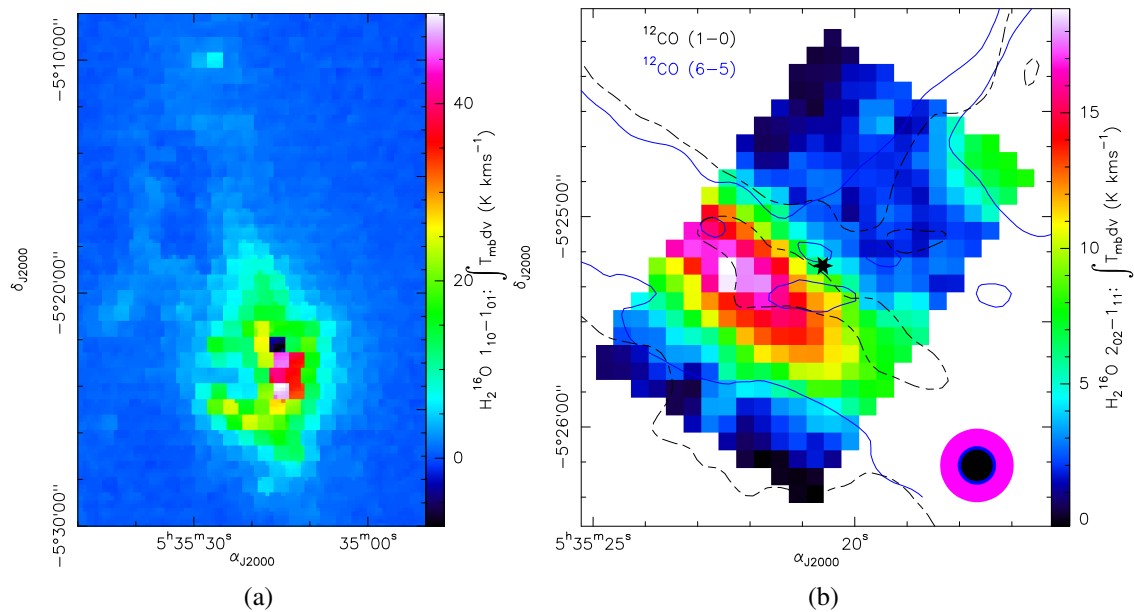


Fig. II.6 Distribution spatiale d'intensité de H_2^{16}O pour (a) la transition *ortho* $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ intégrée entre 6.7 km s^{-1} et 14.5 km s^{-1} autour de $\Theta^1 \text{ Ori C}$, et pour (b) la transition *para* $2_{02} \rightarrow 1_{11}$ de H_2^{16}O intégrée entre 7.7 km s^{-1} et 13.5 km s^{-1} centrée sur la Barre d'Orion. L'étoile correspond à la position du pic de CO^+ . Les contours représentent l'émission à 60 % et 80 % du maximum d'intensité des transitions de $^{12}\text{CO } 1 \rightarrow 0$ (tiret noir) intégrées entre 8 km s^{-1} et 13 km s^{-1} et $^{12}\text{CO } 6 \rightarrow 5$ (trait plein bleu) intégrées entre 2 km s^{-1} et 17 km s^{-1} . Le champ du télescope correspondant aux fréquences des trois traceurs est indiqué par le disque magenta pour l'eau, bleu pour $^{12}\text{CO } 6 \rightarrow 5$ et noir pour $^{12}\text{CO } 1 \rightarrow 0$. Le champ UV de l'amas du trapèze provient du coin supérieur droit.

(28). Right Ascension

(29). Pour l'ascension droite, $1 \text{ h} = 15^\circ$

le nuage que la région spatiale du pic de CO^+ [88]. On remarque que l'émission de ^{12}CO apparaît entre celle de la transition $2_{02} \rightarrow 1_{11}$ de l'eau et la position du pic de CO^+ . On gardera néanmoins en tête que les différentes résolutions des cartes d'émission infrarouge peuvent induire un décalage apparent si les distributions spatiales d'intensité sont asymétriques (voir section II.3.5.b).

Les observations réalisées avec *Herschel*/PACS ont révélé un décalage entre les émissions de CO rotationnellement excité et OH, et celle de H_2O [156, 301]. Les émissions infrarouges de CO et OH apparaissant plus proches du front d'ionisation que celle de l'eau, on en déduit que l'eau émet majoritairement depuis un milieu plus froid et plus sombre que celui qui abrite CO et OH. On notera également que la distribution spatiale d'intensité associée à CO est plus large que celle de l'eau, indiquant une zone de forte abondance de l'eau plus localisée que celle de CO. On discutera dans la section II.3.5.b des distributions spatiales de chaque transition de l'eau.

II.3.5 Intensités des raies d'émission infrarouge de l'eau

En mode OTF, permettant la mesure des cartes d'émission infrarouge, le temps d'observation pour chaque point spatial est faible, ce qui entraîne généralement un faible rapport signal-sur-bruit sur les spectres mesurés. Par ailleurs, seules cinq transitions de H_2^{16}O ont été observées en mode OTF. Afin d'avoir un jeu de données le plus complet possible et avec le meilleur rapport signal-sur-bruit, nous avons d'abord mesuré l'intensité des transitions de l'eau dans la Barre d'Orion à partir des spectres obtenus à position fixe en direction du pic de CO^+ avec un grand temps d'observation, puis nous avons estimé un facteur multiplicatif à appliquer aux intensités pour se ramener au maximum d'émission de l'eau dans la Barre d'Orion pour chaque transition.

II.3.5.a Profils de raie

La figure II.7 donne les spectres observés dans la région spatiale du pic de CO^+ dans les deux états de polarisation. La calibration décrite en section II.3.3 a été appliquée. Pour la plupart des transitions, il y a un bon accord entre les spectres mesurés sur chaque polarisation. On remarque néanmoins que pour les transitions $2_{02} \rightarrow 1_{11}$, $2_{11} \rightarrow 2_{02}$ et $3_{12} \rightarrow 3_{03}$, l'intensité de la polarisation H est plus faible. Le faible champ du télescope pour ces transitions (table II.1) dans une région où l'intensité change rapidement avec la position rend les observations plus sensibles aux écarts de pointés entre les deux polarisations, et en particulier pour ces transitions pour lesquelles les écarts sont importants (voir table II.2 et figure II.10).

Si les transitions entre états rotationnels excités ont un profil cohérent avec un profil gaussien, les transitions fondamentales de H_2^{16}O ($1_{10} \rightarrow 1_{01}$, $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ et $2_{12} \rightarrow 1_{01}$) présentent un profil avec deux composantes de vitesse autour de 9.5 km s^{-1} et 11.5 km s^{-1} . Ces composantes pourraient être associées à des molécules situées dans deux nuages différents dans le champ ou dans la ligne de visée vers la position du pic de CO^+ . En effet, d'autres études ont montré que la Barre d'Orion est caractérisée par une vitesse de 10.6 km s^{-1} alors que Orion Ridge correspond à $V_{LSR} = 9.0 \text{ km s}^{-1}$ [377, 157, 280, 98]. De plus, des observations des petits hydrocarbures ont révélé une vitesse de OMC-1 entre 8 km s^{-1} et 9 km s^{-1} [97], en bon accord avec le décalage des raies de CH^+ de 9 km s^{-1} devant la Barre à 11 km s^{-1} derrière [301]. On compare l'évolution des profils de raie d'une transition fondamentale $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ et d'une transition excitée $2_{11} \rightarrow 2_{02}$ au travers de la Barre d'Orion dans la figure II.8. On voit que la transition fondamentale est détectée sur toute la longueur de la coupe alors que la transition excitée est localisée au niveau de la Barre. La transition fondamentale $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ présente un profil de raie différent en fonction de la profondeur dans le nuage. Avant le front d'ionisation, la transition présente une seule composante à une vitesse

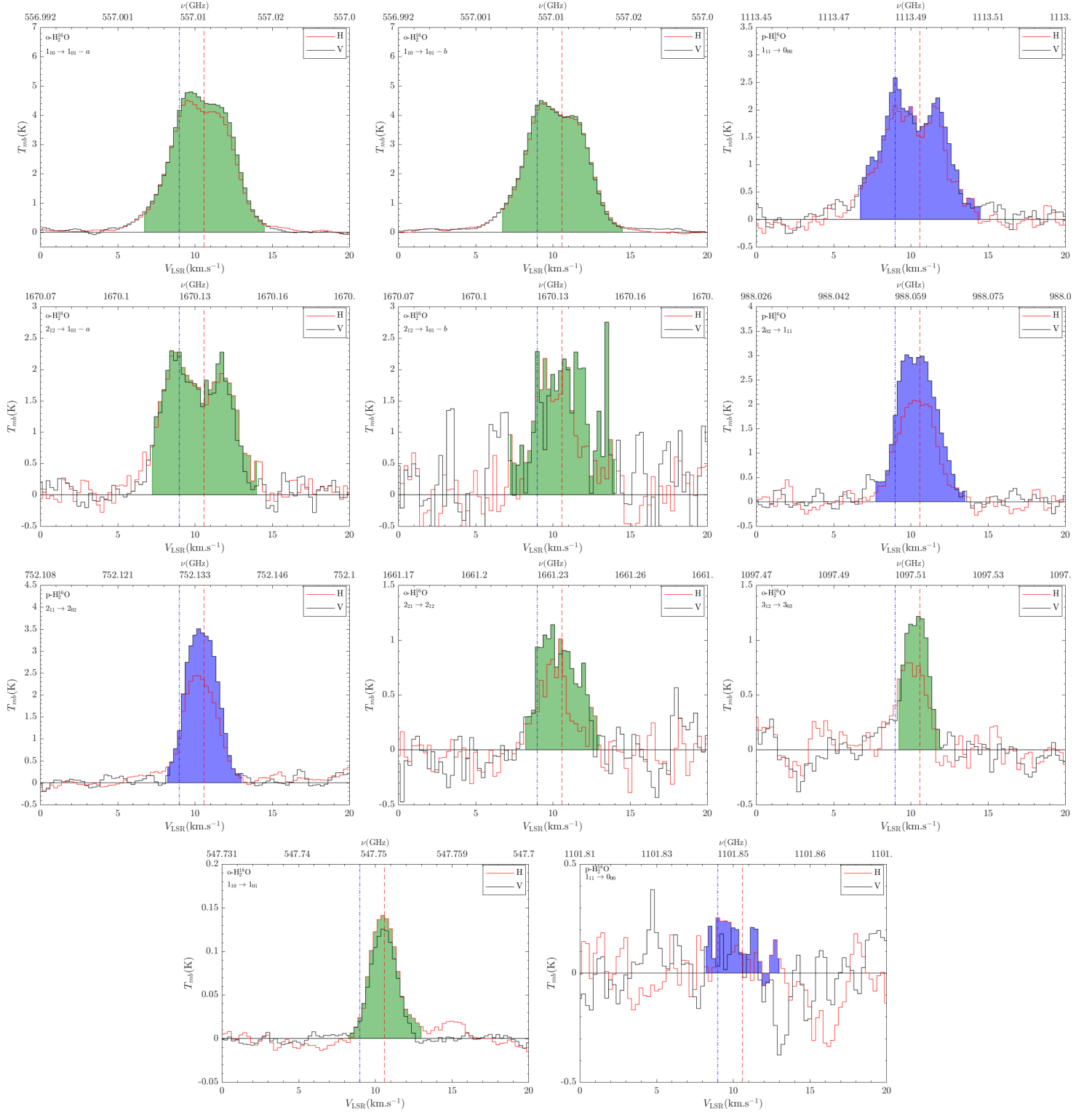


Fig. II.7 Transitions de H_2^{16}O et H_2^{18}O dans la région spatiale du pic de CO^+ dans la Barre d'Orion après calibration. Les spectres en rouge et noir correspondent respectivement aux polarisations H et V. Les aires en bleu et vert sont les plages d'intégration des transitions para et ortho. Les tirets rouges correspondent à la vitesse typique de la Barre d'Orion et les tiret-points bleus à celle de Orion Ridge.

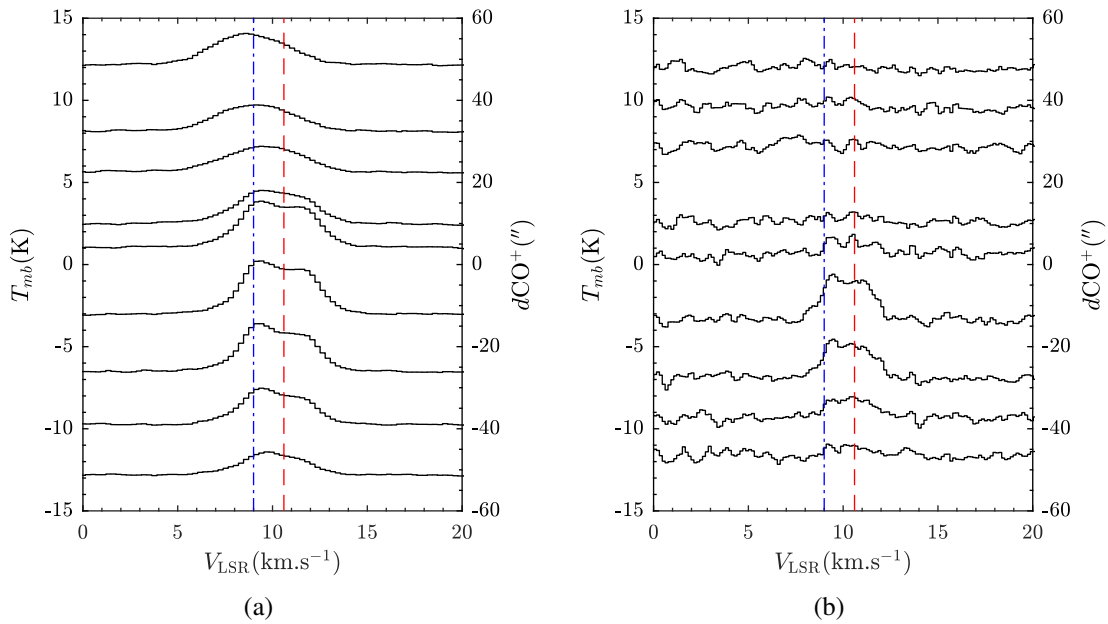


Fig. II.8 Profils des transitions (a) $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ et (b) $2_{02} \rightarrow 1_{11}$ de H_2^{16}O au travers de la Barre d'Orion. La distance au pic de CO^+ est indiquée par la position de la ligne de base sur l'axe de droite, les valeurs positives étant en direction de l'amas du Trapèze. La position des observations correspondant aux spectres représentés est indiquée sur la figure II.10. Les tirets rouges correspondent à la vitesse typique de la Barre d'Orion et les tiret-points bleus à celle de Orion Ridge.

proche de 9 km s^{-1} , en bon accord avec la vitesse de OMC-1, puis, au niveau de la Barre, on voit apparaître deux maxima à des vitesses différentes qui s'estompent progressivement pour retrouver globalement une seule composante à une vitesse proche de 10 km s^{-1} . Cette description est assez proche de ce qui a été rapporté pour CH^+ [301].

Cependant la largeur des raies avant le front d'ionisation ne permet pas d'expliquer un profil qui correspondrait à deux raies fines superposées. Comme on le vérifiera par la suite, ce profil à deux composantes pour les transitions fondamentales s'explique plutôt par l'absorption des photons par les couches externes lorsqu'ils s'échappent du nuage [88]. En effet, comme les transitions fondamentales sondent des états généralement plus peuplés que les états excités, elles sont souvent plus optiquement épaisses que les transitions depuis des niveaux de plus haute énergie. Par ailleurs, les raies à deux composantes ont une largeur à mi-hauteur (FWHM⁽³⁰⁾) autour de 4.5 km s^{-1} alors que les raies des transitions excitées ont une largeur proche de 2.5 km s^{-1} , comme on peut le voir dans la table II.2. Ces largeurs sont proches de celles déterminées par Choi [88] et sont en bon accord avec les largeurs obtenues pour les raies optiquement épaisses et optiquement minces dans la Barre d'Orion [183, 86, 97, 280]. L'auto-absorption des transitions fondamentales est ainsi caractérisée par une vitesse $V_{LSR} = 10.6 \text{ km s}^{-1}$ correspondant à la vitesse centrale des transitions optiquement minces et qui est égale à la vitesse de la Barre d'Orion [280]. Donc, compte tenu de la géométrie de la Barre d'Orion vue de face puis de côté et de nouveau de face, les changements dans les profils de raie perpendiculairement à la Barre peuvent s'expliquer

(30). full width at half maximum

TABLE II.2 – Intensités des transitions de l'eau observées au pic de CO⁺ dans la Barre d'Orion.

Transition	Pol.	RA-DEC ^a (^{''})		ΔV_{int}^b (km s ⁻¹)	$\int T_{mb} dV^c$ (K km s ⁻¹)	ΔV_{Line}^d (km s ⁻¹)	V_{LSR}^e (km s ⁻¹)	σ^f (K)	SNR ^g	
H₂¹⁶O	1₁₀ → 1_{01-a}	H	1.6	4.8	[6.7-14.5]	21.02±0.22	4.3±0.3	10.6±0.4	5.2 × 10 ⁻²	1409
		V	-0.2	-1.6	[6.7-14.5]	22.58±0.23	4.6±0.3	10.8±0.6	5.4 × 10 ⁻²	1507
	1₁₀ → 1_{01-b}	H	0.9	3.4	[6.7-14.5]	20.37±0.24	4.6±0.5	10.7±0.8	5.6 × 10 ⁻²	1172
		V	-2.7	-2.2	[6.7-14.5]	20.56±0.25	4.3±0.8	10.8±0.2	5.8 × 10 ⁻²	1087
	1₁₁ → 0₀₀	H	-1.0	1.5	[6.7-14.5]	9.63±0.44	4.4±0.8	10.8±0.5	9.7 × 10 ⁻²	87
		V	2.2	0.0	[6.7-14.5]	10.93±0.45	4.3±0.5	10.7±0.6	1.0 × 10 ⁻¹	100
	2₁₂ → 1_{01-a}	H	0.2	0.8	[7.2-14.0]	10.41±0.46	5.2±0.4	10.7±0.7	1.0 × 10 ⁻¹	99
		V	0.4	0.1	[7.2-14.0]	10.10±0.47	4.9±1.1	10.8±0.8	9.5 × 10 ⁻²	99
	2₁₂ → 1_{01-b}	H	-1.9	-0.3	[7.2-14.0]	6.76±1.33	4.9±1.4	10.1±0.3	2.7 × 10 ⁻¹	7.0
		V	-2.0	0.5	[7.2-14.0]	8.38±1.77	4.0±0.3	11.3±3.3	3.5 × 10 ⁻¹	6.0
	2 ₀₂ → 1 ₁₁	H	-1.2	2.0	[7.7-13.5]	6.47±0.28	2.9±0.8	10.6±0.9	7.6 × 10 ⁻²	185
		V	1.8	0.1	[7.7-13.5]	9.64±0.38	3.0±0.8	10.3±0.9	6.7 × 10 ⁻²	518
	2 ₁₁ → 2 ₀₂	H	-0.4	3.0	[8.2-13.0]	6.51±0.26	2.6±0.6	10.2±0.7	7.3 × 10 ⁻²	140
		V	0.9	-1.3	[8.2-13.0]	9.13±0.22	2.4±0.4	10.5±0.6	9.8 × 10 ⁻²	171
	2 ₂₁ → 2 ₁₂	H	0.2	10.8	[8.2-13.0]	2.04±0.45	1.4±1.0	10.2±0.7	9.3 × 10 ⁻²	17
		V	0.4	0.1	[8.2-13.0]	3.20±0.55	2.4±0.5	9.9±1.2	8.9 × 10 ⁻²	42
3 ₁₂ → 3 ₀₃	H	-1.0	1.5	[9.2-12.0]	1.43±0.24	2.1±0.6	10.1±0.8	1.1 × 10 ⁻¹	6.6	
	V	2.2	0.0	[9.2-12.0]	2.27±0.23	1.9±0.6	10.3±0.7	1.3 × 10 ⁻¹	10	
H₂¹⁸O	1 ₁₀ → 1 ₀₁	H	-0.7	-1.5	[8.2-13.0]	0.31±0.02	1.9±0.5	10.5±0.4	6.1 × 10 ⁻³	71
		V	1.9	4.6	[8.2-13.0]	0.26±0.01	1.9±0.3	10.6±0.2	3.0 × 10 ⁻³	220
	1 ₁₁ → 0 ₀₀	H	-1.0	1.5	[8.2-13.0]	0.43±0.30			8.5 × 10 ⁻²	1.0
		V	2.2	0.0	[8.2-13.0]	0.25±0.30			8.5 × 10 ⁻²	1.5

Notes. (a) Décalage par rapport au pic de CO⁺ ($\alpha_{2000} = 05^h35^m20.61^s$, $\delta_{2000} = -05^\circ25'14.0''$). (b) Bornes d'intégration en vitesse pour la mesure de l'intensité. (c) Intensité intégrée de la transition. Une ligne de base linéaire a été ajustée sur le spectre en dehors des bornes d'intégration, sauf pour la transition de H₂¹⁸O 1₁₀ → 1₀₁, où un polynôme d'ordre 4 a été ajusté pour compenser les oscillations dues à des ondes stationnaires. (d) Largeur totale à mi-hauteur (FWHM). (e) Vitesse centrale de la transition. Pour les transitions optiquement épaisses indiquées en gras, la valeur reportée correspond à la vitesse du creux d'absorption. (f) Valeur efficace (rms) pour le calcul du poids de la transition pour la moyenne pondérée entre les deux polarisations. (g) Rapport signal-sur-bruit.

par le fait que l'augmentation de la densité de colonne au niveau de la Barre d'Orion rend les transitions fondamentales optiquement épaisses localement.

Néanmoins, le profil des raies est légèrement asymétrique avec une largeur plus importante à basse vitesse, ce qui pourrait correspondre à une contamination de la raie par du signal provenant de OMC-1 ou Orion Ridge. Cette asymétrie est également observée sur les raies de CO rotationnellement excité [204]. Afin d'éviter de surestimer l'intensité des transitions en prenant en compte du signal qui n'est pas associé à la Barre d'Orion, les bornes d'intégration sont déterminées à partir de la demi-largeur à mi-hauteur à haute vitesse en supposant la vitesse centrale à 10.6 km s⁻¹ et un profil de raie symétrique. Les bornes d'intégration et la surface de raie pour chaque observation sont listées dans la table II.2.

Les intensités et leurs incertitudes rapportées dans la table II.2 ont été mesurées en suivant les

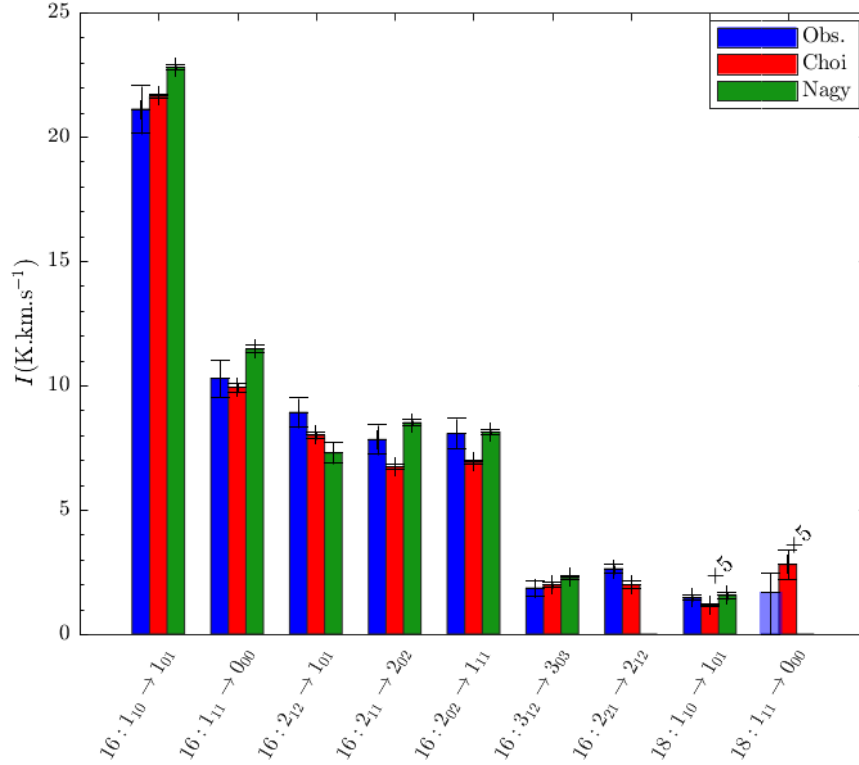


Fig. II.9 Comparaison des intensités des transitions de H_2^{16}O et H_2^{18}O (multipliées par un facteur 5) observées au pic de CO^+ [88, 86, 280] après prise en compte de la calibration. Pour la transition para de H_2^{18}O $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ seule la limite supérieure est observée.

relations :

$$I_{obs} = \sum_i^{N_{int}} T_{mb,i} \Delta V \quad (II.3)$$

$$\Delta I_{obs} = \sqrt{\frac{N_{int}}{N} \sum_i^N T_{mb,i}^2 \Delta V}$$

où N_{int} est le nombre de canaux de vitesse de largeur ΔV dans la plage d'intégration, et N le nombre de canaux en dehors de la plage d'intégration sur lesquels le signal est "plat". En considérant les spectres moyennés avec l'équation (II.2) et les valeurs efficaces σ (rms) de la table II.2, les intensités de chaque transition sont mesurées avec l'équation (II.3) et rapportées dans la table II.3. La figure II.9 montre que les intensités mesurées pour H_2^{16}O sont en bon accord avec celles obtenues par Choi et col. [86, 88] et Nagy et col. [280]. Le plus gros écart relatif ($\sim 20\%$) entre nos intensités et celles de Nagy et col. [280] est obtenu pour la transition $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ pour laquelle seule l'observation $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ -b (table II.1) avec un faible temps d'intégration avait été utilisée. On notera que ces intensités sont deux fois plus élevées que celles mesurées avec *Herschel*/SPIRE et moyennées le long de la Barre [170], ce qui peut s'expliquer par une distribution spatiale d'intensité qui n'est pas homogène le long de la Barre d'Orion (voir figures II.6a et II.10).

L'intensité de la transition *ortho* de H_2^{18}O est équivalente à celles déjà rapportées [86, 280], mais, la transition *para* de H_2^{18}O n'est pas détectée dans notre jeu de données. Avec un rapport signal-sur-bruit proche de 1, on obtient une limite supérieure de l'intensité presque deux fois plus faible que l'intensité mesurée par Choi et col. [86]. La détection de cette transition n'a pas non plus été rapportée par Nagy et col. [280].

II.3.5.b Recouvrement

Afin de pouvoir comparer les intensités de chaque transition pour en déduire l'excitation et l'OPR des molécules d'eau dans la Barre d'Orion, il est important de vérifier que chaque observation sonde la même région du nuage. Si on omet les erreurs de pointé du télescope par rapport au pic de CO^+ , on constate que la taille du champ d'*Herschel* varie d'un facteur 3 (table II.1) entre la transition de plus basse fréquence (548 GHz) et celle de plus haute (1670 GHz). Étant donné qu'à cette position l'intensité des transitions de l'eau varie rapidement selon un axe perpendiculaire à la Barre, le télescope ne va pas collecter la même fraction de signal émis pour chaque transition.

Par ailleurs, comme on peut le voir sur la figure II.6a, la position du pic du CO^+ n'est pas centrée sur le maximum d'émission de l'eau dans la Barre d'Orion. Ainsi seule une fraction de l'intensité émise au maximum d'émission de l'eau est collectée. Afin d'avoir une bonne description de l'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion, il est important de corriger les intensités observées pour retrouver le maximum d'émission le long de la Barre. Cela revient à déterminer le facteur de recouvrement entre le champ d'observation et la région du maximum d'intensité de l'eau, c'est-à-dire le rapport entre l'intensité mesurée et l'intensité maximale moyenne le long de la Barre d'Orion.

Pour cela, deux corrections sont à prendre en compte : le décalage du point d'observation par rapport au maximum d'émission de l'eau, et les variations du champ d'*Herschel* avec la fréquence des transitions. Une première estimation de la correction du décalage peut s'effectuer en utilisant les distributions spatiales d'émission infrarouge de l'eau (figure II.10). On considère alors le rapport entre l'intensité de l'eau au pic du CO^+ et le maximum d'intensité de l'eau le long de la Barre d'Orion. La position réelle du pointé de chaque observation, différente pour les polarisations H et V, est prise en compte (table II.2). Ce rapport, donné dans la table II.3 pour les six transitions observées en mode OTF, a des valeurs proches de 0.8. Néanmoins cette première estimation du facteur de recouvrement ne prend pas en compte le fait que les distributions spatiales d'émission infrarouge de l'eau sont déjà convoluées par le champ du télescope. Les variations d'intensités sont ainsi lissées, ce qui entraîne un élargissement artificiel de la Barre notamment à basse fréquence, modifiant l'intensité perçue au maximum d'émission.

Pour déterminer l'intensité réelle au maximum d'émission de l'eau, il faudrait déconvoluer les cartes d'émission infrarouge de l'eau. Cependant, compte tenu de la faible extension des cartes de distribution spatiale d'émission infrarouge de l'eau, leur déconvolution serait grandement entachée par des effets de bords. Nous avons donc utilisé trois cartes d'émission infrarouge de CO, ayant une extension et une résolution spatiale supérieure à celles de l'eau, comme distribution spatiale de référence. En supposant que les distributions spatiales de ces trois transitions sont proches de celle de l'eau, on peut d'un côté déterminer l'intensité maximale le long de la Barre d'Orion avec une meilleure précision et de l'autre reproduire les effets des variations du champ d'*Herschel* en convoluant les distributions au champ correspondant aux fréquences des transitions de l'eau.

Pour vérifier l'hypothèse sur les distributions spatiales équivalentes entre CO et H_2O , il faut

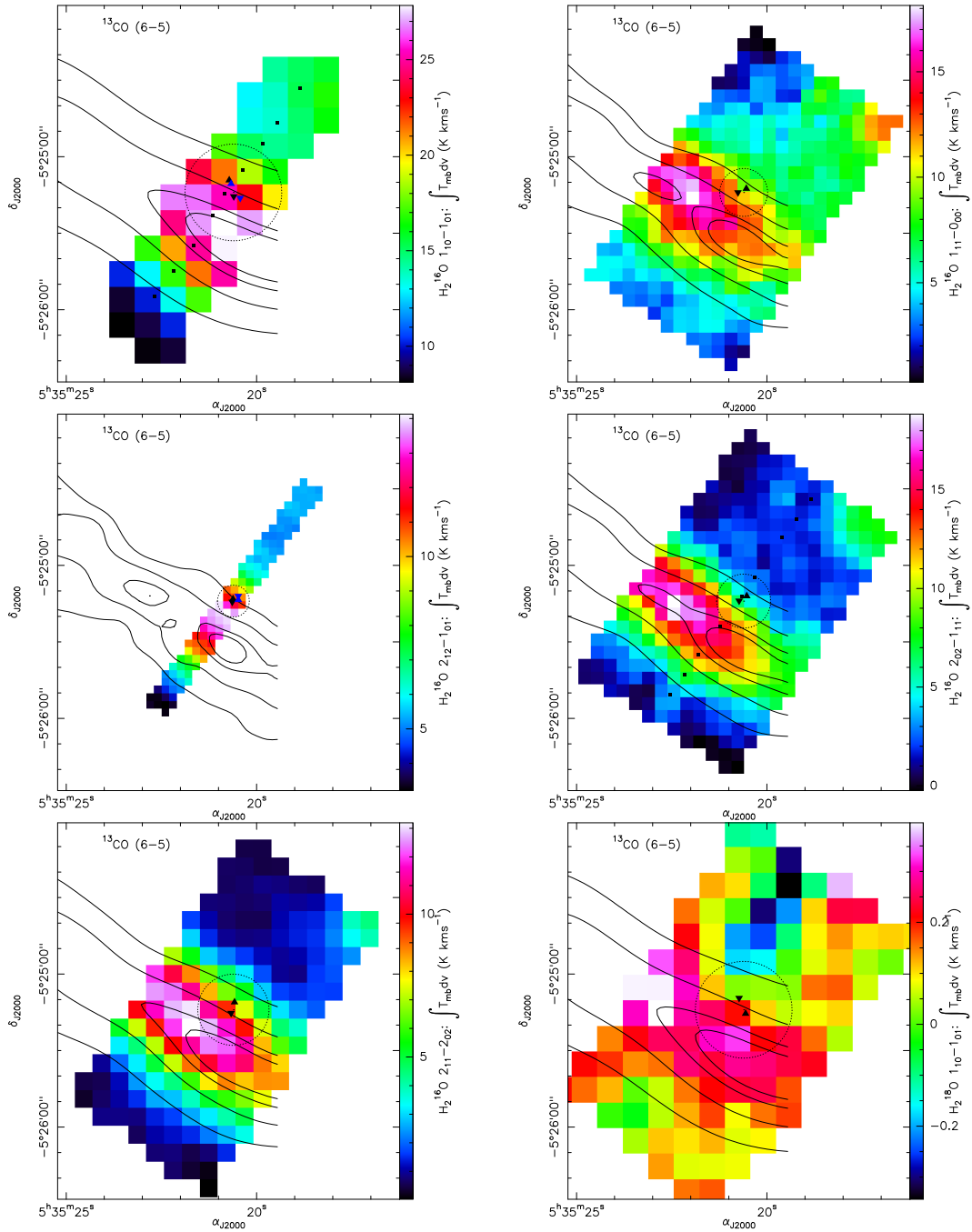


Fig. II.10 Comparaison des distributions spatiales d'émission infrarouge de l'eau (les bornes d'intégration pour chaque transition sont données dans la table II.2) et de ^{13}CO $6 \rightarrow 5$, à 95 %, 90 %, 75 % et 50 % de l'intensité maximale (intégrée entre 2 km s^{-1} et 17 km s^{-1}), convoluée au champ d'Herschel correspondant à la fréquence de la transition de l'eau (contours noirs). Les triangles noirs vers le haut et le bas sont respectivement les positions des observations pour les polarisations H et V (les triangles bleus correspondent aux transitions notées b dans la table II.1). Les cercles en pointillé noir montrent le champ d'Herschel à la fréquence de la transition de l'eau au pic de CO^+ . Les carrés noirs dans les cartes de H_2^{16}O $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ et $2_{02} \rightarrow 1_{11}$ indiquent les positions des spectres représentés dans la figure II.8.

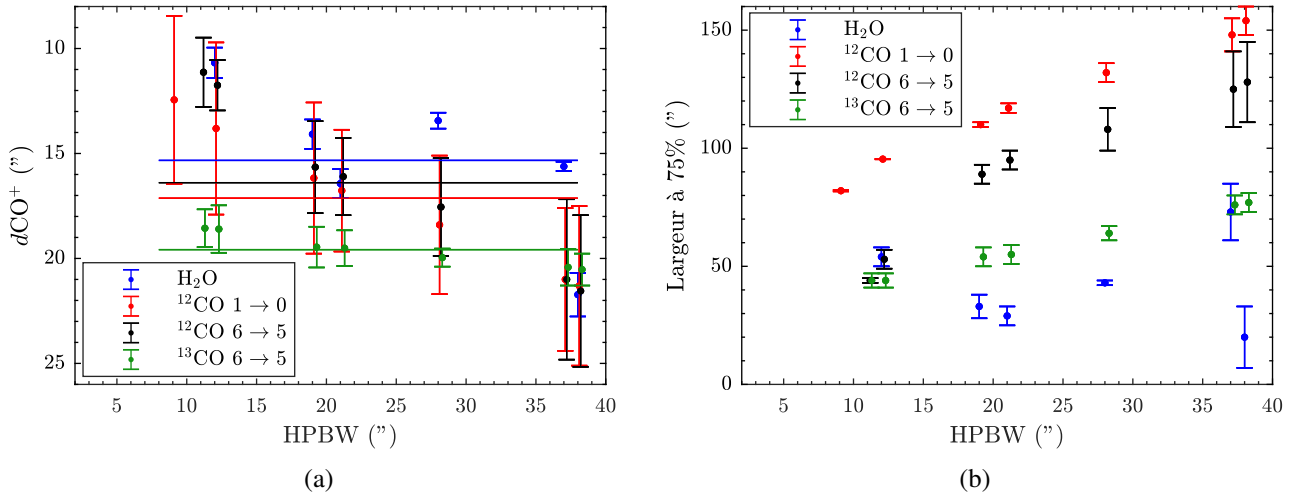


Fig. II.11 (a) Distances au pic de CO^+ (définie positive du front d'ionisation en haut à la PDR en bas) et (b) largeurs moyennes à 75 % de l'intensité maximale des distributions spatiales d'intensités de H_2O et CO en fonction du champ d'observation ou de convolution. La distance moyenne au pic de CO^+ est indiquée en trait plein. Les points de chaque traceur sont légèrement décalés par rapport au champ afin de les distinguer.

déterminer la distance entre l'axe d'émission maximale le long de la Barre et le pic d'émission de CO^+ ainsi que la largeur des distributions spatiales. Afin d'avoir des distributions comparables quel que soit le champ du télescope, les cartes de CO sont convoluées à la résolution correspondante au champ d'*Herschel* pour les transitions de l'eau. La figure II.10 compare les cartes d'émission de l'eau pour chaque transition à celle de ¹³CO 6 → 5 convoluée à la résolution correspondante. On voit dans cette figure que l'extension spatiale de l'eau est généralement bien reproduite par la convolution de ¹³CO. Néanmoins, la comparaison avec la distribution de l'eau à la meilleure résolution ($2_{02} \rightarrow 1_{11}$) révèle que ¹³CO apparaît un peu plus profondément dans le nuage. La figure II.11a donne la distance au pic de CO^+ pour le maximum d'émission de chaque transition de l'eau et de chaque distribution de CO convoluée. Elle est définie par la distance minimale entre la position du pic de CO^+ et la droite correspondant au maximum d'intensité déterminée à partir du centre des contours à 75 % et 90 % de l'intensité maximale de la distribution. Il apparaît qu'en moyenne ¹³CO 6 → 5 émet environ 4'' plus à l'intérieur du nuage que l'eau, alors que les émissions de ¹²CO sont relativement en accord avec celle de l'eau compte tenu de l'incertitude des estimations. Par ailleurs, plus la résolution diminue (*i.e.* la taille du champ augmente) plus la distance au pic de CO^+ est grande pour les deux transitions de ¹²CO alors qu'elle reste stable pour ¹³CO. Ceci s'explique par le fait que les distributions spatiales de ¹²CO sont asymétriques et s'étendent assez profondément dans la Barre, comme on peut le voir sur la figure II.6b, en ne prenant pas en compte l'émission associée à Orion Ridge au nord-ouest. En déterminant la largeur de la distribution à 75 % de l'émission maximale, on retrouve cette configuration avec une largeur qui augmente rapidement pour les transitions de ¹²CO alors que la largeur de l'émission de ¹³CO reste en accord avec celle de l'eau (Fig. II.11b). En résumé, les distributions de ¹²CO convoluées à la résolution des observations des transitions de l'eau ne présentent pas de décalage apparent par rapport à celles de l'eau mais sont plus étendues à cause de leur asymétrie à l'intérieur de la Barre. Pour ¹³CO, l'extension de ses distributions convoluées

TABLE II.3 – Intensités des transitions observées au niveau du maximum de CO⁺ et rapportées au maximum d'intensité de l'eau dans la Barre d'Orion. Le facteur de recouvrement déterminé à partir des différents traceurs est reporté.

Transition	I_{Obs}^a (K km s ⁻¹)	I_{Corr}^b (K km s ⁻¹)	Ω^c				$1/\Omega^d$	
			H ₂ O	¹² CO 1 → 0 ^e	¹² CO 6 → 5 ^f	¹³ CO 6 → 5 ^f		
H ₂ ¹⁶ O	1 ₁₀ → 1 ₀₁	21.13±0.95	27.48±1.19	0.83±0.07	0.80±0.02	0.85±0.02	0.66±0.04	1.32±0.17
	1 ₁₁ → 0 ₀₀	10.28±0.75	12.57±0.89	0.61±0.04	0.86±0.03	0.85±0.03	0.73±0.08	1.24±0.13
	2 ₁₂ → 1 ₀₁	8.91±0.60	12.46±0.83	0.78±0.04	0.86±0.03	0.79±0.01	0.72±0.04	1.28±0.11
	2 ₀₂ → 1 ₁₁	8.06±0.59	9.41±0.66	0.3±0.2	0.85±0.04	0.86±0.03	0.73±0.07	1.27±0.13
	2 ₁₁ → 2 ₀₂	7.82±0.60	9.95±0.75	0.77±0.01	0.82±0.03	0.87±0.03	0.69±0.05	1.24±0.16
	2 ₂₁ → 2 ₁₂	2.62±0.31	3.13±0.34		0.87±0.03	0.79±0.01	0.74±0.04	1.26±0.10
	3 ₁₂ → 3 ₀₃	1.85±0.18	2.24±0.20		0.86±0.03	0.85±0.03	0.73±0.08	1.24±0.13
H ₂ ¹⁸ O	1 ₁₀ → 1 ₀₁	0.29±0.02	0.36±0.02	0.6 ±0.4	0.79±0.03	0.85±0.02	0.65±0.05	1.33±0.18
	1 ₁₁ → 0 ₀₀	<0.34±0.15	<0.42±0.16		0.86±0.03	0.85±0.03	0.73±0.08	1.24±0.13

Notes. (a) Les bornes d'intégration sont approximativement 7.7 km s⁻¹ et 13.5 km s⁻¹ (voir table II.2). (b) Intensités observées corrigées du facteur de recouvrement. (c) Facteurs de recouvrement moyennés entre les polarisations H et V et les différentes observations de la même transition. (d) Facteurs de recouvrement moyennés pour chaque carte d'émission de CO. (e) [223]. (f) [240]. La carte d'émission de ¹³CO a été décalée de 4'' vers le front d'ionisation pour l'estimation du facteur de recouvrement.

est en bon accord avec celles de l'eau mais apparaît environ 4'' plus en profondeur. On notera que ce décalage est compris dans l'incertitude de pointé du CSO à ces hautes fréquences. Étant donné que l'on s'intéresse à des observations situées entre la Barre et le pic de CO⁺, l'asymétrie des distributions de ¹²CO n'aura que peu d'effet sur le facteur de recouvrement. Enfin, pour ne pas introduire de biais dû à la position de la distribution de ¹³CO elle a été décalée de 4'' vers le front d'ionisation pour déterminer le facteur de recouvrement.

À partir des cartes d'émission infrarouge de CO, le facteur de recouvrement Ω est défini par :

$$\Omega = \frac{I_{conv}}{I_0} \quad (\text{II.4})$$

où I_{conv} est l'intensité de la raie de CO aux coordonnées d'observations de l'eau après convolution de la distribution spatiale par le champ d'*Herschel* à la fréquence d'une transition de l'eau et I_0 est l'intensité de la raie de CO moyennée le long de la Barre d'Orion au centre de la zone d'émission à haute résolution. Les facteurs de recouvrement déterminés à partir de chaque distribution spatiale de ¹²CO et ¹³CO à la position de chaque observation et polarisation sont listés dans l'annexe A [323] et les valeurs moyennes sont données dans la table II.3. Comme l'émission est plus étendue pour ¹²CO, une plus grande partie du flux est perçue par le télescope et les facteurs de recouvrement sont plus grands que ceux de ¹³CO.

La valeur finale du facteur de recouvrement correspond à la moyenne des facteurs de recouvrement obtenus pour chaque traceur. Ces facteurs sont proches de 0.8 et sont cohérents avec ceux déterminés directement depuis les cartes d'émission de l'eau. On notera cependant que Joblin et col. [204] ont déterminé un facteur de recouvrement pour les transitions de CO rotationnellement excité entre 0.07 et 0.23 en prenant une largeur de 2'' pour la Barre d'Orion, basée sur les observations faites à haute résolution de SH⁺ et HOC⁺ avec ALMA indiquant

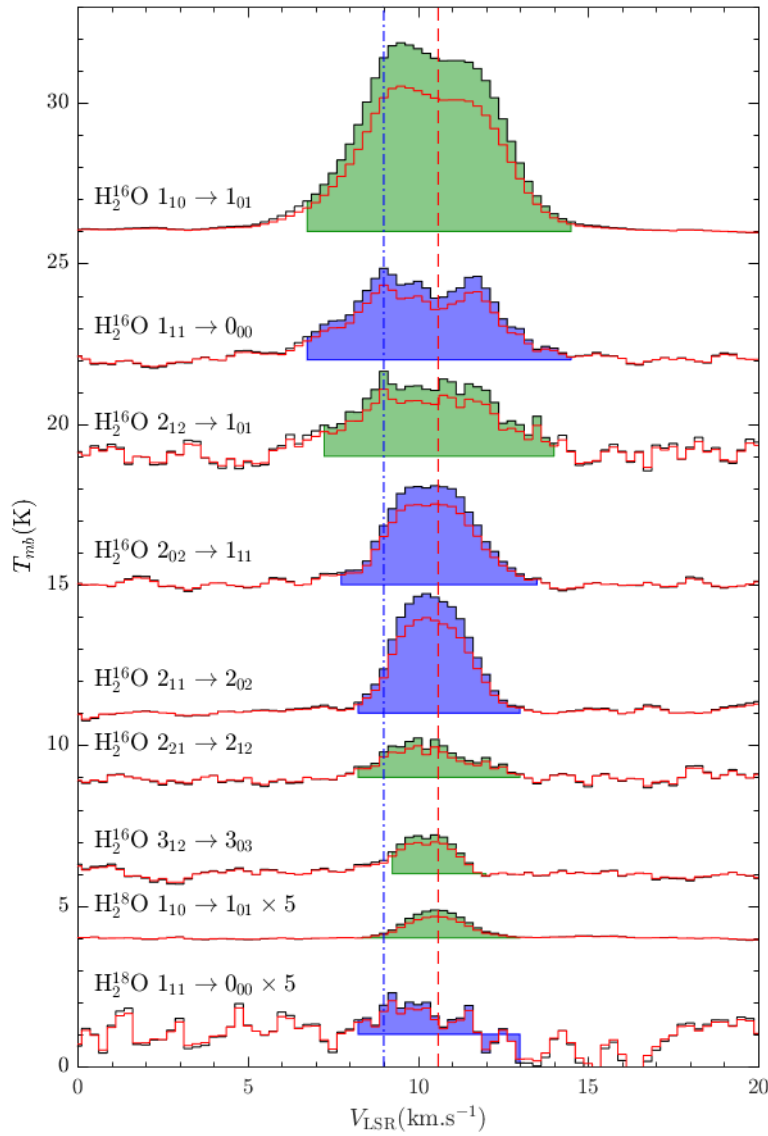


Fig. II.12 Spectres de H_2^{16}O et H_2^{18}O (multipliés par un facteur 5) dans la Barre d'Orion. Les spectres en rouge sont les spectres au pic de CO^+ . Les spectres en noir sont ramenés au maximum d'intensité de l'eau dans la Barre d'Orion par correction par le facteur de recouvrement. La vitesse typique de la Barre d'Orion est indiquée en tiret rouge et celle de Orion Ridge en tiret-point bleu. Les aires en bleus et verts sont les plages d'intégrations des transitions *para* et *ortho*.

que la Barre d'Orion est en première approximation un filament avec une taille comprise entre $2''$ et $10''$ [158, 155]. Par ailleurs, Choi et col. [86] ont mentionné que les variations du champ d'*Herschel* pouvaient conduire à une sous-estimation de l'intensité de la transition $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ de H_2^{18}O par un facteur quatre, ce qui correspondrait à un facteur de recouvrement par rapport à la transition *para* fondamentale de l'ordre de 0.25.

Les spectres $T_{mb,\Omega}$ moyennés entre les polarisations H et V et corrigés du facteur de recouvrement sont ainsi obtenus par la relation :

$$T_{mb,\Omega} = \frac{1}{W} \sum_i \sum_p \frac{T_{mb,i,p} w_{ip}}{\Omega_{ip}} \quad (\text{II.5})$$

où $T_{mb,i,p}$ est le spectre calibré de l'observation i à la polarisation p , w_{ip} le poids associé défini dans l'équation II.2 et Ω_{ip} le facteur de recouvrement pour cette observation et polarisation. W est la somme sur i et p des w_{ip} . La somme sur i comprend toutes les observations de la même transition. Les spectres corrigés du facteur de recouvrement, sur lesquels on applique l'équation (II.3) pour obtenir les intensités des transitions analysées par la suite, sont donnés dans la figure II.12. L'incertitude associée à ces intensités est la somme quadratique du bruit du spectre (voir eq. II.2), de la calibration absolue d'*Herschel*/HIFI ($\sim 5\%$) [363], de l'incertitude sur le coefficient de couplage à la source (η_{mb}) [270] et l'incertitude sur le facteur de recouvrement. Les incertitudes liées à la calibration et à η_{mb} en fonction de la fréquence sont données dans l'annexe A [323].

Pour la comparaison des intensités observées avec les intensités prédites par le modèle de transfert radiatif utilisé, il faut convertir les intensités exprimées en K km s^{-1} dans le système CGS⁽³¹⁾ par la relation :

$$I = \frac{2k}{\lambda^3} I_{corr} \quad (\text{II.6})$$

où k est la constante de Boltzmann exprimé en erg K^{-1} et λ la longueur d'onde en cm. Les intensités dans le système CGS sont données dans la table II.6. Le facteur deux résulte de la séparation de la mesure des spectres sur les deux états de polarisation, en supposant que le rayonnement mesuré n'est pas polarisé.

II.4 Modélisation des régions dominées par les photons

L'analyse des observations de milieux inhomogènes a nécessité le développement de modèles de simulation du milieu interstellaire. Par ailleurs, pour des raies d'émission ou d'absorption optiquement épaisses, les intensités des transitions ne sont plus directement proportionnelles aux densités de colonne des molécules sondées, et des modèles résolvant le transfert radiatif sont nécessaires pour déterminer les populations des molécules observées.

Les régions dominées par les photons ont des conditions physico-chimiques qui changent rapidement en fonction de la profondeur dans le nuage (Fig. II.2). Différents modèles de PDR ont été développés pour simuler et analyser les observations de ces régions. Si le but de ces modèles reste de déterminer la structure d'un nuage irradié par un champ UV [364, 352, 155, 160], ils présentent des particularités en cherchant à reproduire certains mécanismes ou structures, comme des géométries différentes [40], des effets dynamiques [39, 217, 7, 54], une structure avec un gradient de densités [234] ou avec des régions de hautes densités [13], en prenant en compte la chimie sur les grains [188, 126], ou encore des effets magnétiques [15]. Une comparaison entre différents modèles de PDR a été effectuée par Röllig et col. [333]. Cette liste est loin d'être exhaustive et certains de ces modèles ont été grandement améliorés au cours des dernières années.

(31). Centimètre-Gramme-Seconde

II.4.1 Le code PDR de Meudon

Pour analyser les raies d'émission de l'eau dans la Barre d'Orion, nous avons utilisé le code PDR de Meudon⁽³²⁾ [234] développé au LERMA. Ce code simule le transfert radiatif au travers d'une tranche de gaz et de grains interstellaires en prenant en compte le bilan thermique et chimique en phase gazeuse. Ce code reprend la plupart des mécanismes décrits en section II.2.1.

Le nuage est simulé par une tranche de gaz et de grains à bord parallèle semi-infinie éclairée par un ou deux côtés par un champ UV, avec une description sur une seule dimension correspondant à la profondeur. Par ailleurs, l'état du nuage est déterminé en régime stationnaire, c'est-à-dire que tous les termes dépendant du temps, dans le transfert radiatif et les bilans thermiques et chimiques, sont égaux à 0. Ainsi, il n'est pas possible de simuler des systèmes qui évoluent trop rapidement, ni des nuages vus exactement de côté pour lesquels l'épaisseur du nuage traversée par la ligne de vue serait infinie.

En chaque point du nuage, le transfert radiatif des photons UV [155, 160] est résolu, suivi par l'état chimique puis le bilan thermique et l'excitation des molécules. Le bilan thermique met en compétition les processus de chauffage comme les effets photoélectriques sur les grains, la chimie et les interactions avec les rayons cosmiques, et les processus radiatifs dans l'infrarouge moyen et lointain qui dissipent l'énergie. Si quelques réactions sont catalysées par la présence des grains (notamment pour la formation de H₂), les réactions chimiques sont uniquement considérées en phase gazeuse et impliquent principalement des processus à deux particules. L'excitation hors équilibre thermodynamique (non-LTE⁽³³⁾) des molécules est gérée par la chimie, les collisions non-réactives et l'absorption et l'émission de photons. Ces processus radiatifs prennent notamment en compte le pompage optique par le fond continu (l'ISRF ou créé par les grains) et les transitions atomiques et moléculaires [160]. Afin de considérer, dans les couches externes, les effets des mécanismes se déroulant à l'intérieur du nuage, il est nécessaire d'effectuer des itérations en prenant en compte la structure déterminée à l'itération $n-1$ pour déterminer celle de l'itération n . Typiquement, une vingtaine d'itérations est nécessaire pour assurer la convergence.

La profondeur du nuage est définie à partir de l'extinction visuelle A_V . Dans le milieu interstellaire, l'extinction est principalement due à l'absorption et la diffusion des photons par les grains. On peut ainsi relier l'extinction A_λ pour une longueur d'onde λ à l'épaisseur optique τ_λ du milieu, elle-même proportionnelle à la densité de colonne de grains le long de la ligne de vue, par [114] :

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= I_0(\lambda)e^{-\tau_\lambda} \\ A_\lambda &= -2.5 \log_{10} \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) \\ &\approx 1.086\tau_\lambda \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité lumineuse au niveau de la source et $I(\lambda)$ celle perçue par l'observateur. A_V correspond à A_λ dans la bande photométrique V à 547 nm. Ici l'extinction visuelle est définie perpendiculairement au front d'ionisation dans le sens de propagation des photons UV (Fig. II.3c). Les variations des paramètres physico-chimiques étant plus importantes au bord du nuage, une échelle logarithmique est adoptée pour décrire la profondeur.

La description des grains interstellaires dans le modèle a principalement pour effet d'imposer l'extinction du nuage et de participer au bilan thermique, via les effets photoélectriques et de

(32). <https://ism.obspm.fr>

(33). *non local thermodynamic equilibrium*

collisions avec les molécules du gaz [235, 230]. La courbe d'extinction des grains atténuant les flux de photons dans le nuage dépend fortement de la taille des grains dont la distribution de taille suit la loi [254] :

$$dn(r) = r^\alpha dr \quad (\text{II.8})$$

où $dn(r)$ est le nombre de grains ayant une taille comprise entre r et $r+dr$. Typiquement, $\alpha = -3.5$, et la taille des grains varie entre 1 nm et 300 nm. On notera que la distribution de taille est gardée constante dans tout le nuage. Comme la diffusion lumineuse augmente à une longueur d'onde proche de la taille des grains, le plus grand nombre de petits grains présents dans le nuage entraînent une diffusion plus importante pour les faibles longueurs d'ondes. On obtient ainsi un "rougissement" de la lumière traversant le nuage caractérisé par l'excès de couleur $E(B - V)$ égal à la différence d'extinction dans la bande B (440.5 nm) et la bande V [114]. La courbe d'extinction des grains est déterminé par sa pente R_V correspondant au rapport de l'extinction visuelle et de l'excès de couleur. La valeur typique de R_V pour le milieu interstellaire est environ 3.1 [114].

Outre les paramètres spectroscopiques, chimiques et collisionnels pris en compte par le code, certains paramètres décrivant les caractéristiques générales du nuage doivent être fixés. Un des paramètres principaux est l'intensité G_0 du champ UV irradiant le nuage. On rappelle que ce paramètre est un coefficient multiplicatif appliqué à l'ISRF. Pour cette étude, nous avons utilisé l'ISRF donné par Mathis et col. [255]. On notera que ce champ est environ 1.3 fois plus intense que celui de Habing et col. [172] dans la plage de longueurs d'onde comprises entre 91.2 nm et 111 nm [406]. Deux types de modèles peuvent être choisis pour décrire le nuage : un modèle isochore ou un modèle isobare. Un modèle isochore est défini par une densité de protons n_H constantes alors qu'un modèle isobare est défini par la pression thermique constante ($P_{th} = n_H T$ en K cm^{-3} , T étant la température cinétique du milieu). Pour une tranche de gaz semi-infinie, les paramètres décrivant la structure du nuage sont l'épaisseur exprimée en terme d'extinction visuelle totale A_V^{tot} et l'angle d'observation θ entre la direction de propagation des photons UV et la ligne de vue défini dans la figure II.3c. Le nuage modélisé étant une tranche semi-infinie de gaz, un angle d'observation trop grand impliquerait une ligne de vue tendant vers l'infini. Ainsi une limitation à 60° de l'angle d'observation maximum est imposée. Enfin différents paramètres peuvent également être choisis comme par exemple le taux d'ionisation par les rayons cosmiques ζ ou les paramètres liés aux grains (voir par exemple table II.5).

II.4.2 Propriétés physico-chimiques de la molécule d'eau dans le code PDR de Meudon

Dans ce travail, nous avons utilisé la dernière version publique du code PDR de Meudon (version 1.5.2), que nous avons modifié pour ajouter la modélisation de H_2^{18}O . On donne ici quelques détails sur la modélisation de l'eau dans le code PDR de Meudon.

II.4.2.a Chimie de l'eau

Les réactions chimiques qui modifient l'abondance de l'eau dans le code PDR de Meudon se déroulent uniquement en phase gazeuse. Parmi les 181 réactions chimiques formant ou consommant H_2O dans le code, on peut en dégager trois qui dominent les variations d'abondance de l'eau

TABLE II.4 – Principales réactions chimiques de formation et destruction de l'eau en phase gazeuse dans le code PDR de Meudon.

Réactions	α	β (K)	γ (s ⁻¹)	$k(1000\text{ K})$ (s ⁻¹)	$k(30\text{ K})$ (s ⁻¹)	Ref
OH + H ₂ → H ₂ O + H	1.43	1751	2.22 × 10 ⁻¹²	2.16 × 10 ⁻¹²	3.70 × 10 ⁻³⁹	[239]
H ₃ O ⁺ + e ⁻ → H ₂ O + H	-0.65	0	1.08 × 10 ⁻⁷	4.94 × 10 ⁻⁸	4.82 × 10 ⁻⁷	[203]
H ₃ O ⁺ + CS → H ₂ O + HCS ⁺	-0.5	0	1.00 × 10 ⁻⁹	5.48 × 10 ⁻¹⁰	3.16 × 10 ⁻⁹	[374]
H ₂ O + photon → OH + H	0	1.7 ^a	5.50 × 10 ⁻¹⁰	5.49 × 10 ^{-10b}	5.20 × 10 ^{-10c}	[381]
H ₂ O + H → OH + H ₂	0	10 551	3.19 × 10 ⁻¹⁰	8.35 × 10 ⁻¹⁵	5.79 × 10 ⁻¹⁶³	[239]
H ₂ O + C ⁺ → HOC ⁺ + H	-0.5	0	1.40 × 10 ⁻⁹	7.67 × 10 ⁻¹⁰	4.43 × 10 ⁻⁹	[253]
H ₂ O + C ⁺ → HCO ⁺ + H	-0.5	0	7.00 × 10 ⁻¹⁰	3.83 × 10 ⁻¹⁰	2.21 × 10 ⁻⁹	[253]
H ₂ O + HCO ⁺ → CO + H ₃ O ⁺	-0.5	0	2.80 × 10 ⁻¹⁰	1.53 × 10 ⁻¹⁰	8.85 × 10 ⁻¹⁰	[374]
H ₂ O + H ⁺ → H ₂ O ⁺ + H	-0.5	0	6.90 × 10 ⁻⁹	3.78 × 10 ⁻⁹	2.19 × 10 ⁻⁸	[374]
H ₂ O + H ₃ ⁺ → H ₃ O ⁺ + H ₂	-0.5	0	5.90 × 10 ⁻⁹	3.23 × 10 ⁻⁹	1.87 × 10 ⁻⁸	[374]
H ₂ O + HSO ₂ ⁺ → SO ₂ + H ₃ O ⁺	-0.5	0	2.13 × 10 ⁻⁹	1.17 × 10 ⁻⁹	6.74 × 10 ⁻⁹	[374]

Notes. (a) Grandeur sans dimension pour cette réaction de photodissociation. (b) Ici pour $G_0 = 3.1 \times 10^4$ en unité Mathis et $A_V = 1$. (c) Ici pour $G_0 = 3.1 \times 10^4$ en unité Mathis et $A_V = 9$.

dans le milieu interstellaire [383]. Les deux principaux mécanismes de formation sont :



La première réaction intervient majoritairement au bord du nuage, où la température est élevée, [383] alors que la deuxième réaction intervient dans un nuage plus sombre et plus froid où la chimie est contrôlée par les rayons cosmiques [131]. Pour un nuage dans lequel on ne prend pas en compte l'adsorption sur les grains, le principal mécanisme de déplétion de l'eau de la phase gazeuse dans la partie fortement irradiée est la photodissociation par les photons UV :



À l'intérieur du nuage, des réactions chimiques entre l'eau et des ions comme C⁺ réduisent aussi son abondance. On donne dans la table II.4, les réactions chimiques qui peuvent avoir un impact sur l'abondance de l'eau dans un nuage équivalent à la Barre d'Orion.

Le calcul des constantes des réactions chimiques k en phase gazeuse dans le code PDR de Meudon fait intervenir trois paramètres α , β et γ et dépend de la température selon :

$$k(T) = \gamma \left(\frac{T}{300} \right)^\alpha e^{-\beta/T} \quad (\text{II.12})$$

Le taux de formation ou de destruction, exprimée en cm⁻³ s⁻¹, fait intervenir cette constante de réaction et les nombres de molécules par unité de volume des réactifs.

Pour les réactions de photodissociation (en s⁻¹), la probabilité de dissociation est calculée en fonction du champ à l'entrée du nuage G_0 et de la profondeur A_V :

$$P(A_V) = G_0 \gamma e^{-\beta A_V} \quad (\text{II.13})$$

II.4.2.b Implémentation de H_2^{18}O

Afin de pouvoir inclure les transitions de H_2^{18}O dans notre analyse, nous avons ajouté la modélisation de cet isotope de l'eau dans le code PDR de Meudon. La structure rotationnelle de H_2^{18}O répertoriée par la base de données HITRAN2016 [161] a été introduite jusqu'à une énergie rotationnelle de 2000 K. Les réactions chimiques en phase gazeuse de H_2^{16}O ont été transposées à H_2^{18}O sans changement des coefficients α , β et γ , et en introduisant d'éventuelles réactions de fractionnement isotopique [244]. De la même façon, les taux de relaxation collisionnelle de H_2^{18}O ont été supposés égaux à ceux de H_2^{16}O . Les taux d'excitation collisionnelle ont été calculés à partir de ceux de H_2^{16}O en prenant en compte l'énergie rotationnelle de H_2^{18}O . Une attention particulière a été portée sur la prise en compte de certains niveaux excités dont les énergies se croisent entre H_2^{16}O et H_2^{18}O (5_{23} et 6_{26} ; 8_{27} , 6_{26} et 5_{23} ; 6_{60} et 6_{61}).

II.4.2.c OPR de l'eau

Les différents mécanismes de conversion de spin nucléaire listés en section I.6, ne sont pas pris en compte dans le code PDR de Meudon dans le cas de la molécule d'eau, et l'OPR de l'eau est toujours en équilibre avec la température cinétique du milieu en tout point du nuage. Comme un OPR hors équilibre thermodynamique a été rapporté par Choi et col. [86] pour H_2^{18}O dans la Barre d'Orion, le but de cette étude est de voir si une répartition d'isomères de spin nucléaire à l'équilibre thermodynamique permet ou non de retrouver les intensités des raies d'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion.

II.4.3 Modélisation des observations des raies d'émission infrarouge de l'eau

Les premiers paramètres à contraindre pour modéliser le transfert radiatif dans la Barre d'Orion sont l'intensité du champ UV, la densité ou la pression thermique, l'angle d'observation et la profondeur totale du nuage. Les précédentes études de la Barre d'Orion ont montré qu'elle est vue pratiquement de côté avec un angle entre le front d'ionisation et la ligne de visée compris entre 3° et 20° [396, 183, 202, 390]. Le paramètre θ du code PDR de Meudon étant le complémentaire de cet angle ($\theta = 90^\circ$ correspond à une PDR vue parfaitement de côté), il est donc pris à sa valeur maximale $\theta = 60^\circ$.

Compte tenu du fait que le principal mécanisme de déplétion de l'eau est la photodissociation, on s'attend à ce que le maximum d'abondance de l'eau se trouve au cœur du nuage dans une région mieux protégée des photons UV. Hollenbach et col. [188] ont modélisé des PDRs dans différentes conditions de densité et de champ incident et ont montré que le maximum d'abondance de l'eau en phase gazeuse se trouve entre $A_V = 3$ et $A_V = 8$. Afin de ne pas biaiser la modélisation en prenant un nuage trop mince, on a considéré un nuage de profondeur totale $A_V^{tot} = 20$ éclairé d'un côté par le champ UV produit par l'amas du Trapèze et de l'autre côté par l'ISRF.

Dans le cas de la Barre d'Orion, un modèle isobare permet de prendre en compte les fortes variations de densités prédites au bord du nuage par des processus de photo-évaporation [54]. Un tel modèle a été utilisé avec succès pour la modélisation des transitions rotationnellement excitées de CO [204] dans la Barre d'Orion. De plus d'autres études préfèrent le modèle isobare au modèle isochore pour décrire la Barre d'Orion [251, 9], mais également la PDR au nord-ouest de NGC 7023 [204] ainsi que la PDR dans la nébuleuse de la Carène (*Carina PDR*) [406]. Nous avons par conséquent adopté ce modèle et il faut donc contraindre l'intensité du champ UV

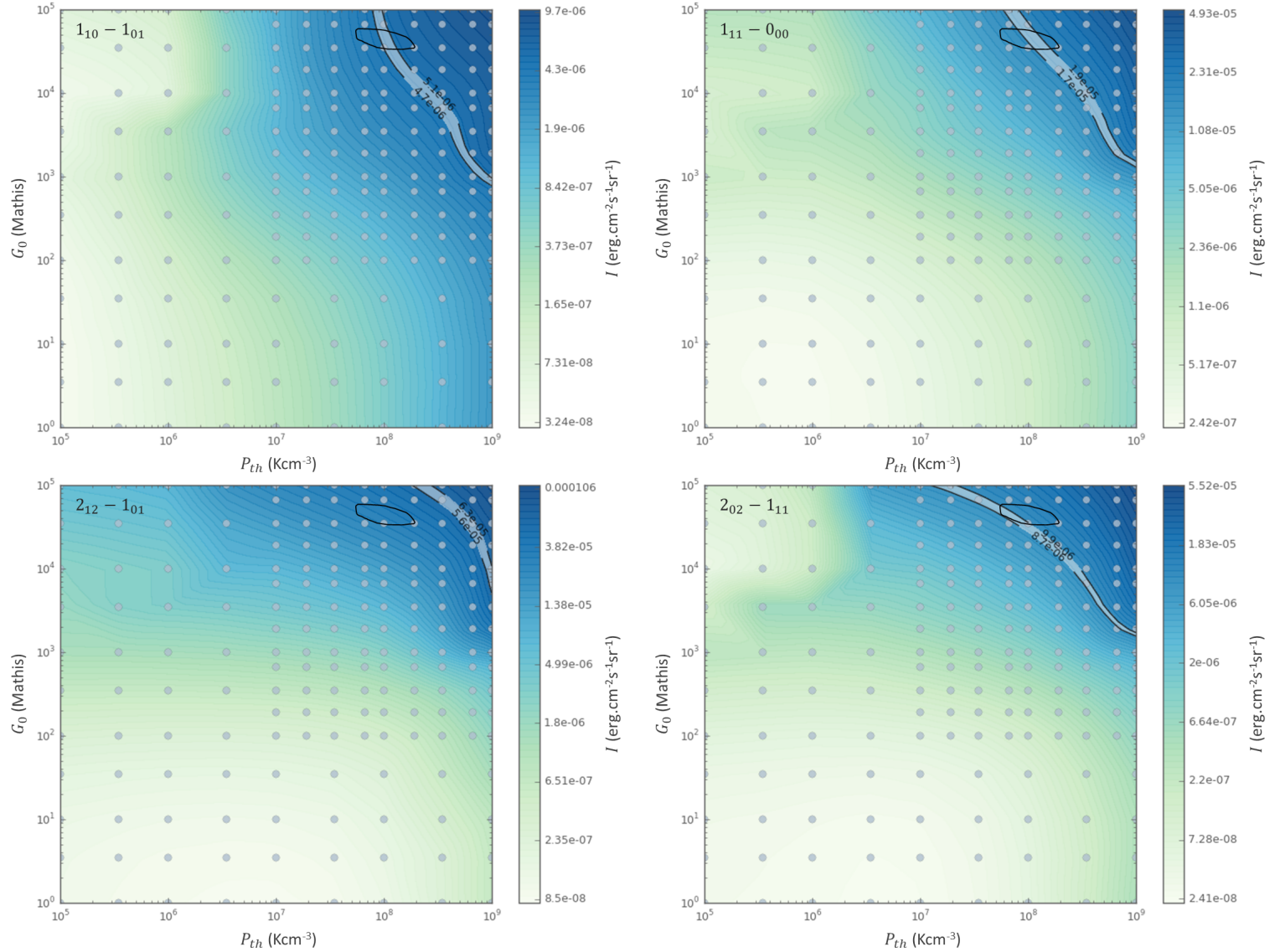


Fig. II.13 Intensités des transitions de H_2^{16}O prédites par le code PDR de Meudon en fonction du champ incident G_0 et de la pression thermique P_{th} pour $\theta = 60^\circ$ et $A_V^{tot} = 20$. Les plages d'accord avec les incertitudes des intensités observées sont représentées par l'aire blanche en haut à droite. La zone encadrée en noir indique la plage de meilleurs accord pour toutes les transitions (voir en bas à droite dans la deuxième partie de la figure, page 79). Chaque point représente un modèle calculé par la base de données ISMDB.

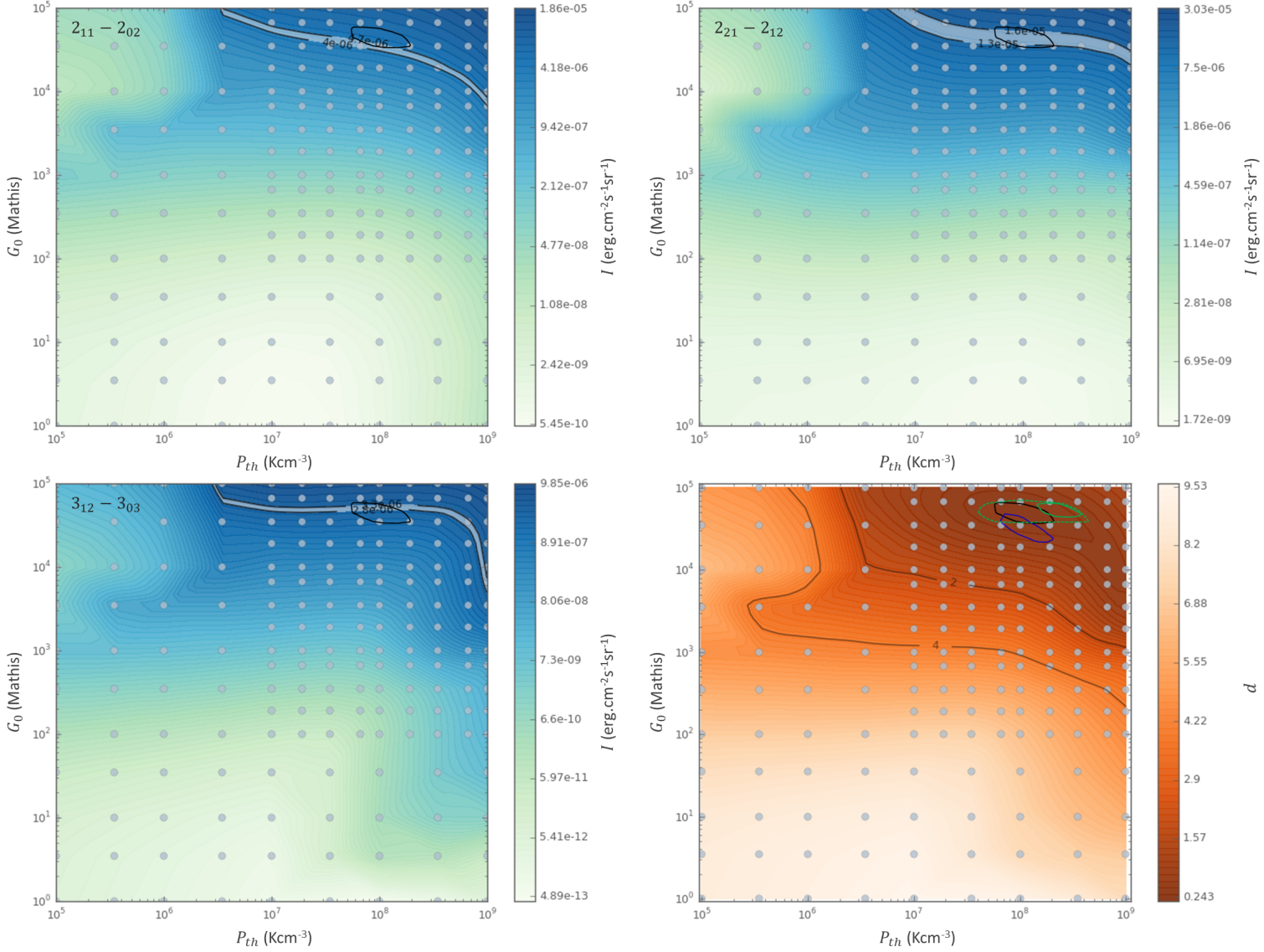


Fig. II.13 Intensités des transitions de H_2^{16}O prédites par le code PDR de Meudon en fonction du champ incident G_0 et de la pression thermique P_{th} pour $\theta = 60^\circ$ et $A_V^{tot} = 20$. Les plages d'accord avec les incertitudes des intensités observées sont représentées par l'aire blanche en haut à droite. La distance moyenne aux observations définie en équation (II.14) est représentée en bas à droite. La zone encerclée en noir indique la plage de meilleurs accord pour toutes les transitions, et celles en bleu et en vert (trait plein) pour les transitions para et ortho. Les tirets verts représentent la plage de meilleur accord pour les transitions ortho sans la transition $2_{12} \rightarrow 1_{01}$. Chaque point représente un modèle calculé par la base de données ISMDB.

incident G_0 et la pression thermique P_{th} du nuage opur obtenir la structure du nuage reproduisant les observations.

Pour déterminer G_0 et P_{th} , les intensités observées ont été comparées avec les intensités prédites par le code PDR de Meudon grâce à la base de données en ligne *Interstellar Medium Database* ⁽³⁴⁾ (ISMDB), donnant accès à des grilles de modèles pré-calculés avec le code PDR de Meudon version 1.5.2. La figure II.13 donne la comparaison entre les intensités prédites considérant un modèle isobare dans un nuage de profondeur totale $A_V^{tot} = 20$ et observé sous un angle $\theta = 60^\circ$, avec les intensités observées listées dans la table II.6. Pour déterminer la plage de meilleur accord entre les observations et les prédictions, on calcule la distance moyenne aux intensités observées définie par :

$$d = \sqrt{\sum_i \delta_i^2} \quad (II.14)$$

$$\delta_i^2 = \begin{cases} 0 & \text{si } I_{obs}^- < I_{ISMDB} < I_{obs}^+ \\ \min \left[\left(\log(I_{ISMDB}) - \log(I_{obs}^-) \right)^2, \left(\log(I_{ISMDB}) - \log(I_{obs}^+) \right)^2 \right] & \text{sinon} \end{cases}$$

où I_{ISMDB} est l'intensité prédite par le code PDR de Meudon à (G_0, P_{th}) , et $I_{obs}^\pm = I_{obs} \pm \Delta I$, les bornes supérieures et inférieures des intensités observées compte tenu des incertitudes.

La distance moyenne aux observations indique que la plage de champ et de pression thermique qui reproduit le mieux les intensités observées est $G_0 = 3.5 \times 10^4 - 8 \times 10^4$ en unité Mathis et $P_{th} = 6 \times 10^7 - 2 \times 10^8 \text{ K cm}^{-3}$. Seule l'intensité observée de la transition $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ n'est pas en accord avec ces paramètres, intensité surestimée d'environ 20 % par rapport à celle rapportée par Nagy et col. [280]. Cette transition est la principale raison pour laquelle il semble que les plages d'accord retrouvées pour les transitions *ortho* et *para* séparément ne se recouvrent pas. En effet, si on ne considère pas cette transition les intensités des transitions des deux isomères de spin nucléaire peuvent être reproduites avec le même jeu de paramètres, compte tenu des incertitudes sur les intensités observées.

La plage d'intensité de champ UV et de pression thermique reproduisant les intensités observées de l'eau est en bon accord avec les valeurs obtenues pour les transitions rotationnellement excitées de CO ($G_0 = 2.0 \times 10^4$ en unité Habing; $P_{th} = 2.8 \times 10^8 \text{ K.cm}^{-3}$) en utilisant le code PDR de Meudon [204], ainsi qu'avec celles pour l'émission des petits hydrocarbures et des COMs ($G_0 = 2 \times 10^4$; $P_{th} = 10^8 \text{ K.cm}^{-3}$) [97, 98], ou encore avec la pression thermique déterminée à partir de l'estimation de la densité d'électrons dans la Barre d'Orion ($2 \times 10^8 - 4 \times 10^8 \text{ K cm}^{-3}$) [99]. Les faibles écarts entre nos paramètres et ceux de Joblin et col. [204] peuvent être attribués au fait que l'eau émet environ 5'' plus profondément dans le nuage que CO [301]. Par ailleurs, des paramètres plus fins ont été optimisés pour modéliser les transitions de CO, comme la distribution de taille de grains choisie pour reproduire l'extinction vers Θ^1 Ori C [136, 251], ou la prise en compte d'un facteur d'échelle pour corriger les erreurs liées à la géométrie de la Barre d'Orion (l'angle d'observation et le facteur de recouvrement). On notera également que la méthode de mesure de l'intensité des transitions est différente. En effet, Joblin et col. [204] ont utilisé les valeurs données par Roelfsema et col. [332] pour la calibration d'*Herschel* et ont considéré une valeur moyenne entre la température d'antenne et la température de brillance pour prendre en compte le fait que la source est à mi-chemin entre une source ponctuelle et une source étendue [291]. Nous avons estimé que cette méthode peut conduire à

(34). <http://ismdb:obspm.fr>

TABLE II.5 – Liste des paramètres utilisés pour la mesure et l’analyse des intensités par le code PDR de Meudon pour le modèle basé sur la comparaison avec la base de données ISMDB et celui basé sur l’analyse des transitions de CO [204].

Paramètres	modèle <i>ISMDB</i>	modèle <i>CO</i> [204]
θ (°)	60	60
A_V^{tot}	20	20 ^a
G_0 (unité Mathis)	5×10^4	3.1×10^{4b}
P_{th} (K cm ⁻³)	1×10^8	2.8×10^8
Rayons cosmiques (s ⁻¹ par H ₂)	1×10^{-16}	5×10^{-17}
Courbe d’extinction	Galaxy	HD38087
R _v	3.1	5.62
N _H /E(B-V) (cm ⁻²)	5.8×10^{21}	1.05×10^{22}
Masse grains / Masse gaz	0.01	0.01
Distribution de taille des grains	$\propto \alpha^{-3.5}$	$\propto \alpha^{-3.5}$
Rayon minimum des grains (cm)	1×10^{-7}	3×10^{-7}
Rayon maximum des grains (cm)	3×10^{-5}	3×10^{-5}
Facteur d’échelle	1	1.3

Notes. (a) La valeur $A_V^{tot} = 10$ utilisée pour CO [204] a été étendue jusqu’à $A_V^{tot} = 20$ pour modéliser les intensités de l’eau. (b) L’intensité du champ $G_0 = 2.0 \times 10^4$ pour l’ISRF de Habing et col. [172] correspond à une intensité $G_0 = 3.1 \times 10^4$ pour l’ISRF de Mathis et col. [255].

une sous-estimation des intensités observées par un facteur 1.3 par rapport à celle que nous avons appliquée.

Pour modéliser l’émission des transitions de H₂¹⁶O et H₂¹⁸O on prendra une pression thermique $P_{th} = 1 \times 10^8$ K cm⁻³ et un champ UV d’intensité $G_0 = 5 \times 10^4$ en unité Mathis (ce modèle sera noté modèle *ISMDB* dans la suite). On considérera également le modèle basé sur l’étude des transitions de CO de Joblin et col. [204] (modèle *CO* dans la suite). Les paramètres de ces deux modèles sont donnés dans la table II.5. Les intensités prédites par le modèle *ISMDB* sont rapportées dans la table II.6 et comparées aux observations dans la figure II.14. On confirme qu’avec ces paramètres les intensités des transitions de l’eau sont plutôt bien retrouvées. Seules les transitions $2_{11} \rightarrow 2_{02}$, $2_{02} \rightarrow 1_{11}$ et $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ de H₂¹⁶O ne sont pas dans la plage d’incertitudes des observations. Alors que l’intensité prédite pour la transition *para* de H₂¹⁸O est en accord avec la limite supérieure déduite des observations, la transition *ortho* de H₂¹⁸O est largement surestimée. La figure II.13 indique que pour les transitions $2_{11} \rightarrow 2_{02}$, $2_{02} \rightarrow 1_{11}$, il faudrait prendre un champ UV environ 40 % plus faible ($G_0 \sim 3 \times 10^4$ en unité Mathis) pour ramener les prédictions dans la plage d’incertitude, alors que la transition $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ demande une pression thermique au moins cinq fois plus grande. Le modèle optimisé pour les transitions de CO [204], dont les résultats sont donnés dans la table II.6, a tendance à sous-estimer les intensités des transitions excitées de H₂¹⁶O (fig II.14).

Les observations sont relativement bien reproduites par le modèle sans biais apparent entre les isomères *ortho* et *para*, alors que le modèle PDR considère que l’OPR des molécules d’eau est toujours à l’équilibre thermodynamique. Ainsi contrairement à ce qui avait été rapporté pour H₂¹⁸O dans la Barre d’Orion [86], cette analyse rapide indique que les observations sont en accord avec une répartition d’isomères de spin nucléaire à l’équilibre thermodynamique à la température cinétique du nuage.

TABLE II.6 – Intensités des transitions de l'eau prédites par le code PDR de Meudon en utilisant les paramètres de la table II.5.

Molécules	Transitions	I_{corr}^a	I_{ISMDB}^b	I_{CO}^c
$H_2^{16}O$	$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	$(4.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$
	$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
	$2_{12} \rightarrow 1_{01}$	$(6.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$
	$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	$(9.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
	$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	$(4.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
	$2_{21} \rightarrow 2_{12}$	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
	$3_{12} \rightarrow 3_{03}$	$(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^{-7}$
$H_2^{18}O$	$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	$(6.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$
	$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	$<(5.8 \pm 2.2) \cdot 10^{-7}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$

Notes. Les intensités sont exprimées en $\text{erg cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$. (a) Intensités observées corrigées du facteur de recouvrement. (b) Intensités des transitions de l'eau prédites par le modèle *ISMDB*. (c) Intensités des transitions de l'eau prédites par le modèle *CO* [204].

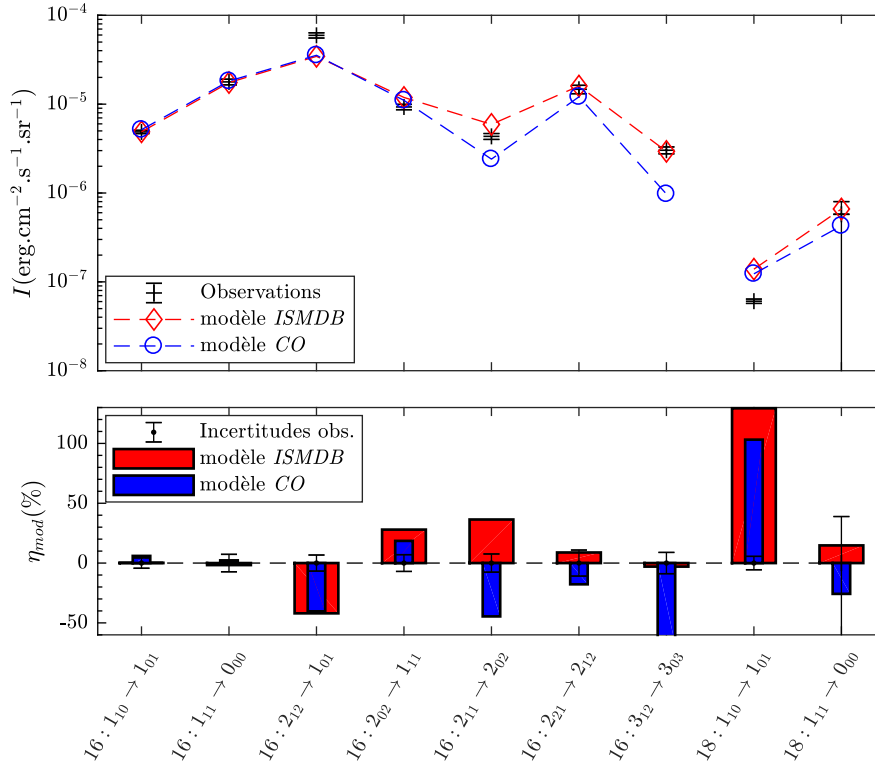


Fig. II.14 Comparaison entre les intensités des transitions de l'eau prédites pour les modèles *ISMDB* et *CO* [204] et les intensités observées corrigées du facteur de recouvrement. L'écart relatif entre les intensités prédites et observées est donné dans la figure du bas.

II.5 Analyse des observations des raies d'émission infrarouge de l'eau

Le code PDR de Meudon permet d'avoir accès à une grande partie des quantités calculées pour la modélisation du nuage. Ainsi en chaque point du nuage, on peut connaître la température cinétique, l'abondance des différentes espèces chimiques et leur excitation, ou encore les taux de formation et destruction pour les différentes réactions chimiques. On va donc décrire l'état physico-chimique du nuage déduit des observations de l'eau en fonction de la profondeur.

II.5.1 État physico-chimique de la Barre d'Orion

La figure II.15 donne les variations des paramètres physico-chimiques principaux du nuage pour l'analyse des intensités des transitions de l'eau en fonction de la profondeur déterminées par les modèles *ISMDB* et *CO* (table II.5). Pour le modèle *ISMDB*, les figures II.15a et II.15b indiquent que le modèle isobare utilisé permet bien de reproduire les forts gradients de température (200 K-30 K) et de densité (augmentation de deux ordres de grandeur) au bord du nuage déduits des observations de CO [204]. L'évolution de la température des grains, $T \sim 100$ K proche du front d'ionisation et $T \sim 30$ K au cœur du nuage, est en accord avec les observations de l'intensité du fond continu associée à l'émission des grains par rayonnement de corps noir [14]. La figure II.15c montre que le maximum d'abondance de l'eau se trouve dans une partie froide du nuage entre $A_V = 5$ et $A_V = 10$ avec une densité maximale $n_{\text{H}_2\text{O}}$ d'environ 1 cm^{-3} pour une densité du nuage n_{H} de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. À cette profondeur, le flux de photons UV est atténué de 5 ordres de grandeur. L'augmentation du flux au delà de $A_V = 12$ est due à l'ISRF provenant de l'autre côté du nuage. Les populations des états rotationnels sondés sont toutes maximales dans la même plage de A_V ($A_V = 5 - 10$), c'est à dire qu'il n'y a pas de stratification apparente des populations rotationnelles de l'eau. En revanche on voit bien que le maximum de densité de l'eau apparaît plus profondément dans le nuage que celui de OH ($A_V \sim 1$), comme observé par Parikka et col. [301]. Enfin les figures II.15d et II.15f reflètent bien la description de la chimie de l'eau dans les régions dominées par les photons, avec formation par réaction neutre-neutre OH + H₂ autour de $A_V = 1 - 2$, région où OH est le plus abondant (voir Fig. II.15c), puis par recombinaison électronique de H₃O⁺ pour $A_V = 5 - 10$. La formation de l'eau est alors contrebalancée par la photodissociation dans les régions où les photons UV sont abondants puis par réaction avec des ions au cœur du nuage. La compétition entre les deux mécanismes de formation et ceux de destruction entraîne la présence de deux maxima de densité de l'eau dans le nuage ($A_V = 1 - 2$ et $A_V = 5 - 10$).

Le modèle basé sur l'émission de CO a une distribution de grains adaptée pour reproduire l'extinction vers Θ^1 Ori C. On constate que cette distribution permet de mieux laisser pénétrer les photons UV dans le nuage (voir Fig. II.15b). On voit ainsi que la photodissociation reste efficace plus profondément dans le nuage diminuant l'abondance de l'eau entre $A_V = 5$ et $A_V = 8$. En revanche, l'accroissement de la température au bord du nuage favorise la réaction OH + H₂ et augmente ainsi l'abondance de l'eau entre $A_V = 1$ et $A_V = 2$. Si on considère le fait que le modèle *CO* parvient également à approcher les intensités des transitions de H₂¹⁶O, on peut supposer que l'émission de l'eau provient majoritairement de la région profonde du nuage pour $A_V \sim 9$ dans laquelle la densité de l'eau varie peu d'un modèle à l'autre. Par ailleurs, les transitions excitées, sous-estimées par le modèle *CO*, témoigneraient d'une région un peu plus externe comprise entre $A_V \sim 8$ et $A_V \sim 9$, où l'abondance de l'eau est atténuée par la photodissociation.

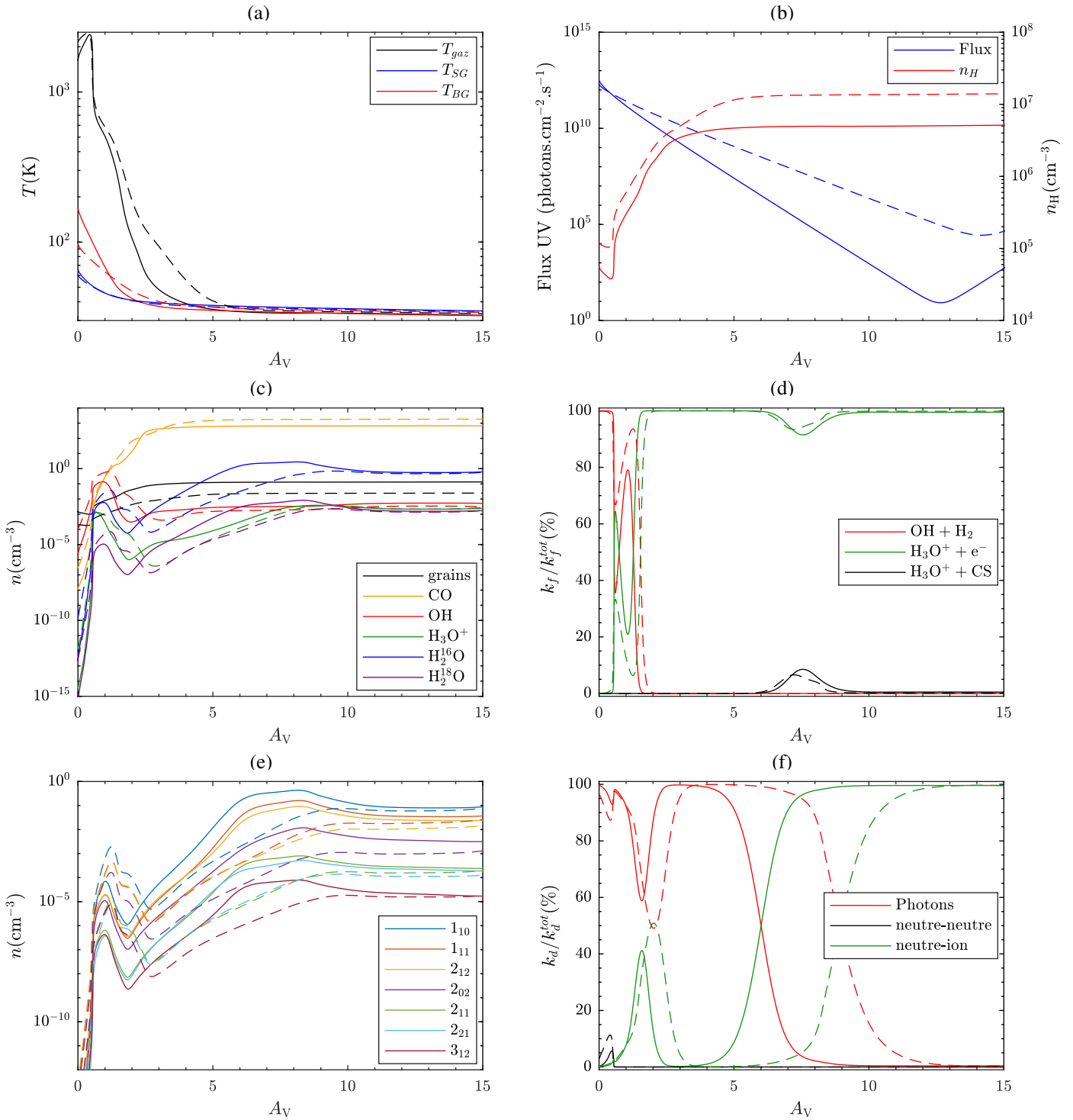


Fig. II.15 Évolution de l'état physico-chimique du nuage en fonction de la profondeur pour le modèle ISMDB (trait plein) et du modèle CO [204] (trait tiret). (a) Température cinétique du gaz et températures des gros grains (BG) et des petits grains (VSG). (b) Flux de photons UV et densité du nuage. (c) Nombres de molécules par unité de volume de différentes espèces. (d) Pourcentage du taux de formation total de H_2^{16}O . (e) Nombres de molécules d'eau par unité de volume dans un état rotationnel de H_2^{16}O . (f) Pourcentage du taux de destruction total de H_2^{16}O .

Dans le code PDR de Meudon, l'OPR de l'eau est toujours à l'équilibre thermodynamique à la température cinétique du milieu. La figure II.15a indique que la température du nuage est toujours supérieure à 28 K. On en déduit donc que pour ces deux modèles, ne considérant que des réactions chimiques en phase gazeuse, l'OPR des molécules d'eau permettant de retrouver les intensités des transitions observées est supérieur à 2.4. Ce résultat est donc en désaccord avec le rapport *ortho-para* de 0.1 – 0.5 mesuré dans la Barre d'Orion pour H₂¹⁸O [86]. La formation des molécules d'eau à la surface des grains interstellaires, puis leurs désorptions induites par des photons avaient été les mécanismes avancés pour interpréter ce très faible OPR. Avec la prise en compte de ces mécanismes, la description de l'abondance et de l'excitation de l'eau pourrait être profondément modifiée.

II.5.2 Effet des grains interstellaires sur l'émission infrarouge de l'eau

La modélisation de l'interaction entre les molécules du gaz et les grains passe par la prise en compte de divers processus comme l'adsorption, la désorption ou la chimie de surface. Les effets des grains sur l'état chimique du nuage étaient moins importants dans les précédentes études de la Barre d'Orion réalisées avec le code PDR de Meudon [97, 98, 204] puisqu'elles étaient basées sur des molécules qui tracent des régions plus proches du front d'ionisation que celle dans laquelle se forme majoritairement l'eau. En effet, proche du front d'ionisation, la température cinétique du milieu est suffisamment élevée pour empêcher les molécules de rester adsorbées à la surface des grains interstellaires pendant une période de temps suffisamment longue pour permettre une réaction chimique [188]. Par ailleurs le modèle de chimie de surface, développé par Esplugues et col. [126] a montré que l'abondance des espèces en phase gazeuse, telles que H, O, CO et H₂O n'est pas dépendante de la chimie de surface jusqu'à $A_V = 3$.

En revanche, dans le cas de H₂O dans les régions profondes du nuage, la chimie de surface peut avoir un effet important. Premièrement, comme la température cinétique passe en dessous de 100 K pour $A_V > 3$, l'eau va avoir tendance à se condenser à la surface des grains en dessous de cette température compte tenu de la pression du milieu [188, 126]. Ainsi l'abondance de l'eau peut être fortement modifiée dans la région où sa densité est maximale ($A_V = 5 - 10$), dans les modèles considèrent uniquement la chimie en phase gaz, ce qui se répercuterait sur les intensités prédites. On notera également que Hollenbach et col. [188] ont montré que la chimie de surface de l'oxygène dominait la production d'eau en phase gazeuse après désorption des molécules depuis les grains.

Les processus de chimie de surface sont progressivement mis en place dans le code PDR de Meudon. Dans ce travail, nous avons uniquement considéré les interactions physiques entre les molécules d'eau et les grains, c'est à dire l'adsorption et la désorption.

II.5.2.a Adsorption et désorption

Pour les deux isotopes de l'eau considérés, nous avons ajouté trois processus à la version 1.5.2 du code PDR de Meudon modifié pour le calcul de H₂¹⁸O, à savoir : l'adsorption, la désorption thermique et la désorption induite par les photons (photodésorption). L'adsorption de l'eau sur les grains est gérée par un coefficient de collage proportionnel à $1/\sqrt{T_K}$ pour une température cinétique supérieure à 10 K et égal à 1 en dessous [230]. Ce coefficient correspond au rapport entre le nombre de molécules qui se condensent sur les grains par rapport au nombre de molécules qui entrent en collision avec les grains. La désorption thermique est liée à l'énergie de liaison de la molécule. Une valeur de 5600 K a été adoptée pour l'énergie de liaison de l'eau [147, 388]. Le

taux de photodésorption de l'eau utilisé est celui rapporté par Öberg et col. [284] en irradiant une glace d'eau avec une lampe à décharge d'hydrogène, et correspond à une valeur de 5×10^{-4} molécule/photon. Les mêmes valeurs sont prises pour H_2^{16}O et H_2^{18}O .

II.5.2.b Déplétion de l'eau

Les modèles *ISMDB* et *CO* ont été actualisés pour prendre en compte l'adsorption de l'eau sur les grains et sa désorption thermique ou induite par les photons. On note *ISMDB_Ads* et *CO_Ads*, les modèles *ISMDB* et *CO* avec les processus décrits dans la section II.5.2.a (voir table II.7). La figure II.16 compare les résultats de la modélisation avec et sans la prise en compte des processus d'adsorption et désorption pour ces deux modèles. Si la température cinétique du gaz et des grains, la densité du nuage n_{H} et le flux de photons UV, ne sont pas modifiés par ces processus, l'abondance de l'eau ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{H}}$) est fortement perturbée. Pour le modèle *ISMDB_Ads*, l'eau se déplete à partir de $A_{\text{V}} \sim 4$ et est environ dix fois moins abondante au cœur du nuage. En contrepartie l'abondance de la glace d'eau augmente et devient majoritaire pour $A_{\text{V}} > 3$. La région d'abondance maximale de l'eau est alors entre $A_{\text{V}} \sim 4$ et $A_{\text{V}} \sim 8$. Au niveau des mécanismes physico-chimiques de production et déplétion de l'eau en phase gazeuse (Fig. II.16b et II.16c), la réaction $\text{OH} + \text{H}_2$ reste prédominante au bord du nuage. En revanche pour $A_{\text{V}} > 3$, les interactions avec les grains changent profondément l'importance des réactions chimiques. Notamment, le principal mécanisme de déplétion devient l'adsorption de l'eau sur les grains. Comme l'eau est piégée dans cet état, les autres réactions chimiques de destruction de l'eau perdent en efficacité, ce qui a pour effet de réduire la production d'ions comme H_3O^+ pour $A_{\text{V}} > 6$ (Fig. II.16a). Ainsi le taux de formation par recombinaison électronique de H_3O^+ est diminué d'environ deux ordres de grandeur sur cette région, limitant la production de l'eau en phase gazeuse. On notera cependant le gain d'importance de la production de l'eau par réaction entre CS et H_3O^+ , due à la hausse de l'abondance de CS. Le mécanisme qui empêche l'eau de complètement se déplete à l'intérieur du nuage est alors la photodésorption depuis les grains, la désorption thermique étant négligeable.

Dans le cas du modèle *CO_Ads*, on retrouve les mêmes effets mais plus en profondeur dans le nuage. Avec les paramètres du modèle CO et notamment la distribution de taille de grains, les photons UV pouvant pénétrer plus en profondeur dans le nuage (Fig. II.15b), la photodésorption de l'eau est plus efficace et empêche l'eau de se déplete avant $A_{\text{V}} \sim 10$. On notera que la réaction de formation impliquant CS n'est pas exacerbée dans ce modèle au cœur du nuage.

La déplétion de l'eau en phase gazeuse observée lorsqu'on inclut l'adsorption sur les grains est en bon accord avec les modèles de chimie de surface développés pour les PDRs [188, 126]. En effet, ces modèles ont prédit une augmentation de l'abondance de la glace d'eau vers $A_{\text{V}} \sim 3$ et un maximum d'abondance de l'eau dans la phase gazeuse entre $A_{\text{V}} \sim 3$ et $A_{\text{V}} \sim 8$, maintenue par la photodésorption de l'eau depuis les grains. L'importance de ce mécanisme dans la production de l'eau en phase gazeuse apparaît également dans nos résultats. Cette constatation est renforcée par le fait qu'Hollenbach et col. [188] ont estimé que 97 % de l'eau produite dans les PDRs, en phase gazeuse ou solide, est formée par chimie de surface.

On compare dans la figure II.17 les intensités prédites par ces modèles aux intensités des transitions de l'eau observées. Sans surprise, la déplétion de l'eau entraîne une diminution significative des intensités prédites par les modèles allant d'un facteur 2 ($1_{11} \rightarrow 0_{00}$) à un facteur 7 ($2_{11} \rightarrow 2_{02}$) pour le modèle *CO_Ads* et d'un facteur 4 ($2_{11} \rightarrow 2_{02}$) à 60 ($2_{02} \rightarrow 1_{11}$) pour le modèle *ISMDB_Ads* étant donné que la déplétion apparaît plus tôt. Ceci indique qu'une partie non négligeable des intensités observées provient des régions profondes du nuage au delà de $A_{\text{V}} \sim 5$.

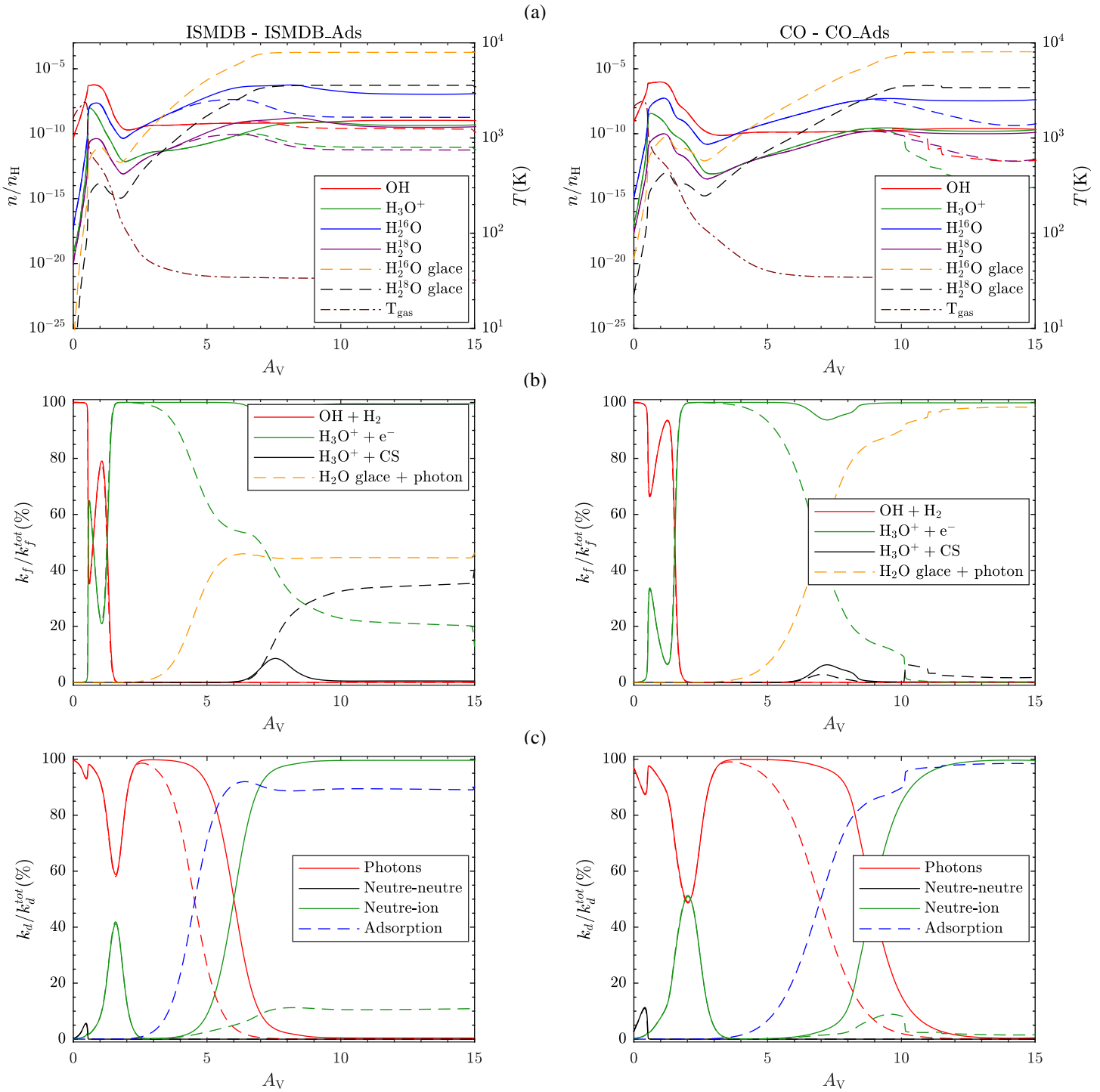


Fig. II.16 Comparaison de l'état physico-chimique du nuage en fonction de la profondeur en prenant en compte ou non les processus d'adsorption et désorption pour les modèles ISMDB (colonne de gauche, trait plein), ISMDB_Ads (colonne de gauche, trait tiré), CO (colonne de droite, trait plein) et CO_Ads (colonne de droite, trait tiré). (a) Abondance de l'eau en phase gazeuse et solide et de ses précurseurs. La température (tiret-point) est donnée sur l'échelle de droite. (b) Pourcentage du taux de formation total de $H_2^{16}O$ pour les différentes réactions de formation. (c) Pourcentage du taux de destruction total de $H_2^{16}O$ pour les différentes réactions de destruction.

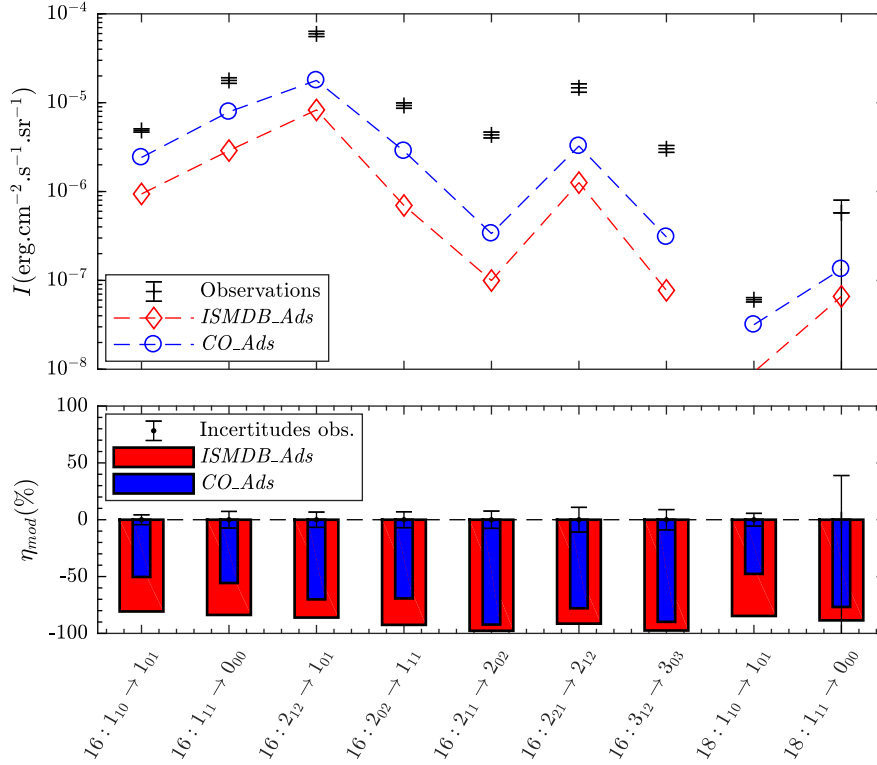


Fig. II.17 Comparaison entre les intensités des transitions de l'eau prédites pour le modèle *ISMDB_Ads* et le modèle *CO_Ads* incluant les processus d'adsorption et désorption et les intensités observées corrigées du facteur de recouvrement. L'écart entre les intensités prédites et observées est donné dans la figure du bas.

II.5.3 Optimisation de la production de l'eau en phase gazeuse

Sans chimie de surface, les grains agissent comme des pièges à molécules, réduisant notamment l'abondance des molécules d'eau en phase gazeuse dans les régions froides et par conséquent le nombre de photons émis par ces molécules. Afin d'augmenter les intensités prédites par le code PDR de Meudon lorsque les processus d'adsorption et de désorption sont considérés, il faut que l'eau soit formée en phase gazeuse ou libérée depuis les grains plus efficacement. Nous avons ainsi augmenté l'intensité du champ et la pression thermique jusqu'aux limites supérieures admissibles pour modéliser la Barre d'Orion ($G_0 = 1 \times 10^5$ en unité Mathis ; $P_{th} = 5 \times 10^8 \text{ K cm}^{-3}$). L'augmentation de la pression thermique, augmentant la densité totale du nuage et le champ UV exacerbant la chimie et la photodésorption, on espère ainsi augmenter le nombre de molécule d'eau au cœur du nuage. Cependant, même avec ces conditions extrêmes, les intensités observées de l'eau ne sont pas correctement retrouvées par le modèle en prenant en compte l'adsorption. L'accélération de la production de l'eau induite pas l'augmentation de ces paramètres n'est donc pas suffisante pour produire assez d'eau en phase gazeuse et compenser la diminution des intensités prédites.

On a vu en section II.4.2.a et dans la figure II.16b, qu'il y a trois chemins principaux de production de l'eau en phase gazeuse. Au bord du nuage ($A_V \sim 1 - 2$), il y a formation de l'eau

TABLE II.7 – Liste des modèles du code PDR de Meudon utilisés dans cette étude.

Modèles	Facteur d'échelle ^a	Adsorption	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$ ^b	Énergie interne de H_2 ^c	ζ_{H_2} ^d	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ^e
<i>ISMDB</i>	1	Non	0	Non	1×10^{-16}	26/52
<i>ISMDB_Ads</i>	1	Oui	5×10^{-4}	Non	1×10^{-16}	26/52
<i>CO</i>	1.3	Non	0	Non	5×10^{-17}	26/52
<i>CO_Ads</i>	1.3	Oui	5×10^{-4}	Non	5×10^{-17}	26/52
<i>CO_Ads_fl</i>	1	Oui	5×10^{-4}	Non	5×10^{-17}	26/52
<i>CO_Ads_H2*</i>	1	Oui	5×10^{-4}	Oui	5×10^{-17}	26/52
<i>CO_Ads_ζ</i>	1	Oui	5×10^{-4}	Non	5×10^{-16}	26/52
<i>CO_Ads_Y</i>	1	Oui	2×10^{-3}	Non	5×10^{-17}	26/52
<i>CO_Ads_ζ_Y</i>	1	Oui	2×10^{-3}	Non	5×10^{-16}	26/52
<i>CO_Ads_OptiH2O</i>	1	Oui	2×10^{-3}	Oui	5×10^{-16}	26/52
<i>CO_Ads_OptiH2¹⁸O</i>	1	Oui	2×10^{-3}	Oui	5×10^{-16}	44/52

Notes. (a) voir section II.4.3 et table II.5. (b) Taux de photodésorption de l'eau en molécules par photon incident. (c) Activation de la barrière d'énergie pour la formation de OH (réaction II.15) par l'énergie vibrationnelle de H_2 . (d) Taux d'ionisation par les rayons cosmiques (s^{-1}/H_2). (e) Nombre de molécules oxygénées ^{18}O par rapport au nombre de molécules oxygénées ^{16}O considéré dans le code.

par réaction chimique entre OH et H_2 , puis, à une profondeur intermédiaire ($A_V \sim 3 - 7$), l'eau est formée par recombinaison électronique de H_3O^+ et enfin, au cœur du nuage ($A_V > 7$), la photodésorption libre des molécules d'eau en phase gazeuse. En considérant comme point de départ le modèle *CO_Ads_fl* (modèle *CO_Ads* avec un facteur d'échelle égal à 1), on a cherché à maximiser la production de l'eau selon ces trois processus. Ce point de départ est justifié par le fait que ces paramètres ont été optimisés pour modéliser les transitions rotationnellement excitées de CO dans la Barre d'Orion [204]. Par ailleurs, même sans prendre en compte le facteur d'échelle égal à 1.3 ajusté pour corriger les erreurs liées à la géométrie de la Barre d'Orion, ce modèle donne les intensités les plus proches de celles observées une fois que les processus d'adsorption et désorption sont inclus.

Nous avons ainsi considéré plusieurs modèles maximisant les différents processus de formation de l'eau. La table II.7 donne les paramètres des modèles modifiés pour cette étude. On distinguera les modèles *ISMDB* déterminés par la modélisation des observations en section II.4.3 et les modèles *CO* basés sur l'étude de Joblin et col. [204] (voir table II.5 pour la liste des paramètres généraux de ces modèles).

II.5.3.a Énergie interne de H_2

La formation de l'eau par réaction entre OH et H_2 au bord du nuage est en partie contrôlée par l'abondance de OH. Autour de $A_V = 1$, OH est formée en phase gazeuse à partir de O par réaction avec H_2 [383] :



Cette réaction possédant une barrière d'énergie de 3240 K, elle est efficace uniquement dans des régions très chaudes comme celles rencontrées au bord de la PDR, à proximité du front d'ionisation (transition H_1/H_1). Néanmoins, à proximité du front de dissociation (transition H_1/H_2), des transitions provenant d'états rovibrationnels excités de H_2 ont été observées [186, 341]. Agún-

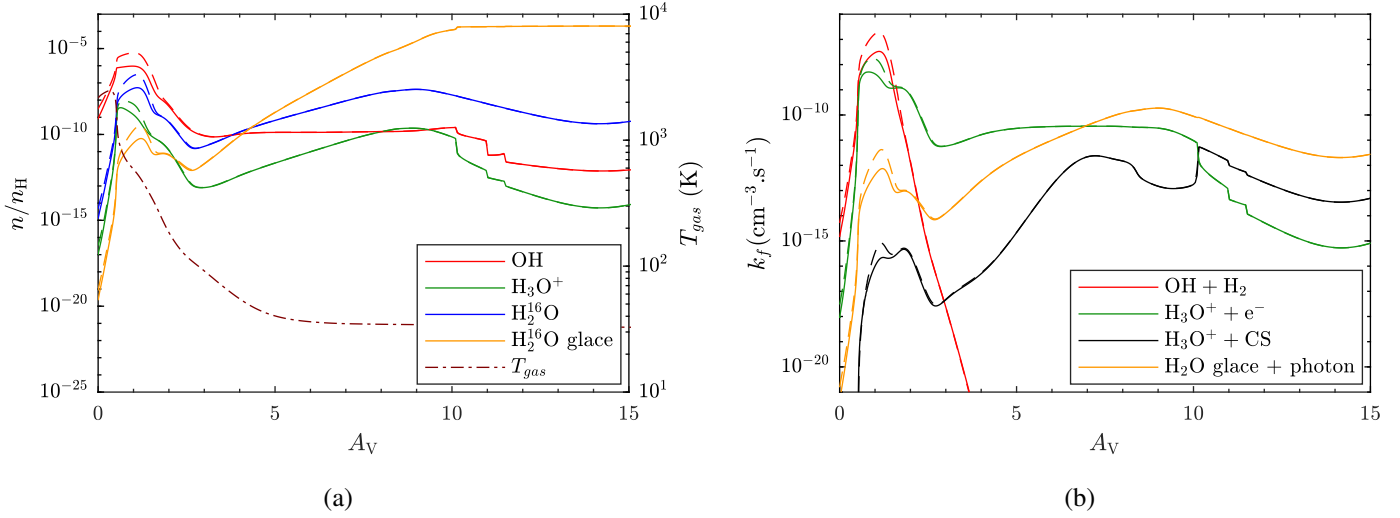


Fig. II.18 Effet de l'utilisation de l'énergie interne de H_2 sur la chimie de $H_2^{16}O$. Les courbes en trait plein correspondent au modèle CO_Ads_fl et celles en trait tireté au modèle $CO_Ads_H_2^*$. (a) Abondance de $H_2^{16}O$ et de ses précurseurs en phase gazeuse. La température cinétique (tiret-point) est donnée sur l'axe de droite. (b) Taux de production de l'eau en phase gazeuse.

dez et col. [5] ont proposé que l'excès d'énergie vibrationnelle de H_2 pouvait être utilisé pour franchir les barrières d'activation de réactions impliquant H_2 . Ce mécanisme a ainsi été considéré pour les réactions $C^+ + H_2$ [411, 179] et $S^+ + H_2$ [412], et a déjà été implémenté dans le code PDR de Meudon pour modéliser les transitions vibrationnelles excitées de OH [156]. Mathématiquement, la prise en compte de cet effet dans le code revient à considérer une énergie d'activation effective égale à la différence entre l'énergie d'activation et l'énergie rovibrationnelle de H_2 , le reste de l'énergie étant fourni par l'énergie cinétique des réactifs. On note $CO_Ads_H_2^*$ le modèle prenant en compte cette barrière d'activation effective pour la réaction de formation de OH (voir table II.7).

La figure II.18 représente les effets de ce mécanisme sur l'abondance de l'eau et de ses précurseurs ainsi que sur les taux de formation de l'eau. L'utilisation de l'énergie interne de H_2 se traduit bien par une augmentation de l'abondance de OH autour de $A_V = 1$ entraînant une hausse du taux de formation de l'eau par réaction entre OH + H_2 , ce qui se répercute sur l'ensemble de la chimie de l'eau. L'abondance de l'eau est ainsi augmentée d'un facteur 6 à $A_V = 1$. L'accélération de la formation de OH par la prise en compte de l'énergie interne de H_2 se traduit par des intensités qui augmentent d'un facteur 1.1 ($1_{11} \rightarrow 0_{00}$) à 4.2 ($3_{12} \rightarrow 3_{03}$), comme on peut le voir dans la table II.8. On notera cependant que la transition fondamentale *ortho* de $H_2^{16}O$ ($1_{10} \rightarrow 1_{01}$) voit son intensité diminuée d'un facteur 0.8 alors que la transition fondamentale *ortho* de $H_2^{18}O$ augmente d'un facteur 1.2. Les intensités prédites par ce modèle sont comparées aux observations dans la figure II.22.

II.5.3.b Rayons cosmiques

En s'enfonçant dans le nuage, la température cinétique diminue et les molécules n'ont plus assez d'énergie pour franchir la barrière d'activation de formation de OH. La formation de l'eau

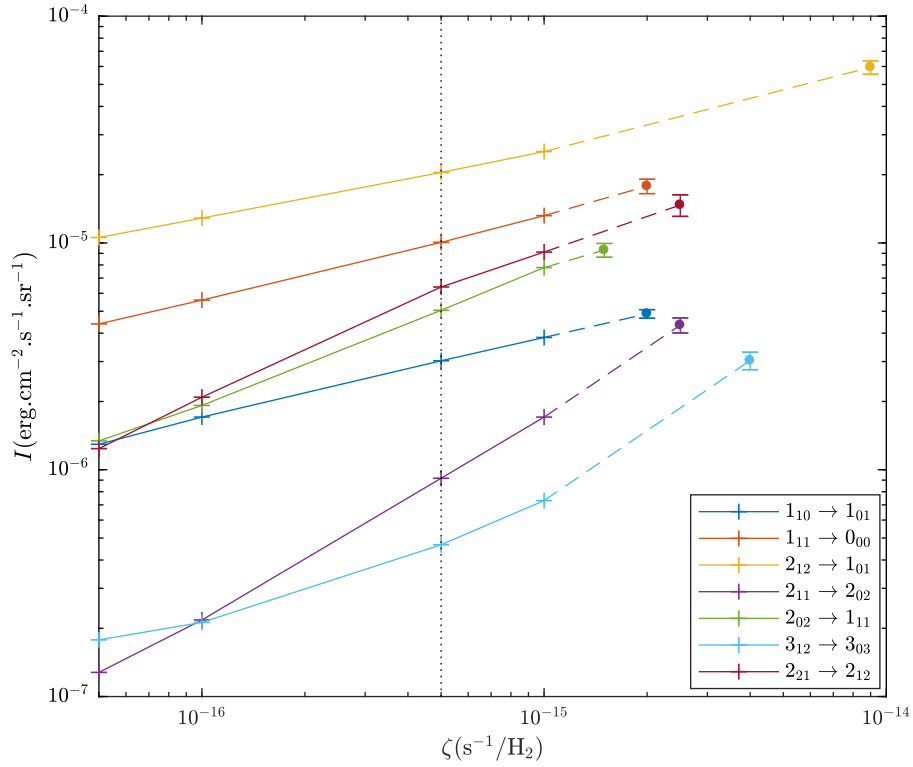
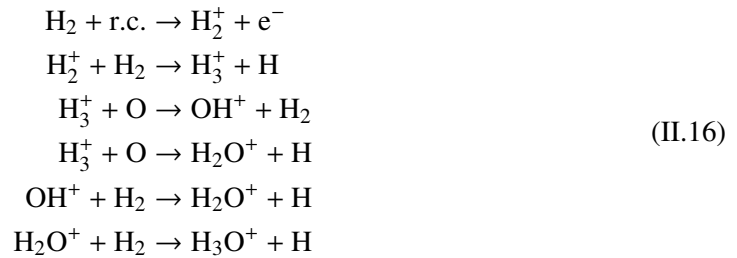


Fig. II.19 Évolution des intensités prédites par le code PDR de Meudon en fonction du taux d'ionisation par les rayons cosmiques. Les parties en tiret sont grossièrement extrapolées pour atteindre les intensités (rond) des transitions de l'eau observées. Les pointillés noirs correspondent à la limite supérieure admissible du taux d'ionisation pour la Barre d'Orion estimée à partir de la densité de colonne à $A_V = 10$ [296].

est alors obtenue par recombinaison électronique de H_3O^+ . H_3O^+ est formé en phase gazeuse par une succession de réactions chimiques neutre-ion initiées par l'ionisation de H_2 par les rayons cosmiques (r.c.) [151, 185, 197, 294] :



Comme précédemment, pour accélérer la formation de l'eau en phase gazeuse, on peut envisager d'accroître l'abondance de H_3O^+ en augmentant le taux d'ionisation par les rayons cosmiques.

D'un autre côté, ces particules de hautes énergies peuvent transférer de l'énergie aux molécules de H_2 du gaz soit par transfert d'énergie depuis les rayons cosmiques primaires, soit par interaction avec les électrons créés par l'ionisation de H_2 par ces particules ([320] et références citées). H_2 se relaxe alors en émettant des photons UV, dits secondaires car ils sont générés après excitation par une autre radiation. L'efficacité de ce processus a été estimée à 0.16 photons UV

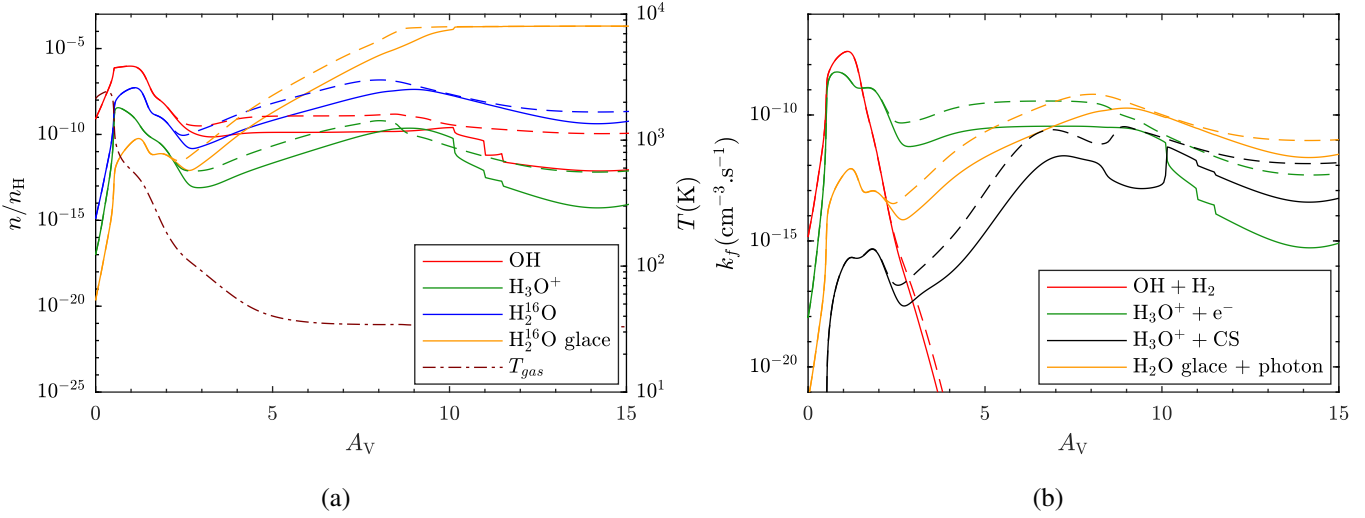


Fig. II.20 Effet des rayons cosmiques sur la chimie de H_2^{16}O . Les courbes en trait plein correspondent au modèle CO_Ads_fl avec $\zeta = 5 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}/\text{H}_2$ et celles en tiret au modèle $\text{CO_Ads_}\zeta$ avec $\zeta = 5 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}/\text{H}_2$. (a) Abondance de l'eau et de ses précurseurs. La température (tiret-point) est donnée sur l'échelle de droite. (b) Taux de production de l'eau en phase gazeuse.

par ionisation [320]. Ces photons secondaires peuvent ensuite accroître la photodésorption des molécules d'eau depuis les grains. Ainsi, augmenter le taux d'ionisation par les rayons cosmiques est un bon moyen de favoriser la production de l'eau en phase gazeuse dans des régions froides avec peu de photons UV.

À partir du modèle CO_Ads_fl , on a simulé l'effet d'une augmentation du taux d'ionisation des rayons cosmiques jusqu'à un facteur 20 sur les intensités des transitions de l'eau (Fig. II.19). Comme attendu, les intensités des transitions augmentent avec le taux d'ionisation par les rayons cosmiques, avec une efficacité plus importante pour les transitions excitées et notamment pour la transition $2_{11} \rightarrow 2_{02}$.

Padovani et col. [296] ont modélisé l'atténuation du flux de rayons cosmiques dans un nuage sombre. Le taux d'ionisation par les rayons cosmiques dépend de la profondeur du nuage que l'on peut exprimer en terme de densité de colonne associée à n_{H} . Dans nos modèles, vers $A_V = 10$, la densité de colonne du nuage N_{H} est autour de $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$. Compte tenu des différents scénarios considérés dans cette étude, la limite supérieure pour le taux d'ionisation par les rayons cosmiques peut être fixée à $\zeta = 5 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}/\text{H}_2$ [296], soit un facteur 10 fois plus élevé que celui utilisé dans le modèle CO_Ads_fl . On notera que Joblin et col. [204] ont vérifié qu'une telle augmentation ne modifiait pas les intensités prédites pour CO.

Le modèle $\text{CO_Ads_}\zeta$ prend ainsi en compte un taux d'ionisation par les rayons cosmiques de $5 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}/\text{H}_2$ (table II.7). Les résultats de la simulation sont donnés dans la figure II.20. L'abondance de l'eau (en phase gazeuse et en phase solide) et l'abondance de H_3O^+ augmentent entre $A_V = 3$ et $A_V = 10$. Cette augmentation est bien expliquée par les processus attendus avec l'accélération de la formation par recombinaison électronique, due à l'accroissement de l'abondance de H_3O^+ , et l'augmentation de l'efficacité de la photodésorption due à la création des photons secondaires par les rayons cosmiques. On notera qu'une augmentation d'un facteur dix du taux d'ionisation, augmente l'abondance de H_3O^+ , et les taux de production de l'eau

par recombinaison électronique et par photodésorption d'un ordre de grandeur entre $A_V = 3$ et $A_V = 10$.

Au niveau des intensités prédites par le code pour ce modèle, la table II.8 et la figure II.22 indiquent une augmentation des intensités prédites d'un facteur 1.5 ($2_{12} \rightarrow 1_{01}$) à 3.8 ($2_{11} \rightarrow 2_{02}$) par augmentation du taux d'ionisation par les rayons cosmiques d'un facteur 10.

II.5.3.c Photodésorption

Une des voies de formation qui n'a pas encore été directement renforcée est la photodésorption. En effet, les rayons cosmiques ont rendu plus efficace la photodésorption de manière indirecte grâce à la création de photons secondaires qui a augmenté le flux de photons UV au cœur du nuage. On peut néanmoins envisager d'augmenter le taux de photodésorption de l'eau par photon incident. En effet, Cruz-Diaz et col. [95] ont rapporté un taux de photodésorption des molécules d'eau 5 fois plus élevé que celui adopté jusqu'ici [284]. Ces études ont été réalisées dans des conditions similaires en irradiant une glace d'eau avec une lampe à décharge d'hydrogène (MDHL⁽³⁵⁾) comportant une forte composante à la longueur d'onde de la transition de l'hydrogène Lyman- α ⁽³⁶⁾. Une des principales différences entre les deux études est l'épaisseur des glaces irradiées (jusqu'à 8 fois plus épaisses pour Cruz-Diaz et col. [95]). On notera que généralement les taux de photodésorption annoncés sont associés à de fortes incertitudes.

En considérant un taux de photodésorption de $Y_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-3}$ molécule/photon incident et les paramètres du modèle *CO_Ads_f1*, on donne les résultats du modèle noté *CO_Ads_Y* dans la figure II.21. On voit que l'augmentation du taux de photodésorption affecte l'abondance de

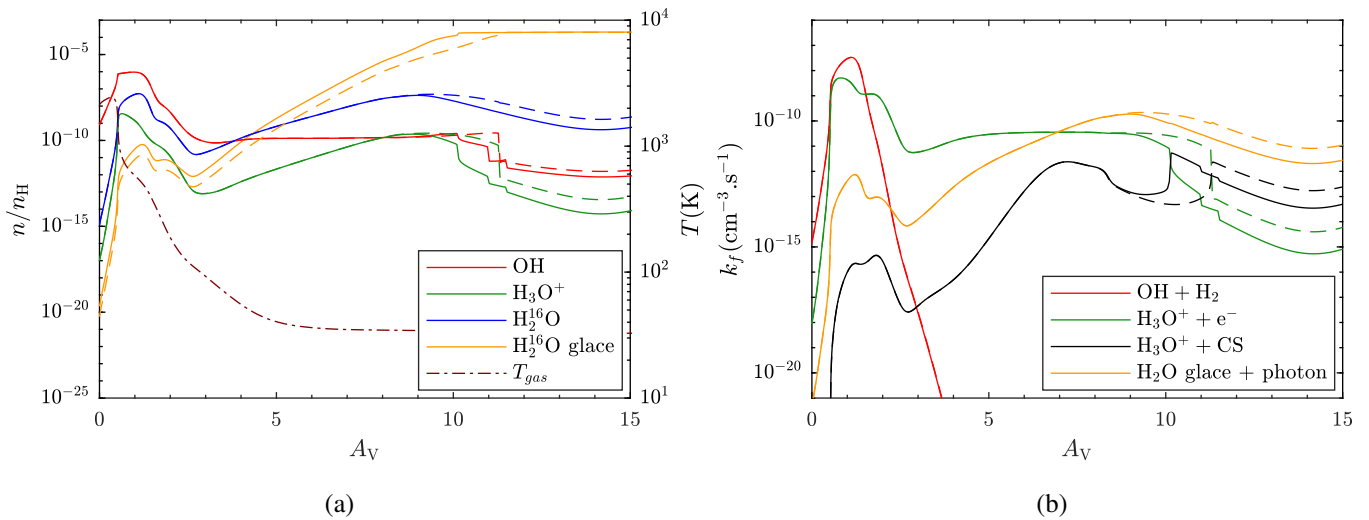


Fig. II.21 Effet du taux de photodésorption de l'eau sur la chimie de H_2^{16}O . Les courbes en trait plein correspondent au modèle *CO_Ads_f1* avec $Y = 5 \times 10^{-4}$ molécule/photon incident et celles en tiret au modèle *CO_Ads_Y* avec $Y = 2 \times 10^{-3}$ molécule/photon incident. (a) Abondance de l'eau et de ses précurseurs. La température (tiret-point) est donnée sur l'échelle de droite. (b) Taux de production de l'eau en phase gazeuse

(35). Microwave-discharge hydrogen-flow lamp

(36). ~ 10.2 eV soit ~ 121.6 nm

l'eau dans les régions profondes du nuage pour $A_V > 10$, en l'augmentant d'un facteur 4. En contrepartie l'abondance de la glace d'eau diminue entre $A_V = 3$ et $A_V = 10$. Les intensités prédites par ce modèle dans la figure II.22 sont augmentées d'un facteur 1.3 ($2_{12} \rightarrow 1_{01}$) à 2.1 ($2_{11} \rightarrow 2_{02}$) quand le taux de photodésorption augmente d'un facteur 5 (table II.8).

Les rayons cosmiques produisant des photons secondaires, les effets d'une augmentation du taux d'ionisation par ces particules et du taux de photodésorption de l'eau sont donc couplés. Afin de se rendre compte de l'importance du couplage, on considère le modèle *CO_Ads_ζ_Y*, qui prend en compte à la fois l'augmentation du taux d'ionisation par les rayons cosmiques jusqu'à $\zeta = 5 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}/\text{H}_2$ et l'augmentation du taux de photodésorption à $Y_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-3}$ molécule/photon incident. Avec ces deux processus maximisés, les intensités sont augmentées d'un facteur 2.2 ($2_{12} \rightarrow 1_{01}$) à un facteur 9.7 ($2_{11} \rightarrow 2_{02}$) (voir table II.8), témoignant d'un fort couplage entre les deux processus. Les intensités prédites sont ainsi proches de celles observées (fig II.22).

II.5.3.d Bilan

Les effets des divers processus optimisés sur les intensités prédites par le code sont résumés dans la figure II.22 et la table II.8. Dans l'ensemble, l'augmentation du taux d'ionisation par les rayons cosmiques est le processus individuel qui augmente le plus les intensités prédites, avec une augmentation moyenne d'un facteur 2.3 contre 1.8 pour l'énergie interne de H_2 et 1.6 pour la photodésorption. De plus, comme les rayons cosmiques produisent des photons secondaires, l'augmentation du taux d'ionisation et l'augmentation du taux de photodésorption sont couplées. En prenant en compte les deux effets simultanément, on a vu que les intensités prédites se rapprochent nettement des intensités observées avec une augmentation moyenne d'un facteur 4.2. On notera néanmoins que l'utilisation de l'énergie interne de H_2 pour franchir la barrière d'activation de la formation de OH est aussi efficace que le modèle *CO_Ads_ζ_Y* pour augmenter l'intensité de la transition excitée $3_{12} \rightarrow 3_{03}$. L'augmentation de l'abondance, provoquée par l'activation de la barrière d'énergie, dans cette région proche du bord du nuage réduit l'intensité de la transition fondamentale *ortho* $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ de H_2^{16}O . Ceci peut s'interpréter par l'absorption des photons, émis dans les régions profondes, par les molécules d'eau au bord du nuage.

On considère alors le modèle *CO_Ads_OptiH2O*, basé sur le modèle *CO_Ads_fl*, prenant

TABLE II.8 – Augmentation des intensités des transitions de l'eau prédites par le code PDR de Meudon par rapport au modèle *CO_Ads_fl* (voir table II.7).

Molécule	Transition	<i>CO_Ads_H2*</i>	<i>CO_Ads_ζ</i>	<i>CO_Ads_Y</i>	<i>CO_Ads_ζ_Y</i>
H_2^{16}O	$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	0.89	1.73	1.37	2.37
	$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	1.14	1.75	1.38	2.57
	$2_{12} \rightarrow 1_{01}$	1.20	1.53	1.30	2.16
	$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	2.29	2.51	1.67	4.59
	$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	2.44	3.83	2.12	9.73
	$2_{21} \rightarrow 2_{12}$	1.84	2.66	1.86	4.44
	$3_{12} \rightarrow 3_{03}$	4.17	2.09	1.46	4.15
H_2^{18}O	$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	1.22	2.30	1.68	4.18
	$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	1.28	2.04	1.56	3.43

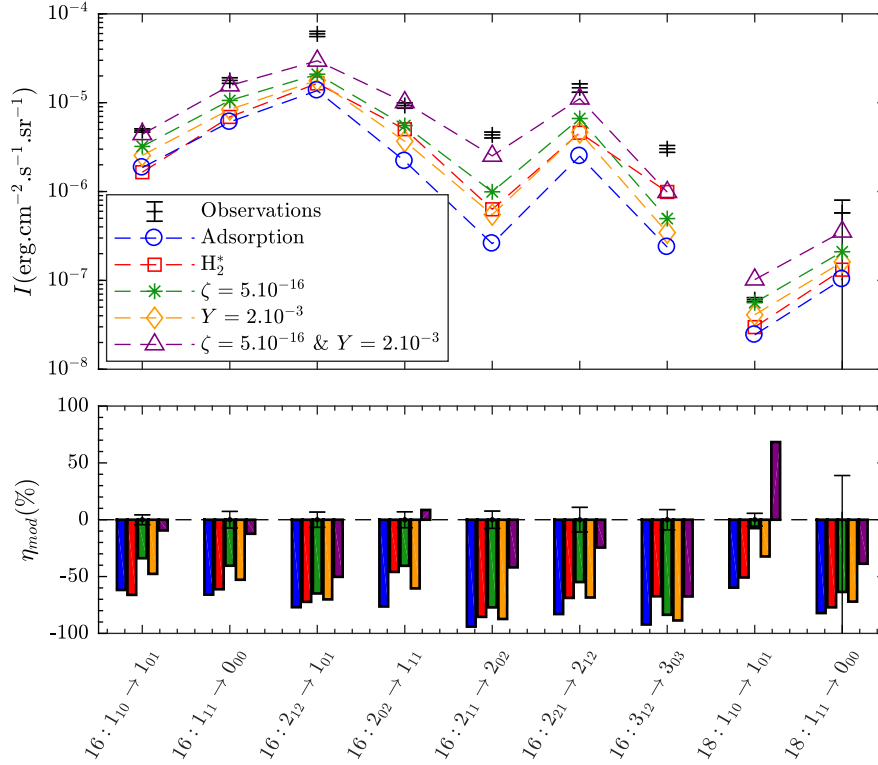


Fig. II.22 Comparaison entre les intensités des transitions de l'eau prédites pour les différents modèles : CO_Ads_fl en bleu, $CO_Ads_H_2^*$ en rouge qui prend en compte l'énergie interne de H_2 , $CO_Ads_ζ$ en vert ($ζ = 5 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}/H_2$), CO_Ads_Y en orange ($Y = 2 \times 10^{-3}$ molécules/photon incident), $CO_Ads_ζ_Y$ en violet ($ζ = 5 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}/H_2$ et $Y = 2 \times 10^{-3}$ molécules/photon incident). L'écart relatif entre les intensités prédites pour chaque modèle et les intensités observées est donné dans la figure du bas.

en compte les optimisations des trois processus décrits dans les sections précédentes, à savoir l'énergie interne de H_2 pour franchir la barrière d'activation de formation de OH (II.15), un taux d'ionisation par les rayons cosmiques de $ζ = 5 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}/H_2$ et un taux de photodésorption de l'eau de $Y_{H_2O} = 2 \times 10^{-3}$ molécule/photon incident. L'état physico-chimique du nuage prédit par ce modèle est comparé à celui obtenu pour le modèle CO_Ads_fl dans la figure II.23. L'optimisation de la production de l'eau en phase gazeuse permet d'augmenter l'abondance de l'eau en phase gazeuse d'un facteur 5 à 10 pour $A_V > 3$ et d'un facteur 6 autour de $A_V = 1$. Cette augmentation est due à la hausse de l'abondance de ses précurseurs et de l'augmentation du taux de production par photodésorption. L'abondance maximale de H_2O dans le nuage, vers $A_V = 8$, est environ dix fois plus élevée que celle estimée par Hollenbach et col. [188]. On notera que les caractéristiques principales du nuage, comme la température, la densité ou le flux de photons UV ne sont pas modifiées par les processus pris en compte.

Les intensités prédites par ce modèle (table II.9) sont comparées aux intensités observées dans la figure II.24. En maximisant tout les processus de production de l'eau en phase gazeuse, on voit qu'en utilisant les paramètres de Joblin et col. [204] par ailleurs, on atteint un bon accord entre les intensités prédites et les intensités observées. On notera notamment l'intensité de la

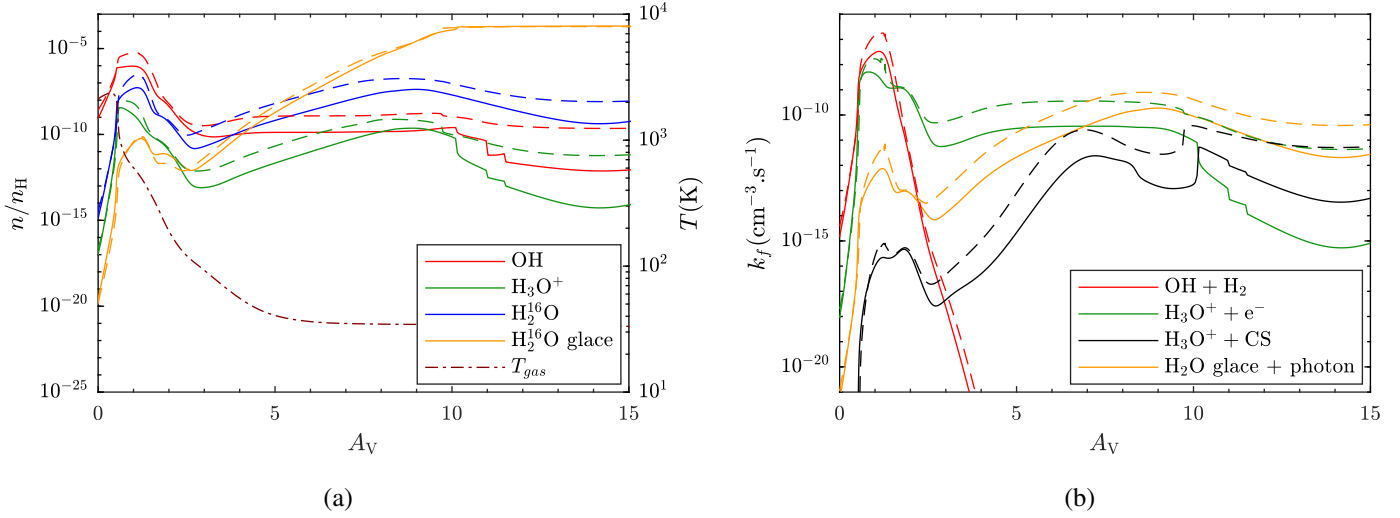


Fig. II.23 Effet de l'optimisation des processus de production de l'eau en phase gazeuse sur la chimie de l'eau. Comparaison entre le modèle *CO_Ads_fl* (trait plein) et le modèle *CO_Ads_OptiH2O* (trait tiret). (a) Abondance de $H_2^{16}O$ et de ses précurseurs. La température cinétique (tiret-point) est donnée sur l'axe de droite. (b) Taux de production de l'eau en phase gazeuse.

transition $2_{11} \rightarrow 2_{02}$ qui est mieux retrouvée qu'avec le modèle *ISMDB*. En revanche la transition $2_{02} \rightarrow 1_{11}$ est clairement surestimée. Par rapport au modèle *CO_Ads_fl* considérant l'adsorption, la maximisation des processus de formation de l'eau a permis d'augmenter les intensités d'un facteur 2 ($1_{10} \rightarrow 1_{01}$) à 12 ($2_{11} \rightarrow 2_{02}$).

L'utilisation de ces paramètres et la prise en compte des processus autour de l'adsorption et de la désorption ont légèrement modifié l'excitation des molécules prédite par le code par rapport au modèle *ISMDB* initial avec une chimie de l'eau exclusivement en phase gazeuse (Fig. II.24). La figure II.25 compare les distributions spatiales d'abondance de l'eau et de ses états rotationnels entre les modèles *CO_Ads_OptiH2O* et *ISMDB*. L'optimisation des processus de production de l'eau en phase gazeuse a pour effet d'augmenter l'abondance de l'eau autour de $A_V = 1$ par rapport au modèle *ISMDB* tout en compensant l'adsorption de l'eau pour $A_V \sim 9$. Entre $A_V = 3$ et $A_V = 8$, la distribution de taille de grain adoptée et l'augmentation du taux d'ionisation par les rayons cosmiques augmentent le nombre de photons UV diminuant l'abondance de l'eau par photodissociation (voir Fig. II.25d). Ceci a pour effet de déplacer les maxima d'abondance de l'eau plus profondément dans le nuage et notamment pour celui le plus profond qui pointe autour de $A_V = 9$ contrairement à $A_V = 6 - 8$ pour le modèle *ISMDB*. Pour $A_V > 10$, l'adsorption est difficilement contre-balançée et l'eau en phase gazeuse est déplétée. Dans le cas de $H_2^{16}O$, seule la transition $2_{02} \rightarrow 1_{11}$ est surestimée par le modèle *CO_Ads_OptiH2O*. Le niveau excité 2_{02} sondé par cette transition présente une distribution spatiale d'abondance légèrement différente des autres niveaux avec un plateau moins marqué pour $A_V = 6 - 8$ dans le modèle *ISMDB* (Fig. II.25b), où la photodissociation diminue l'abondance de l'eau en phase gazeuse. Cette transition sera donc moins impactée par l'augmentation de la photodissociation, ce qui peut expliquer son comportement différent par rapport aux autres transitions suite aux modifications apportées au modèle.

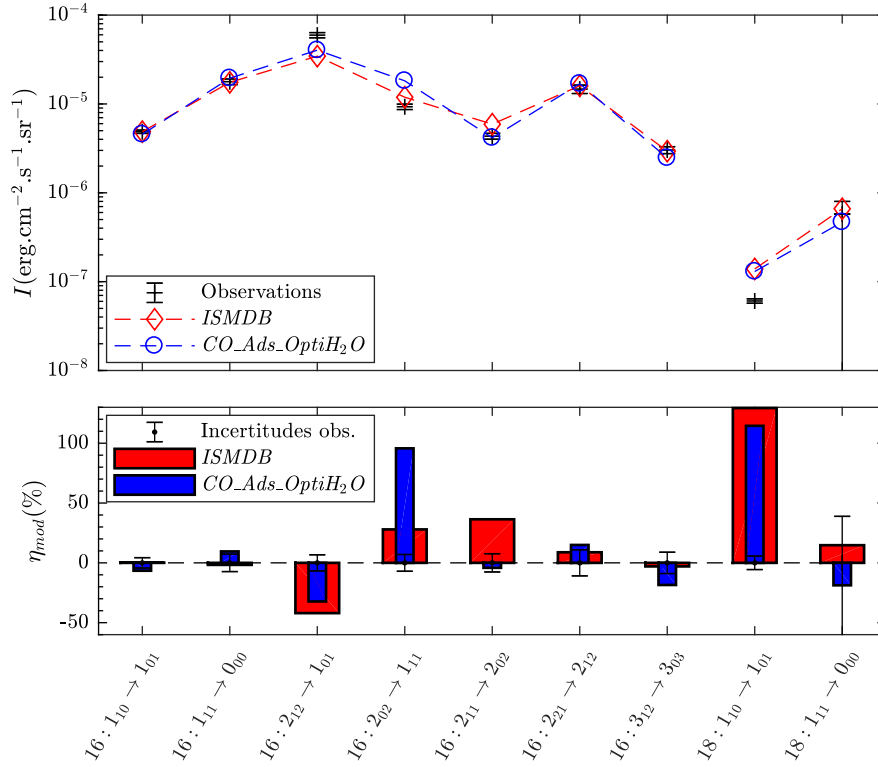


Fig. II.24 Comparaison entre les intensités des transitions de l'eau prédites pour le modèle $CO_Ads_OptiH_2O$ et le modèle $ISMDB$. L'écart relatif entre les intensités prédites et observées est donné dans la figure du bas.

TABLE II.9 – Intensités des transitions de l'eau prédites par le code PDR de Meudon après optimisation des processus de production de l'eau en phase gazeuse.

Molécules	Transitions	I_{corr}^a	$I_{CO_Ads_OptiH_2O}^b$
$H_2^{16}O$	$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	$(4.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$
	$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
	$2_{12} \rightarrow 1_{01}$	$(6.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$
	$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	$(9.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	$(4.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$
	$2_{21} \rightarrow 2_{12}$	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
	$3_{12} \rightarrow 3_{03}$	$(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
$H_2^{18}O$	$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	$(6.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
	$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	$<(5.8 \pm 2.2) \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$

Notes. Les intensités sont exprimées en $\text{erg cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$. (a) Intensités observées corrigées du facteur de recouvrement. (b) Intensités des transitions de l'eau prédites par le modèle $CO_Ads_OptiH_2O$.

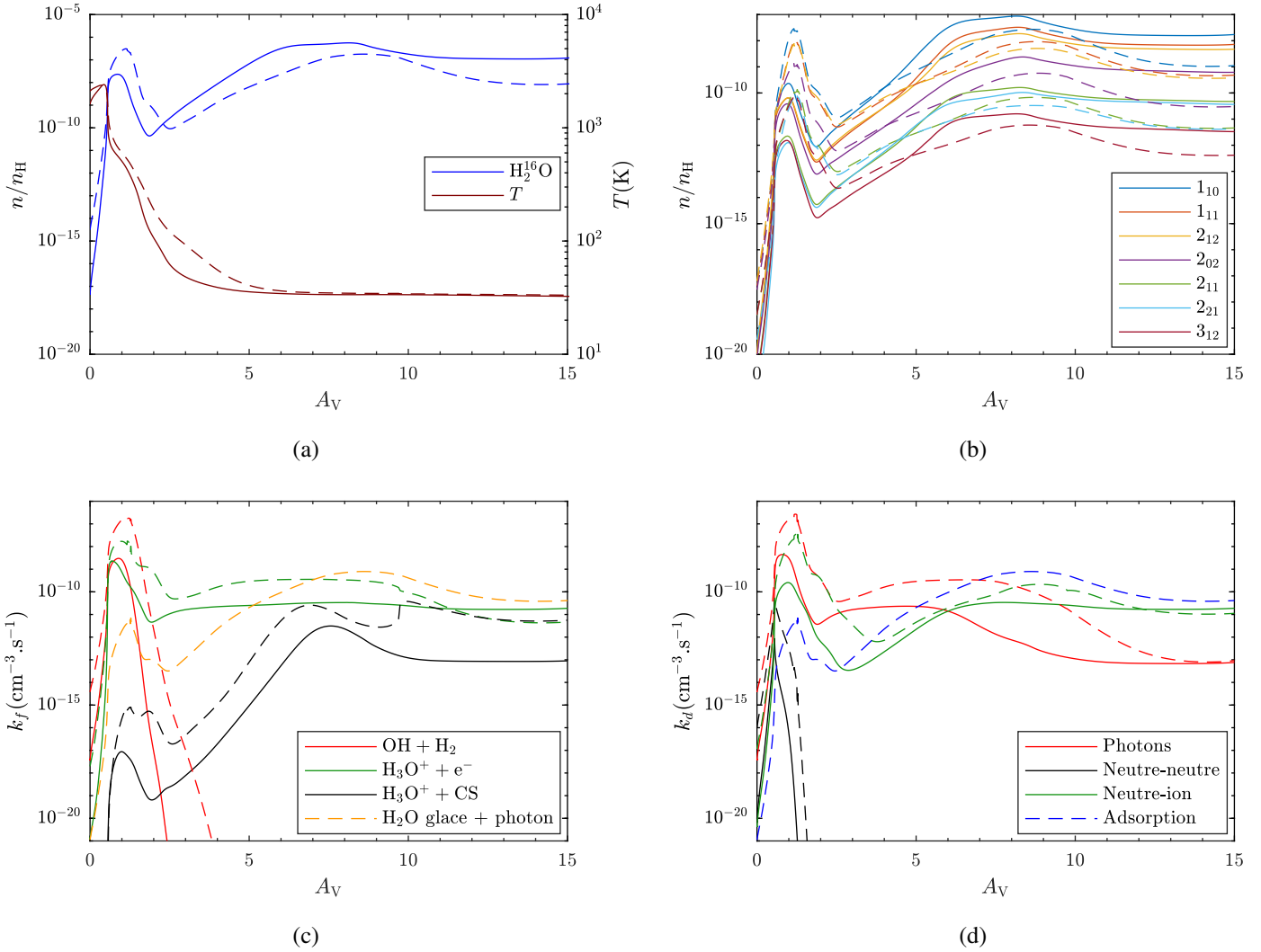


Fig. II.25 Comparaison de l'abondance (a) de H₂¹⁶O en phase gazeuse et (b) et de ses populations d'états rotationnels, et du (c) taux de production et (d) et de destruction de H₂¹⁶O en phase gazeuse pour les principaux mécanismes, entre le modèle ISMDB (trait plein) et le modèle CO_Ads_OptH₂O (trait tiret). La température cinétique est donnée sur l'axe de droite de (a).

II.5.4 Profils de raie et auto-absorption

Pour effectuer les mesures des intensités, on avait supposé que les profils de raie non gaussiens observés pour les transitions fondamentales (Fig. II.7) étaient dus à l'absorption des photons émis au cœur du nuage par les molécules d'eau présentes au bord du nuage [88]. Cette supposition était étayée par le fait que ces transitions avaient des largeurs en accord avec les transitions optiquement épaisses rapportées dans d'autres études [183, 280] et par le fait que le creux d'absorption avait une vitesse en accord avec la vitesse caractéristique de la Barre d'Orion.

Le calcul du transfert radiatif par le code PDR permet de conforter cette hypothèse. La figure II.26 représente l'épaisseur optique au centre de la raie en fonction de la profondeur pour les

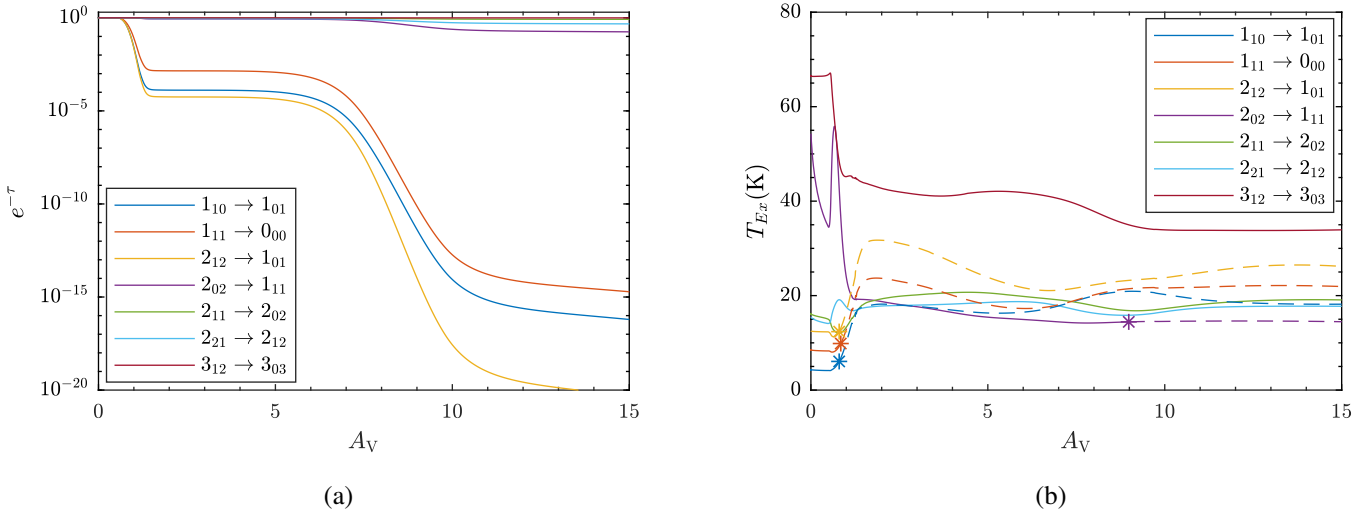


Fig. II.26 (a) Opacité au centre de la raie des transitions de H_2^{16}O pour le modèle $\text{CO_Ads_OptiH}_2\text{O}$. (b) Température d'excitation associée à chaque transition de H_2^{16}O . Les étoiles représentent la profondeur pour laquelle l'épaisseur optique τ est égale à 1. Les tirets indiquent les régions pour lesquelles les transitions sont optiquement épaisses ($\tau > 1$).

différentes transitions. On voit bien que les trois transitions fondamentales $1_{10} \rightarrow 1_{01}$, $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ et $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ sont largement optiquement épaisses ($\tau > 1$) pour des photons provenant d'une région $A_V > 1$. On détermine la température d'excitation (voir eq. I.53) pour chaque transition observée en fonction de la profondeur dans le nuage que l'on représente sur la figure II.26. On voit que pour les transitions fondamentales, la température d'excitation augmente rapidement au delà de la profondeur pour laquelle $\tau = 1$. Plus la température d'excitation est élevée, plus l'état de plus haute énergie sera peuplé par rapport à l'état de plus basse énergie, et plus la probabilité pour la molécule d'eau d'émettre un photon augmente (eq. I.43). L'épaisseur optique représentée en figure II.26a correspond aux photons avec une fréquence correspondant à celle du centre de la raie. Or, comme l'épaisseur optique diminue lorsqu'on s'éloigne du centre de la raie, les ailes de la raie vont sonder des régions plus profondes où la température d'excitation est plus élevée. On s'attend donc bien à obtenir plus de photons sur les ailes de la transition qu'au centre reproduisant ainsi le profil de raie observé pour les transitions fondamentales. On voit que pour les autres transitions, la zone pour laquelle $\tau = 1$ apparaît beaucoup plus profondément dans le nuage dans une région où la température d'excitation varie peu, ce qui explique les profils gaussiens obtenus. Ainsi, cette description est bien reproduite sur les profils de raie prédits par le code PDR de Meudon, comme on peut le voir sur la figure II.27. Pour aller plus loin et comparer les spectres prédits aux spectres observés, il faudrait prendre en compte l'angle d'observation et la résolution du télescope qui vont élargir les transitions et rendre l'absorption au centre de la transition moins évidente.

Ce phénomène d'auto-absorption permet ainsi de comprendre la diminution de l'intensité de la transition $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ lorsqu'on prend en compte l'activation de la formation de OH par l'énergie interne de H_2 . En effet, en augmentant l'abondance de l'eau dans la région où l'épaisseur optique est proche de 1, les photons provenant du centre du nuage auront plus de chances d'être absorbés. À l'inverse comme la transition fondamentale de H_2^{18}O est optiquement mince, l'augmentation de l'abondance a un effet positif sur l'intensité en sortie.

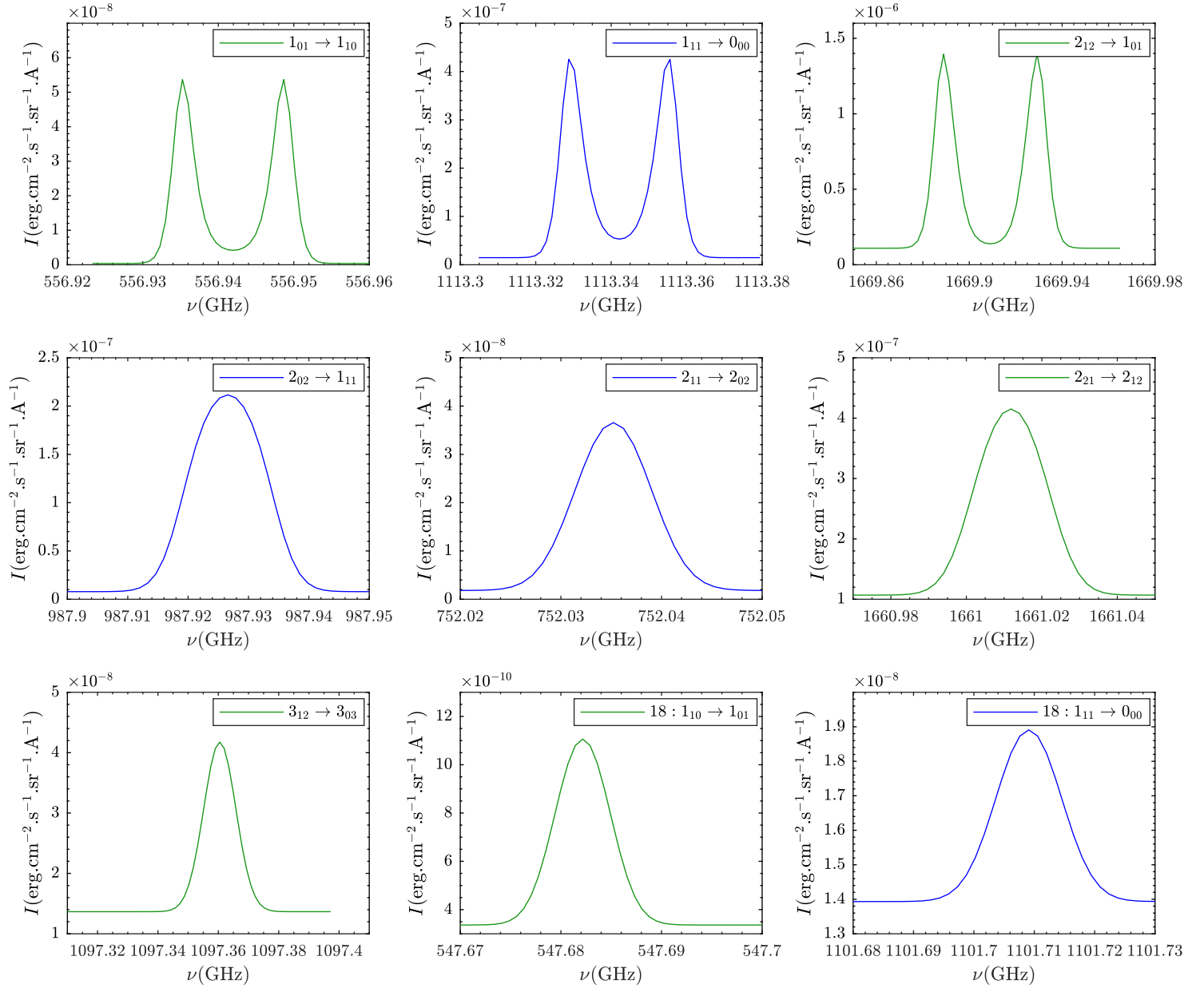


Fig. II.27 Profils de raie des transitions de H_2^{16}O et H_2^{18}O prédits par le code PDR de Meudon avec le modèle $\text{CO_Ads_OpriH}_2\text{O}$. Les spectres en vert sont des transitions *ortho* et ceux en bleu des transitions *para*.

II.5.5 H_2^{18}O

Les résultats donnés jusqu'ici ont principalement été discutés pour H_2^{16}O . La modélisation de H_2^{18}O dans le code a été introduite en grande partie par analogie avec H_2^{16}O et les résultats obtenus (distribution spatiale, comportement des intensités prédites pour les différents modèles) sont généralement les mêmes pour H_2^{18}O et H_2^{16}O si on omet la différence d'abondance isotopique

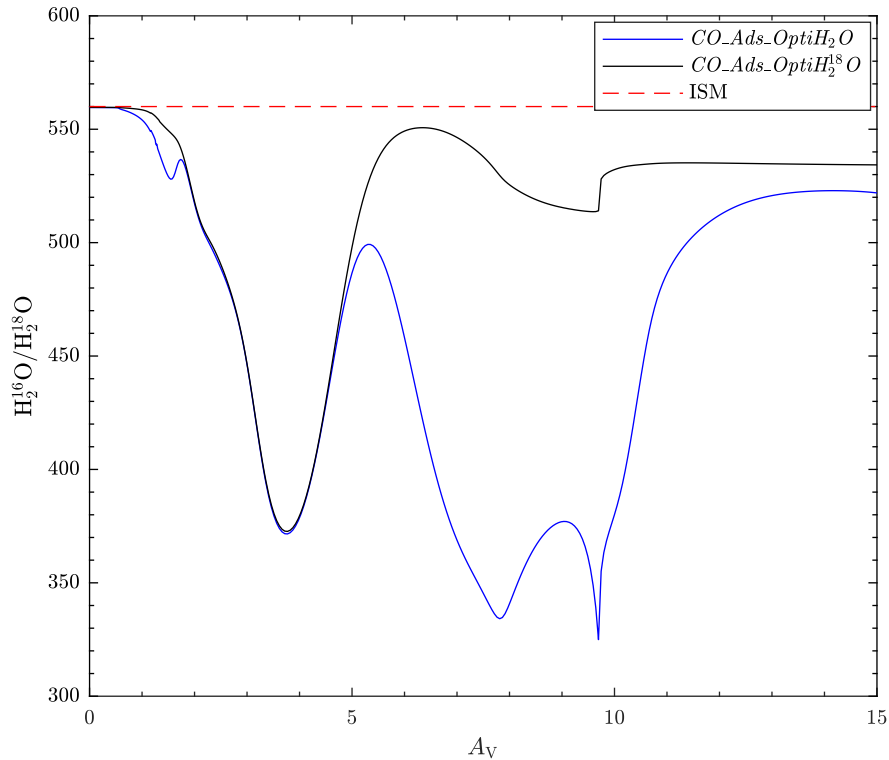


Fig. II.28 Variation du rapport isotopique $^{16}O/^{18}O$ de l'eau pour le modèle $CO_Ads_OptiH_2O$ (bleu) et $CO_Ads_OptiH_2^{18}O$ (noir). La valeur typique pour le milieu interstellaire local est représentée en tiret rouge [400].

naturelle. Cette différence d'abondance explique notamment le fait que les transitions de $H_2^{18}O$ sont optiquement minces. Néanmoins, la figure II.24 indique que l'intensité de la transition *ortho* $H_2^{18}O$ est nettement surestimée par le code. De plus, la densité de colonne prédite par le code pour l'état *ortho* 1_{10} de $H_2^{18}O$ vaut $\sim 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, soit un facteur deux fois plus élevé que celle obtenue par Choi et col. [86].

Cette surestimation est probablement due à un biais dans la chimie de ^{18}O provoqué par le fait que seule la moitié des 52 molécules oxygénées considérées par le code PDR de Meudon est incluse sous sa forme isotopique ^{18}O . Comme les atomes ^{18}O peuvent alors être répartis sur un plus petit nombre de molécules que ^{16}O , on en déduit que $H_2^{18}O$ possède potentiellement un réservoir de molécules oxygénées (^{18}OH et $H_3^{18}O^+$) plus important que $H_2^{16}O$, favorisant sa formation. La figure II.28 représente les variations du rapport isotopique $H_2^{16}O/H_2^{18}O$ en fonction de la profondeur dans le nuage. On voit que pour $A_V > 1$, le rapport isotopique est sensiblement différent de la valeur typique de 560 pour le milieu interstellaire local déterminé par Wilson & Rood [400] à partir des observations de H_2CO [146]. En particulier pour $A_V = 7 - 10$, le rapport isotopique chute à ~ 350 . Contrairement au rapport isotopique proche de 500 déterminé par Choi [88], si on considère le rapport des densités de colonne de $H_2^{16}O$ et de $H_2^{18}O$, on obtient un rapport égal à 389. Afin d'être plus complet dans la chimie des isotopes de l'oxygène, un modèle, basé sur $CO_Ads_OptiH_2O$, incluant la forme isotopique de 44 des 52 molécules oxygénées a été considéré. Comme pour l'eau, les constantes des réactions chimiques de ces isotopes rares

sont égales à celles de la forme isotopique ^{16}O . On note $CO_Ads_OptiH_2^{18}O$ ce modèle et on représente le rapport isotopique en fonction de la profondeur sur la figure II.28. On voit ainsi que le rapport isotopique se rapproche de la valeur typique de 560 dans la région d'abondance maximale de l'eau et la densité de colonne de l'état 1_{10} est abaissée à $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Du point de vue des intensités, les intensités de $H_2^{18}O$ sont diminuées d'un facteur 1.2 mais restent toujours supérieures aux intensités observées d'un facteur 1.3.

Pour estimer les intensités prédites par le code sans variation du rapport isotopique, on divise les intensités de $H_2^{18}O$ par un facteur 1.6 correspondant au ratio entre le rapport isotopique de 350 déterminés au maximum d'abondance de l'eau ($A_V = 9$) et la valeur de 560 pour l'ISM local. On obtient ainsi une intensité de $6.3 \times 10^{-8} \text{ erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ pour la transition *ortho* $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ de $H_2^{18}O$, ce qui est en bon accord avec l'intensité observée (table II.9). Dans cette hypothèse, l'intensité de la transition *para* $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ serait égale à $2.3 \times 10^{-7} \text{ erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$.

II.6 Rapport *ortho-para* de l'eau dans la Barre d'Orion

Le but de cette étude est de déterminer le rapport *ortho-para* de l'eau dans la Barre d'Orion. L'analyse des observations a montré que les modèles *ISMDB* et $CO_Ads_OptiH_2O$ permettaient d'approcher les transitions observées sans déséquilibre apparent entre les transitions *ortho* et *para* (Fig. II.24). On rappelle que dans le code PDR de Meudon, l'OPR de l'eau est toujours en accord avec la température cinétique du gaz. On donne dans la figure II.29, l'évolution de l'OPR en fonction de la profondeur dans le nuage. Ainsi pour les deux modèles qui reproduisent les intensités observées l'OPR est toujours supérieur à 2.6. Pour déterminer l'OPR moyen le long de la ligne de vue, on prend le rapport des densités de colonne des isomères *ortho* et *para* jusqu'à $A_V = 15$. On obtient ainsi un OPR de 2.7 ($T_{spin} = 33.9 \text{ K}$) pour le modèle *ISMDB* et 2.8 ($T_{spin} = 37.4 \text{ K}$) pour le modèle $CO_Ads_OptiH_2O$.

Pour avoir une valeur plus localisée, correspondant uniquement aux molécules participant principalement à l'intensité des transitions observées, on considère la stratification chimique observée pour certains traceurs. En effet, l'émission spatiale de OH, en bon accord avec l'émission des transitions rotationnellement excitées de CO [156, 301], apparaît plus proche du front d'ionisation que celle de H_2O . Or Joblin et col. [204] ont montré que l'émission des transitions de CO était originaire d'une région du nuage comprise entre $A_V = 1$ et $A_V = 3$. On en déduit donc que les molécules d'eau présentes autour de $A_V = 2$ ne doivent pas contribuer significativement aux transitions observées. Par ailleurs, Choi [88] a pointé le maximum d'émission de l'eau à $22''$ du front d'ionisation. Une profondeur de $A_V \sim 8$ a été estimée à partir de ce décalage en supposant une densité de H_2 de 10^5 cm^{-3} [88]. Ceci est également en accord avec les variations d'intensité provoquées par l'optimisation des processus de production de l'eau en phase gazeuse. En effet, les processus qui réduisent l'intensité des transitions de l'eau, la déplète dans des régions entre $A_V = 3$ et $A_V = 10$. Par exemple, la comparaison des modèles *ISMDB* et *CO* (Fig. II.15) a montré que la photodissociation de l'eau entre $A_V = 3$ et $A_V = 9$ réduisait les intensités des transitions excitées. De plus, l'adsorption déplète l'eau à partir de $A_V = 5$, pour le modèle *ISMDB*, en diminuant les intensités de toutes les transitions. En considérant le modèle *CO*, la déplétion survient pour $A_V > 10$ et les intensités sont moins impactées. Inversement, comme l'augmentation simultanée du taux d'ionisation par les rayons cosmiques et du taux de photodésorption de l'eau est l'effet qui permet le plus de compenser la déplétion de l'eau induite par l'adsorption des molécules sur les grains et que ces processus interviennent dans un environnement relativement froid

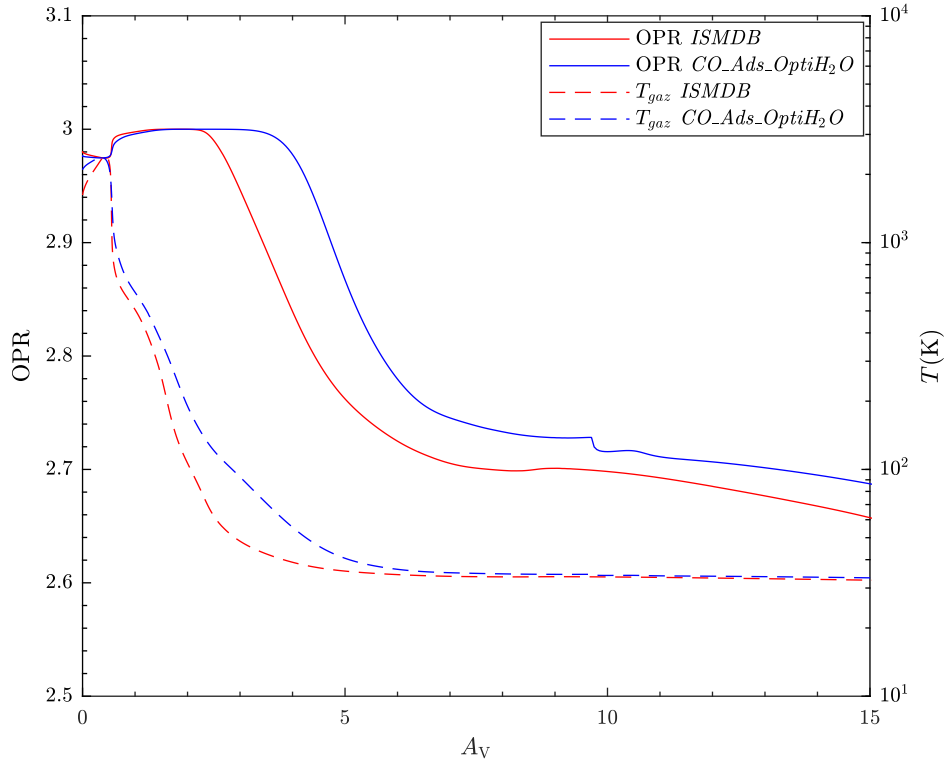


Fig. II.29 Rapport ortho-para de H_2^{16}O dans la Barre d'Orion pour les modèles *ISMDB* (rouge) et *CO_Ads_OptiH₂O* (bleu). La température cinétique du gaz pour les deux modèles est donnée sur l'échelle de droite en tiret.

entre $A_V = 5$ et $A_V = 10$, on en déduit que le pic d'abondance de l'eau dans cette région est majoritairement responsable des intensités des transitions observées. Cependant, on notera que le fait que le modèle *CO_Ads_H₂** augmente les intensités des transitions excitées et en particulier de la transition $3_{12} \rightarrow 3_{03}$ de H_2^{16}O indique que la région $A_V = 1$ participe quand même aux intensités observées. En effet, la prise en compte de l'énergie interne compte pour 4 à 30 % de l'augmentation des intensités.

En moyennant l'OPR et la température cinétique du gaz dans la région $A_V = 5 - 10$, on trouve un OPR de 2.7 ± 0.1 avec une température cinétique moyenne du gaz de $T_{\text{gaz}} = (34.0 \pm 0.5) \text{ K}$ pour le modèle *ISMDB* et 2.8 ± 0.2 avec une température cinétique moyenne du gaz de $T_{\text{gaz}} = (36 \pm 2) \text{ K}$ pour le modèle *CO_Ads_OptiH₂O*. Ces valeurs sont en bon accord avec les OPRs obtenus à partir des densités de colonne, et la température du gaz obtenue est proche de la température de spin estimée par Hollenbach et col. [188] pour un modèle prenant en compte la chimie de surface avec $G_0 = 1 \times 10^4$ en unité Habing et $n_{\text{H}} = 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. On constate que la température de spin correspondant à un OPR de 2.8 ± 0.2 est différente de la température cinétique moyenne du gaz ($37.4^{+5.9}_{-3.5} \text{ K}$ contre $(36 \pm 2) \text{ K}$). Ainsi, on notera que même pour un système avec un OPR à l'équilibre thermodynamique, la température de spin déduite de l'OPR moyen peut être différente de la température cinétique moyenne du nuage si la température varie sur la région observée. Les incertitudes données ci-dessus correspondent aux variations de l'OPR sur la profondeur considérée. Pour avoir une incertitude qui reflète les écarts entre les intensités obser-

vées et les intensités prédites, on considère les OPRs obtenus pour des modèles à la limite de la plage d'accord lorsqu'on fait varier la pression thermique et l'intensité du champ UV à l'entrée du nuage (voir figure II.13 ; p. 79). Pour ces modèles, les variations de l'OPR sont inférieures à 0.1 et on adoptera l'incertitude maximale correspondant à la variation de l'OPR dans le nuage pour l'incertitude sur l'OPR obtenu.

La valeur de l'OPR déduite de l'analyse des observations des transitions de l'eau dans la Barre d'Orion par le code PDR de Meudon est proche de la valeur de 3 correspondant à la valeur statistique pour un système à haute température. Ce résultat est donc en désaccord avec l'OPR très bas de 0.1-0.5 obtenu pour H_2^{18}O [86]. Cette différence ne peut pas être associée à un effet isotopique dû à la surestimation des intensités de H_2^{18}O par le code PDR de Meudon, car on estime qu'en prenant le rapport isotopique de 560 correspondant à la valeur typique de l'ISM local [400], on obtient un OPR de 3.0 à partir des densités de colonne de H_2^{18}O jusqu'à $A_V = 15$ ($8.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ pour l'état *para* 1_{11} et $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour l'état *ortho* 1_{10}). L'écart entre nos résultats et ceux de Choi et col. [86] est en partie liée à l'estimation de l'intensité de la transition *para*. En effet, en considérant un modèle différent (corrigé des variations isotopiques), on estime une densité de colonne pour l'état *ortho* en bon accord avec celle de Choi et col. [86], alors que notre estimation de la densité de colonne de l'état *para* est un ordre de grandeur inférieure. Cet écart sur les densités de colonne provient directement des spectres utilisés. En utilisant la version la plus récente de HIPE (version 14.1.0) considérant les dernières calibrations d'*Herschel*/HIFI⁽³⁷⁾, la transition *para* n'est pas détectée sans ambiguïté compte tenu du faible rapport signal-sur-bruit. Ainsi la limite haute de l'intensité que nous avons mesuré pour la transition *para* $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ de H_2^{18}O est environ deux fois plus basse que l'intensité mesurée par Choi et col. [86]. On rappelle que Nagy et col. [280] n'ont pas non plus rapporté la détection de la transition fondamentale *para* de H_2^{18}O contrairement à celle de la transition *ortho* fondamentale.

Par ailleurs, pour obtenir ce faible OPR [86], les intensités des transitions de H_2^{18}O ont été analysées avec le code Radex [375]. Ce code permet de simuler le transfert radiatif dans une tranche de gaz de densité et température homogènes dans l'approximation des grands gradients de vitesse (LVG⁽³⁸⁾). Cette approximation permet de négliger l'absorption des photons lorsqu'ils s'échappent du nuage compte tenu de l'important décalage Doppler induit par un fort gradient de vitesse [350]. Si l'approximation LVG est justifiée pour H_2^{18}O , compte tenu du profil gaussien des transitions observées, le modèle avec un nuage homogène en densité et en température ne coïncide pas avec la structure supposée de la Barre d'Orion, où un fort gradient de température et de densité est attendue [251, 9, 204]. Ainsi, en prenant en compte un modèle plus sophistiqué et un jeu de données plus grand avec la calibration la plus récente d'*Herschel*/HIFI, les transitions de l'eau dans la Barre d'Orion sont en accord avec l'équilibre thermodynamique à 36 K.

On notera que cet OPR proche de la valeur statistique à haute température est en accord avec les OPRs obtenus pour d'autres isomères de spin nucléaire dans la Barre d'Orion. En effet, Cuadrado et col. [97] ont déterminé un OPR de 2.8 ± 0.6 pour *c*- C_3H_2 alors que des OPRs égaux à 3 ont été obtenus pour H_2CO , H_2CS et H_2CCO [183, 98], OPRs proches de leur valeur statistique à haute température.

(37). La version 10.0 de HIPE avait été utilisée pour l'étude sur H_2^{18}O [86]

(38). *Large Velocity Gradient*

II.7 Perspectives

L'ajout d'une interaction gaz-grains relativement simple, par adsorption et désorption, pour les molécules d'eau dans le code PDR de Meudon a confirmé le rôle important des grains interstellaires dans la répartition d'abondance en phase gazeuse des molécules originaires des régions profondes du nuage. Afin de compenser la déplétion de l'eau provoquée par l'adsorption des molécules sur les grains, les taux d'ionisation par les rayons cosmiques et de photodésorption de l'eau ont été augmentés jusqu'à leurs limites supérieures admissibles pour la Barre d'Orion.

Cette étude a montré que les intensités des transitions de l'eau observées dans la Barre d'Orion pouvaient être expliquées par une répartition de populations d'isomères de spin nucléaire à l'équilibre thermodynamique à 36 K. Cependant pour modéliser correctement l'émission de l'eau dans la Barre d'Orion et réduire les valeurs extrêmes adoptées pour les taux d'ionisation par les rayons cosmiques et de photodésorption de l'eau, une étude plus approfondie de certains paramètres, voire l'ajout de certains processus, doit être effectuée.

II.7.1 Géométrie de la Barre d'Orion

Une des limitations du code PDR de Meudon est son incapacité à reproduire des régions vues de côté. Comme la tranche de gaz considérée est infinie perpendiculairement à la propagation des photons UV, un angle d'observation trop grand entraînerait une ligne de vue qui tendrait vers l'infini. Ainsi la valeur maximale $\theta = 60^\circ$ considérée par le code pourrait sous-estimer les intensités prédites par rapport à une PDR vue pratiquement de côté ($\alpha = \theta - 90^\circ = 3^\circ - 20^\circ$) [396, 183, 202, 390]. Par ailleurs, le facteur de recouvrement utilisé pour déterminer l'intensité au maximum d'émission de l'eau dans la Barre d'Orion est dépendant de la géométrie de la Barre. En première approximation, on peut considérer que ces erreurs vont modifier de façon homogène les intensités, et peuvent donc être corrigées par un facteur d'échelle global supérieur à 1 dans le cas d'une PDR vue de côté ($\theta = 90^\circ$). Ainsi Joblin et col. [204] ont estimé qu'il fallait appliquer un facteur d'échelle de 1.3 pour s'affranchir de l'angle d'observation et de la géométrie de la Barre, et retrouver les transitions rotationnellement excitées de CO. En appliquant ce coefficient aux intensités prédites, elles se rapprochent encore plus des intensités de H_2^{16}O observées, à l'exception de la transition $2_{02} \rightarrow 1_{11}$ qui devient nettement surestimée.

II.7.2 Rayons cosmiques et photodésorption

Vérifier la valeur du taux d'ionisation par les rayons cosmiques utilisée dans cette étude est difficile car le flux de rayons cosmiques dans la Barre d'Orion est mal contraint. La valeur adoptée par Joblin et col. [204] ($5 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}/\text{H}_2$) est une valeur intermédiaire à celles déterminées dans les milieux diffus et les milieux denses [198, 295, 233]. L'augmentation d'un facteur 10 du taux d'ionisation par les rayons cosmiques dans notre étude est dans la limite supérieure acceptable compte tenu de la densité de la Barre d'Orion [296]. Un effet des rayons cosmiques qui n'est pas pris en compte dans le code PDR de Meudon est leur interaction directe avec les grains. En effet, Dartois et col. [107, 108] ont montré que la désorption des molécules d'eau par les rayons cosmiques pouvait être aussi efficace que la photodésorption par les photons UV. L'intérêt d'augmenter ce taux d'ionisation est de favoriser la formation de l'eau par recombinaison électronique de H_3O^+ et de promouvoir la photodésorption de l'eau par création de photons UV secondaires. Ces processus peuvent également être initiés par la présence de rayons X observés dans la nébuleuse d'Orion [152, 321]. En effet, les rayons X peuvent également ioniser les molécules, accélérant

ainsi la formation de l'eau par réactions neutre-ion [165, 97]. Par ailleurs, Dupuy et col. [118] ont montré que la photodésorption de l'eau par les rayons X était aussi efficace que celle induite par les photons UV. Comme les rayons X peuvent pénétrer plus profondément dans le nuage que les photons UV, la photodésorption par les rayons X pourrait être un mécanisme important pour la production de l'eau en phase gazeuse au cœur du nuage. Ainsi en prenant en compte ces deux nouveaux processus, le taux d'ionisation pourrait être abaissée vers des valeurs plus standards pour ce milieu.

Le taux de photodésorption de l'eau par les photons UV a été augmenté d'un facteur 5 [95] par rapport à la valeur rapportée par Öberg et col. [284]. Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur moyenne de 8×10^{-4} molécules/photon incident obtenue dans une plage de température comprise entre 15 K et 100 K [119], qui est en accord avec l'estimation du taux de photodésorption de l'eau par calculs de dynamique moléculaire sur une glace d'eau amorphe à 10 K [12]. La valeur utilisée pour reproduire les intensités de l'eau correspond donc vraisemblablement à la limite supérieure du taux de photodésorption de l'eau. Cependant, si on inclut la photodésorption par les rayons X [118], pour atteindre le même résultat, le taux de photodésorption UV peut être revu à la baisse. Par ailleurs, la désorption induite par les photons ne libère pas uniquement des molécules intactes mais génère également des fragments liés à la dissociation de la molécule [284, 95, 118, 119] qui peuvent alors participer à la chimie de formation de l'eau en phase gazeuse. La variation du taux de photodésorption avec la température des grains peut également être considérée. En effet une variation d'un facteur 2 sur le taux de photodésorption de l'eau est observée entre 10 K et 100 K [95, 119]. On notera que ces études sont généralement réalisées sur des glaces pures, alors que les grains interstellaires sont recouverts de manteaux hétérogènes comprenant plusieurs espèces chimiques ce qui pourrait modifier les taux de photodésorption dans les nuages moléculaires.

II.7.3 Chimie sur les grains

L'adsorption de l'eau sur les grains est un processus qui joue un rôle important dans la distribution spatiale de l'eau dans la Barre d'Orion. Dans cette étude, on a adopté la distribution de taille de grains de Joblin et col. [204] optimisée pour reproduire l'extinction vers θ^1 Ori C [136, 251]. Une hypothèse utilisée dans nos modèles, est que cette distribution de taille de grains est gardée constante en fonction de la profondeur du nuage. Or à l'intérieur du nuage où l'abondance des grains est plus grande (fig II.15c), les grains peuvent s'agglomérer et devenir plus gros, diminuant ainsi leur surface spécifique. En considérant une telle description, l'adsorption de l'eau sur les grains serait alors réduite. De plus, nous avons uniquement considéré l'adsorption de la molécule d'eau sur les grains. Cependant, la prise en compte des processus d'adsorption et désorption d'autres molécules pourraient également avoir un impact sur l'émission de l'eau en modifiant l'abondance des précurseurs de l'eau et en réduisant l'atténuation des photons UV due à l'absorption par ces molécules. Ce deuxième effet, par exemple, augmenterait la photodésorption de l'eau dans les couches profondes du nuage. L'ajout de ces processus nécessite la mesure expérimentale des taux de photodésorption pour des molécules d'intérêt astrophysique [284, 38, 276, 117, 119].

Par ailleurs, l'augmentation du nombre de molécules condensées sur les grains motive la prise en compte d'une chimie de surface. Le développement de dispositifs expérimentaux pour étudier la chimie de surface a révélé le grand nombre de processus pouvant intervenir à la surface des grains ([173] et références citées). En particulier, les simulations de la chimie de surface de l'eau montrent le fort couplage entre les processus de surface et l'abondance de l'eau en phase

gazeuse [68]. La chimie de surface de l'eau a déjà été implémentée dans plusieurs modèles de PDR [188, 126]. Ainsi, Hollenbach et col. [188] ont estimé dans leur modèle que 97 % de l'eau produite en phase gazeuse ou en phase solide a été formée par chimie de surface. Néanmoins, comme le principal chemin de formation de l'eau en phase solide est par adsorption d'un atome d'oxygène sur les grains suivie de réactions avec deux atomes d'hydrogène, la chimie de surface de l'eau pourrait être limitée par le fait que la température des grains est trop élevée ($T_{\text{grain}} > 30 \text{ K}$; Fig. II.15a) pour permettre à O et OH, ayant une température de désorption proche de 17 K et 27 K, de résider suffisamment longtemps sur les grains [188] pour mener à la formation de l'eau par chimie de surface.

II.7.4 Effet des isomères de spin nucléaire

Les intensités des transitions de l'eau observées dans la Barre d'Orion sont bien retrouvées avec une répartition de populations d'isomère de spin nucléaire à 36 K. Cette répartition à l'équilibre thermodynamique à la température cinétique du gaz est imposée par le code PDR de Meudon. Prendre en compte d'éventuels écarts entre la température de spin et la température cinétique dans le nuage demande de pouvoir quantifier les différents mécanismes de conversion de spin nucléaire. Du point de vue des collisions réactives, Faure et col. [131] ont montré que dans un nuage sombre où la chimie de l'eau est dominée par la recombinaison électronique de H_3O^+ , la prise en compte des facteurs de branchement mène à un OPR compris entre 1.5 et 2.6 pour une température inférieure à 100 K. Dans la Barre d'Orion, vers $A_V = 10$, on a vu que la production de l'eau en phase gazeuse est obtenue par photodésorption ($\sim 75 \%$) et par recombinaison électronique de H_3O^+ ($\sim 25 \%$). Les dernières études en laboratoire indiquent que l'OPR des molécules d'eau photodésorbées depuis des surfaces froides (10 K) est égal à 3 [175, 176]. En prenant le pourcentage de formation par chaque processus et un considérant un OPR de 1.6 pour les molécules d'eau formées à partir de H_3O^+ à 35 K [131], on obtient un OPR proche de 2.7 en très bon accord avec l'OPR à l'équilibre thermodynamique à la température cinétique obtenu dans notre étude.

Si les facteurs de branchement des réactions chimiques sont pris en compte et que des populations d'isomères de spin hors équilibre thermodynamique sont obtenus, il faut par la suite s'interroger sur la conservation de ce déséquilibre. Tudorie et col. [368] ont estimé que le temps caractéristique de conversion de H_2CO dans la Barre d'Orion par couplage spin-rotation était de 2.8×10^7 années. L'étude expérimentale des mécanismes de conversion de spin nucléaire et la mesure des temps caractéristiques associée [298, 134, 373] est alors nécessaire pour déterminer de façon plus complète la répartition de population d'isomères de spin nucléaire dans les nuages interstellaires.

Conclusion : La Barre d'Orion possède un des rapports *ortho-para* de l'eau rapportés le plus bas dans le milieu interstellaire. Déterminé à partir de l'intensité des transitions fondamentales de H_2^{18}O , cet OPR de 0.1 – 0.5, associé à une température de spin de 10 K, a été interprété comme reflétant la température des grains sur lesquels les molécules d'eau se sont formées [86]. Cependant, cette interprétation est remise en cause par les dernières études en laboratoire [175]. Une nouvelle analyse des intensités des transitions de H_2^{16}O et H_2^{18}O mesurées dans la Barre d'Orion par le télescope spatial *Herschel* a été réalisée avec le code PDR de Meudon. Corrigées du facteur de recouvrement permettant de se placer au maximum d'émission de la Barre, les intensités des transitions de l'eau sont bien reproduites par ce code simulant le transfert radiatif dans un milieu isobare en considérant un OPR de l'eau à l'équilibre thermodynamique à la température cinétique du gaz. Dans ce modèle les interactions entre l'eau en phase gazeuse et les grains interstellaires, à savoir l'adsorption et la désorption thermique et induite par les photons UV ont été prises en compte. La déplétion de l'eau en phase gazeuse a été compensée en maximisant les processus de production de l'eau en phase gazeuse notamment en augmentant le taux d'ionisation par les rayons cosmiques et le taux de photodésorption de l'eau.

Cette analyse a permis d'avoir une bonne compréhension des processus de production de l'eau et leur stratification en fonction de la profondeur dans le nuage. Ainsi dans la région participant le plus aux intensités observées ($A_V = 5 - 10$), la production de l'eau est majoritairement réalisée par la photodésorption de l'eau depuis les grains interstellaires et par recombinaison électronique de H_3O^+ initiée par les rayons cosmiques. Dans cette région, la température cinétique est de (36 ± 2) K menant à un OPR de 2.8 ± 0.2 . L'OPR déterminé par cette étude est donc proche de la valeur statistique de 3 obtenue à haute température en bon accord avec l'OPR de l'eau mesuré dans d'autres environnements comme les atmosphères cométaires.

Cette étude a également montré le besoin de considérer un maximum de phénomènes afin de bien reproduire les observations. En effet, une sous-estimation des intensités prédites de H_2^{18}O a été observée et résulte d'un nombre de réactions chimiques pour les isotopes ^{18}O moins important que pour ^{16}O . Par ailleurs, la prise en compte de la chimie de surface dans le code PDR de Meudon est la prochaine étape importante à réaliser pour étudier les molécules originaires des régions profondes et froides des nuages interstellaires. Enfin si des études plus détaillées sur les répartitions de populations d'isomères de spin nucléaire doivent être réalisées, il sera nécessaire de prendre en compte des phénomènes de conversion de spin nucléaire par réactions chimiques en phase gazeuse via les facteurs de branchement mais également par interactions physiques, comme par exemple le couplage spin-rotation.

Chapitre III

Diagramme rotationnel de l'eau en matrice de gaz rare : Le rotateur confiné

Contents

III.1 Confinement en matrice de gaz rare	112
III.1.1 Propriétés des matrices de gaz rare	112
III.1.2 Les matrices de gaz rare	113
III.2 Dispositifs expérimentaux	114
III.2.1 COSPINU	114
III.2.1.a Chambre d'analyse	115
III.2.1.b Rampe de mélange	116
III.2.1.c Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	117
III.2.2 Dispositif Matrice (MONARIS)	119
III.3 Protocole expérimental	120
III.3.1 Préparation des échantillons	120
III.3.2 Contrôle des échantillons	125
III.4 Spectroscopie rovibrationnelle de l'eau en matrice de gaz rare	127
III.4.1 Méthode d'attribution des transitions de l'eau en matrice de gaz rare	127
III.4.2 Spectres dans l'infrarouge moyen en matrice de gaz rare	130
III.4.2.a Comparaison avec la phase gazeuse	130
III.4.2.b Couplage rotation-translation	131
III.4.2.c Isotopes dans le MIR	133
III.5 Spectre rotationnel de l'eau en matrice de gaz rare	134
III.5.1 Acquisition des spectres dans l'infrarouge lointain	135
III.5.2 Attributions des transitions de H_2^{16}O en matrice d'argon	137
III.5.2.a Transitions fondamentales	137
III.5.2.b Transitions chaudes	139
III.5.2.c Attribution	139
III.5.2.d Multimères	141
III.5.3 Attributions des transitions de H_2^{16}O en matrice de krypton	142

III.5.4	Isotopes	144
III.5.5	Mesure des fréquences des transitions	146
III.6	Écart en énergie entre les isomères de spin nucléaire <i>ortho</i> et <i>para</i>	149
III.6.1	Constantes rotationnelles effectives	149
III.6.2	Rapport d'intensité dans l'infrarouge moyen	150
III.7	Modèle de couplage rotation-translation	156
III.7.1	Description du modèle	156
III.7.2	Effet de la constante de rappel	158
III.7.3	Effet de la distance au centre d'interaction	160
III.7.4	États propres de l'hamiltonien rotation-translation	161
III.8	Comparaison aux spectres expérimentaux	164
III.8.1	Contrainte du modèle	164
III.8.2	Vérification des attributions	168
III.9	Diagramme rotationnel et fonctions d'onde du rotateur confiné	172
III.9.1	Structure rotationnelle du rotateur confiné	172
III.9.2	Fonctions d'onde du rotateur confiné	173

L'interprétation des températures de spin fait toujours débat au sein de la communauté astrophysique. Si l'hypothèse d'une température de spin reflétant la température des grains ou celle de la phase gazeuse avant adsorption sur les grains semble être écartée, il n'y a toujours pas de consensus sur la signification à donner aux OPRs mesurés dans le milieu interstellaire. Certains modèles permettent de donner des pistes de réflexions sur l'efficacité de la conversion par réaction chimique [348, 131], ou par interactions inter et intramoléculaires en phase solide [56] et en phase gazeuse [102, 77, 78, 298]. Le chapitre II a mis en évidence toute la complexité liée à l'analyse des observations et le besoin de données de laboratoire pour contraindre les processus physico-chimiques à l'échelle de la molécule et de son environnement proche.

L'étude de la conversion de spin nucléaire (CSN) nécessite le suivi des populations de chaque isomère de spin nucléaire suite à la mise en déséquilibre de ces populations par rapport à l'équilibre thermodynamique. Le chapitre IV présentera les efforts expérimentaux mis en œuvre pour traiter la question de la CSN dans différents environnements et le chapitre V fera le point sur les techniques d'enrichissement en isomères de spin nucléaire, leurs points forts et leurs limites. Si l'étude de la CSN en phase gazeuse est limitée par la difficulté à créer un déséquilibre dans les populations d'isomères de spin nucléaire, nous verrons que les processus magnétiques à l'origine de la conversion de spin nucléaire en phase gazeuse peuvent être étudiés en matrice de gaz rare en extrapolant les résultats obtenus pour des milieux dilués [298]. En effet dans ces milieux, les molécules sont isolées les unes des autres permettant l'analogie avec des milieux peu denses comme ceux observés dans le milieu interstellaire.

Les modèles théoriques décrivant la conversion de spin nucléaire, via une interaction magnétique intramoléculaire comme le couplage spin-rotation, font intervenir la structure rotationnelle de la molécule. Or, si en matrice de gaz rare la rotation est peu gênée et tend vers la description effectuée en phase gazeuse, la translation dans la cage formée par les atomes de gaz rare est fortement contrainte, introduisant un couplage entre le mouvement de rotation de la molécule et son mouvement de translation dans les cages de la matrice. Le confinement des molécules d'eau dans ces cages est ainsi supposé participer activement à la conversion de spin nucléaire observée en matrice de gaz rare [372, 373] et pourrait expliquer les différences obtenues avec les prévisions en phase gazeuse [62].

Cette étude a ainsi pour but de compléter les études de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrice de gaz rare réalisées au LERMA en collaboration avec l'Université de Sherbrooke [264, 298, 2, 372, 373]. Nous nous sommes concentrés sur le comportement de la CSN en fonction de la température dans un milieu dilué afin de déterminer les canaux de couplage possibles entre les états rotationnels via le couplage intramoléculaire de type spin-rotation. Nous nous concentrerons sur les effets du confinement des molécules d'eau en comparant les temps de conversion de spin nucléaire mesurés en matrice d'argon et de krypton pour les trois isotopes de la molécule d'eau dans l'infrarouge moyen. Le confinement des molécules se traduisant par une perturbation des états rotationnels de la molécule [307, 264, 73], nous déterminerons également la structure rotationnelle des isotopes de l'eau en matrice d'argon et de krypton grâce à l'analyse des spectres mesurés dans l'infrarouge lointain. La compréhension de la perturbation des états rovibrationnels de l'eau en matrice de gaz rare et des mécanismes de conversion motiveront les tests de faisabilité d'une technique d'enrichissement en un isomère de spin nucléaire par pompage optique infrarouge [195, 340] en matrice de gaz rare (voir chapitre V). L'intérêt de cette technique est qu'elle serait adaptable à la phase gazeuse, ouvrant ainsi la voie à l'étude de la CSN de l'eau en phase gazeuse et à l'interface solide gaz.

Les matrices de gaz rares sont des environnements modèles pour l'étude de la conversion de

spin nucléaire aux très basses températures (4 K-30 K). Dans ce chapitre, les dispositifs expérimentaux utilisés pour la préparation et l'étude des molécules d'eau piégées en matrice de gaz rare par spectroscopie dans l'infrarouge moyen (MIR ⁽¹⁾) et lointain (FIR ⁽²⁾) sont détaillés. Nous nous pencherons alors sur les différences entre la spectroscopie rovibrationnelle de l'eau en phase gazeuse et en matrice de gaz rare qui témoignent d'un couplage entre la rotation et la translation des molécules d'eau. L'objectif de ce chapitre est de déterminer la structure rotationnelle de l'eau en matrice de gaz rare pour les trois isotopes et de déterminer les effets du confinement sur les états rotationnels en comparant les spectres obtenus en matrice d'argon et de krypton dans le FIR. Nous avons ainsi revisité l'attribution des transitions rotationnelles dans l'infrarouge lointain établie dernièrement par J. P. P. Perchard [307]. Nous rapportons également les premières attributions des transitions de H₂¹⁷O en matrice d'argon et de krypton. Dans la mesure où les règles de sélection sur les transitions radiatives empêchent le couplage entre les états *ortho* et *para*, la mesure de l'écart en énergie entre ces deux isomères est obtenue par une méthode indirecte en comparant les intensités des transitions des isomères *ortho* et *para* dans le MIR en fonction de la température. L'influence du confinement sur les énergies des niveaux rotationnels ainsi que sur leur fonction d'onde est analysée grâce au modèle de couplage rotation-translation proposé par Ceponkus et col. [73] et développé en collaboration avec l'équipe de Patrick Ayotte de l'Université de Sherbrooke.

III.1 Confinement en matrice de gaz rare

III.1.1 Propriétés des matrices de gaz rare

Confiner les molécules dans un environnement neutre au point de vue chimique est un bon moyen de s'affranchir des limitations à la fois de la phase gazeuse et de la phase solide, à savoir le peu de techniques efficaces d'enrichissement disponibles pour la première (voir chapitre V) et une répartition de populations des isomères de spin souvent inconnue pour la seconde. En effet, ces environnements permettent généralement d'obtenir facilement un enrichissement en un isomère de spin nucléaire tout en donnant accès aux populations de ces isomères, notamment par spectroscopie infrarouge (voir par exemple [298]). Par ailleurs, l'interprétation des processus de conversion de spin nucléaire observés dans ces milieux est simplifiée en se plaçant à des températures basses ($T < 30$ K) pour lesquelles seuls quelques niveaux rotationnels sont peuplés.

Un type d'environnement confiné très utilisé pour l'étude de la conversion de spin nucléaire est la matrice de gaz rare. Dans ces matrices, les molécules piégées se substituent aux atomes du réseau cristallin formé par le gaz rare condensé à basse température. Un des principaux avantages par rapport au solide pur est que la rotation des molécules confinées est peu gênée comme cela a été rapporté pour H₂O [66, 154, 327, 329, 36, 137], CH₄ [138] ou NH₃ [101]. Les gaz rares sont intéressants comme cristaux hôtes car ils sont chimiquement inertes et transparents dans l'infrarouge permettant de sonder les populations rovibrationnelles des molécules piégées. De plus, dans ces environnements, la diffusion des molécules est faible conservant ainsi un nombre d'agrégats constant pendant plus d'une semaine. Grâce à la plage de températures accessibles ($T < 30$ K), le choix de la température permet de sélectionner aisément un OPR différent de la valeur statistique à haute température (voir fig I.9). Ainsi si la dynamique de conversion de spin nucléaire est lente par rapport aux variations de température appliquées à la matrice, il est possible

(1). *Medium infrared*

(2). *Far infrared*

TABLE III.1 – Grandeurs relatives aux matrices d’argon et de krypton.

	Point triple ^a (K)	a_0 ^b (pm)	ω_D ^c (cm ⁻¹)	n ^d
Ar	83.81	531	60	1.27
Kr	115.78	568	48	1.34

Notes. (a) Température du point triple [1, 116]. (b) Paramètre de maille conventionnelle [1, 116] (c) Fréquence de coupure de Debye à 0 K [164] (d) Indice optique [75, 298]

de créer un déséquilibre thermique dans la répartition de population d’isomères de spin nucléaire et d’observer son retour à l’équilibre [298].

Afin de pouvoir extrapoler les résultats obtenus en matrice de gaz rare à la phase gazeuse, il faut examiner les différences entre les deux milieux. Le confinement des molécules dans les cages formées par les atomes de gaz rare entraîne un couplage entre leur mouvement de rotation et leur mouvement d’oscillation de translation. Nous verrons que ce couplage peut être quantifié à partir des spectres infrarouges de la molécule d’eau révélant une perturbation des états rotationnels de l’eau par rapport à la phase gazeuse. Les potentiels effets de la perturbation de ces états sur les mécanismes de conversion de spin nucléaire seront discutés au chapitre IV.

III.1.2 Les matrices de gaz rare

Les solides de gaz rare cristallisent principalement sous forme cubique face centrée (CFC) [29, 318, 103] avec un paramètre de maille conventionnelle a_0 qui augmente lorsque le numéro atomique des atomes de gaz rare augmente [1, 116]. Les matrices de gaz rare sont des films polycristallins minces formés par la condensation d’un spray de gaz rare sur une surface froide. Leur structure est généralement la même que celle des solides purs déposés dans les mêmes conditions. On donne dans la table III.1 quelques grandeurs relatives aux matrices d’argon et de krypton qui seront utiles dans cette étude.

Ces matrices sont parcourues par des ondes élastiques associées à des oscillateurs harmoniques monodimensionnels [164, 219]. L’énergie de ces ondes appelées phonons est quantifiée pour un réseau cristallin pur. Le spectre de phonons dans des solides de gaz rare a été estimé par plusieurs études théoriques [164, 219, 304, 205] et mesuré expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons [219, 105, 318, 144]. Ces spectres s’étalent depuis une fréquence nulle jusqu’à une fréquence de coupure appelée fréquence de Debye ω_D . Les fréquences de coupure déterminées à 0 K pour les matrices d’argon et de krypton sont données dans la table III.1. On notera que ces spectres de phonons sont très sensibles à la présence d’impuretés dans la matrice créant des distorsions du cristal [250, 285]. Pour les études de molécules piégées en matrice de gaz rare, les phonons vont avoir un rôle déterminant car c’est par leur intermédiaire que l’énergie rotationnelle des molécules va pouvoir se dissiper vers le bain thermique lors de la conversion de spin nucléaire.

III.2 Dispositifs expérimentaux

Nous allons détailler les dispositifs expérimentaux utilisés pour la préparation des matrices de gaz rare. Les mesures dans l'infrarouge moyen des temps de conversion de spin nucléaire et les essais d'enrichissement en un isomère de spin nucléaire ont été réalisés avec le dispositif expérimental COSPINU⁽³⁾ développé au LERMA et les mesures dans l'infrarouge lointain ont été obtenues en collaboration avec Benoît Tremblay et Pascale Soulard de l'équipe CIRS⁽⁴⁾ du laboratoire MONARIS⁽⁵⁾ à l'université Sorbonne Université.

III.2.1 COSPINU

Le dispositif expérimental COSPINU permet l'étude de la conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare à basse température par spectroscopie infrarouge [298, 232]. Il a été modifié en 2011 pour pouvoir traiter les effets d'une irradiation laser sur la CSN.

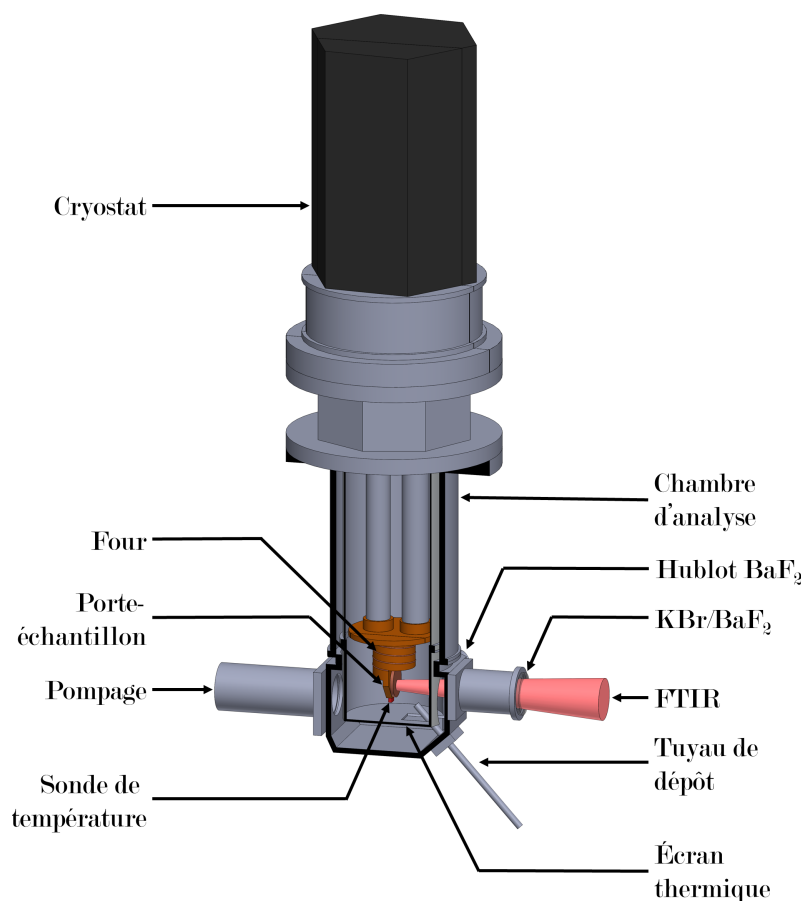


Fig. III.1 Vue en coupe de la chambre d'analyse de COSPINU. La jauge de pression n'est pas représentée.

(3). CONversion de SPIn NUcléaire

(4). Caractérisations, Interactions et Réactivités : spectroscopie moléculaire

(5). de la MOlécule aux NANO-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies

III.2.1.a Chambre d'analyse

Les matrices de gaz rare sont formées sur un miroir en cuivre connecté à un cryostat à hélium contenu dans une enceinte sous vide en duralium. Une vue schématique de la chambre d'analyse est proposée en figure III.1. Le cryostat à circuit fermé à hélium (Cryomech PT405), refroidi par un compresseur d'hélium gazeux (Cryomech CP970), est composé de deux étages permettant d'atteindre une température minimale de 3.8 K. Un écran thermique est connecté à l'étage primaire du cryostat ($T \sim 80$ K) afin d'isoler le système des radiations extérieures. L'écran thermique est percé en trois endroits au niveau du porte-échantillon : (i) face au miroir pour laisser passer le faisceau provenant du spectromètre infrarouge ainsi que le tube pour le dépôt du mélange gazeux et (ii) à 45° de part et d'autre du miroir pour permettre l'irradiation laser de la matrice via des hublots en BaF_2 situés sur la chambre d'analyse. La température de l'écran thermique est mesurée avec une résistance thermique en platine (Lakeshore PT-100). Le porte-échantillon, connecté à l'étage secondaire du cryostat, est un bloc de cuivre OFHC⁽⁶⁾ poli dont la température est mesurée par une diode de silicium (Lakeshore DT-670) calibrée par le fabricant entre 1.2 K et 330 K, et fixée à l'extrémité du porte-échantillon. Sa température est régulée par un four, correspondant à un enroulement de fil à base de tungstène de résistance 35.5Ω situé au bas de l'étage secondaire, juste au dessus du porte-échantillon, dans lequel on fait passer un courant d'intensité variable. La puissance délivrée par le four est asservie pour maintenir une température de consigne grâce à un régulateur de marque Lakeshore (modèle 331T). Trois plages de fonctionnement (puissance maximale de 0.355 W, 3.55 W et 35.5 W) permettent d'avoir une meilleure sensibilité sur l'asservissement compte tenu de la plage de température considérée. L'écart quadratique moyen entre la température du porte-échantillon et la température de consigne est de 0.006 K à 4 K et de 0.01 K à 20 K. Cependant, dans la plage de températures comprise entre 8 K et 13 K, une instabilité dans la mesure de la température ne permet pas d'assurer la température mesurée à moins de 2 K. L'écart à la température de consigne est donnée dans la figure III.2. On notera néanmoins que compte tenu des mesures des intensités des raies d'absorption de l'eau en matrice de gaz rare, la température

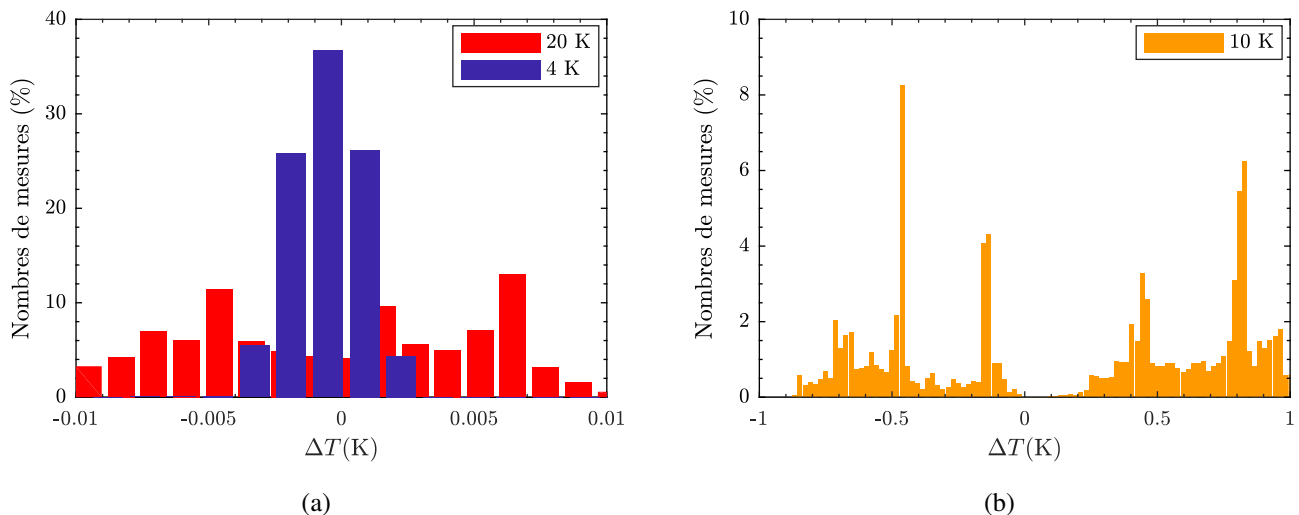


Fig. III.2 (a) Stabilité de la température à la température de consigne de 4 K, 20 K et (b) 10 K.

(6). Oxygen Free High Conductivity Copper

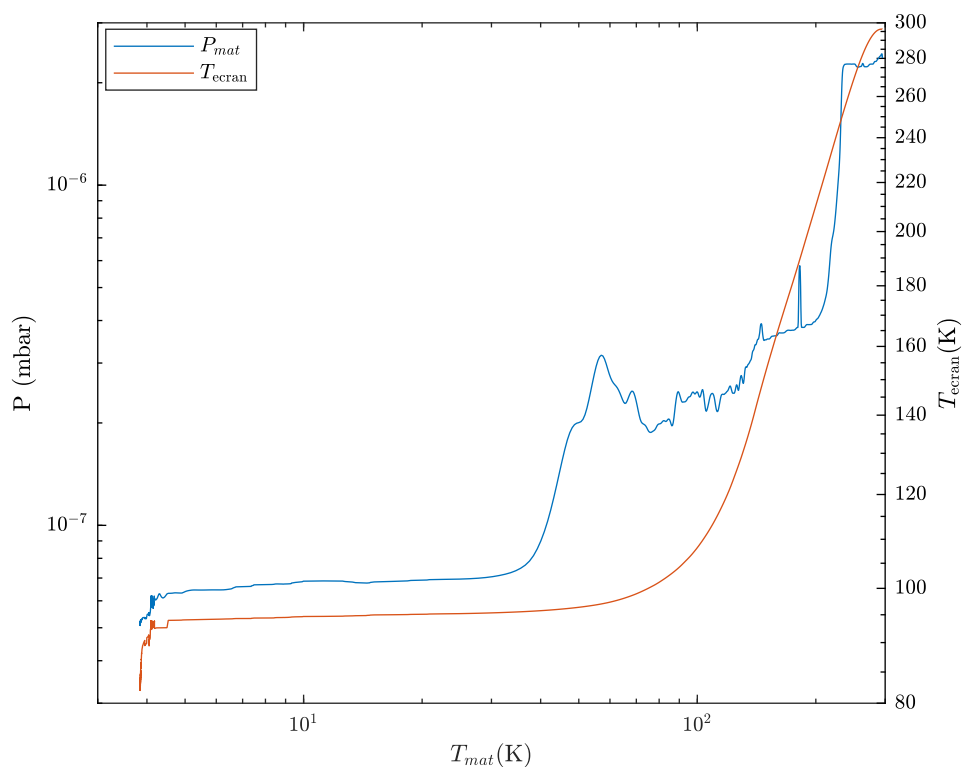


Fig. III.3 Pression (courbe bleue) dans la chambre d'analyse en fonction de la température du porte-échantillon. La température de l'écran thermique (courbe rouge) est donnée sur l'axe de droite.

moyenne perçue par la matrice correspond raisonnablement à la température de consigne.

Le vide secondaire dans la chambre d'analyse est maintenu par un groupe de pompage turbomoléculaire (Edwards EXT75DX) permettant d'atteindre une pression allant de 2.5×10^{-6} mbar à température ambiante jusqu'à 5×10^{-8} mbar à 4 K. La pression est mesurée par une jauge de pression (Edwards WRG-S) combinant une jauge de Pirani pour la mesure de la pression du vide primaire ($P > 1 \times 10^{-3}$ mbar) et une jauge de Penning à cathode froide pour le vide secondaire ($P = 1 \times 10^{-3}$ mbar – 1×10^{-8} mbar). On donne dans la figure III.3, l'évolution de la pression en fonction de la température du porte-échantillon.

III.2.1.b Rampe de mélange

La préparation des matrices de gaz rare est effectuée sous forme d'un mélange gazeux dans une ligne de gaz en acier inoxydable munie d'un réservoir en verre et à laquelle sont connectées la bouteille de gaz rare et les ampoules contenant les isotopes de l'eau sous forme liquide. Le volume total de la rampe de mélange est de 1.2 dm^3 . Hors période de préparation des échantillons, la rampe de mélange est maintenue sous vide secondaire ($\sim 2 \times 10^{-6}$ mbar) par un groupe de pompage turbomoléculaire (Alcatel ATP80), afin d'éviter toutes traces de polluants atmosphériques ou de molécules d'eau ne provenant pas des ampoules. Les quantités de gaz (gaz rare et eau) introduit dans la rampe sont contrôlées par deux jauges de pression Baratron (MKS-122AA)

permettant la mesure précise de la pression relative dans la rampe. La figure III.4 donne une vue schématique de la rampe de mélange.

Une vanne micro-fuite (Granville-Phillips), permet de contrôler la vitesse du dépôt du mélange gazeux sur le porte-échantillon. L'extrémité du tube de dépôt se trouve à environ 1.5 cm du porte-échantillon avec un angle proche de 45° par rapport à la normale à la surface. Une attention particulière a été portée sur la zone pointée par le tube de dépôt afin d'obtenir un échantillon homogène en épaisseur dans la zone sondée par le spectromètre.

Les gaz rares utilisés pour la formation des matrices sont l'argon (L'Air Liquide - 99.999 %) et le krypton (L'Air Liquide - 99.999 %). On notera que le krypton comprend 11.5 % de l'isotope ^{83}Kr qui dispose d'un moment de spin nucléaire non nul. H_2^{16}O est déionisée avec une conductivité inférieure à $0.1 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Carlob Erba, code 307586). Les ampoules de H_2^{16}O et H_2^{18}O contiennent respectivement 1 mL de H_2^{17}O enrichie à 90 % (Sigma-Aldrich, code 609862) et 2 mL de H_2^{18}O enrichie à 97 % (Sigma-Aldrich, code 329878).

III.2.1.c Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Afin de sonder les populations des isomères de spin nucléaire des molécules d'eau piégées dans la matrice de gaz rare formée sur le porte-échantillon, la chambre d'analyse est couplée avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR ⁽⁷⁾). Le spectromètre Bruker IFS 113V

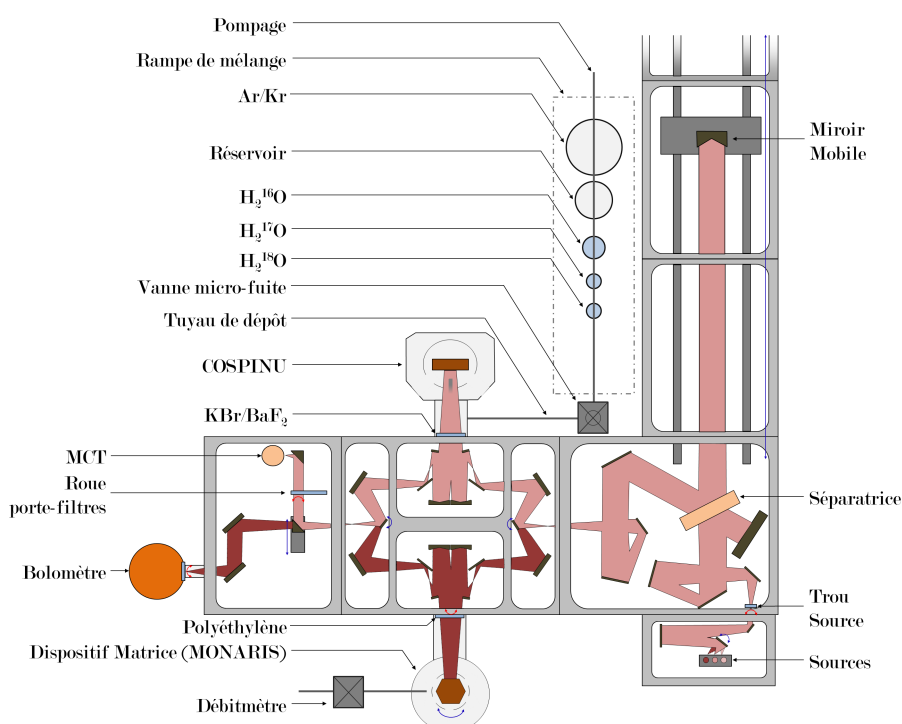


Fig. III.4 Vue schématique du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS 125HR couplé au dispositif expérimental COSPINU. Le couplage du spectromètre FTIR IFS 120HR avec le dispositif matrice utilisé à MONARIS pour l'infrarouge lointain est donné sur la partie inférieure du schéma (le débitmètre étant connecté à la rampe de mélange de COSPINU).

(7). Fourier Transformed InfraRed spectrometer

utilisé par Cédric Pardanaud [298] a été remplacé en 2011 par un spectromètre Bruker IFS 125HR, permettant des mesures avec une résolution spectrale et un rapport signal-sur-bruit supérieurs.

Un spectromètre FTIR repose sur le principe d'un interféromètre de Michelson réglé en lame d'air. Un rayonnement infrarouge polychromatique est collimaté sur une séparatrice qui envoie une partie du signal sur un miroir fixe et l'autre partie sur un miroir mobile. Après réflexion, les deux faisceaux sont recombinaés par la séparatrice donnant naissance à des interférences. Le faisceau recombinaé est ensuite focalisé sur le miroir de la chambre d'analyse puis réfléchi vers le détecteur. Le détecteur mesure ainsi un interférogramme, c'est-à-dire l'intensité des franges d'interférence en fonction de la position du miroir mobile, qui prend en compte la fonction de transfert de l'ensemble de l'instrument et de l'échantillon. En calculant la transformée de Fourier inverse de l'interférogramme, on obtient l'intensité spectrale du signal reçu par le détecteur. Un schéma du spectromètre FTIR est donné dans la figure III.4.

La résolution du spectre est contrainte par la longueur du déplacement du miroir mobile. Pour un déplacement maximal de $L = \text{MOPD}/2 = 1.86 \text{ m}$ ⁽⁸⁾, la résolution maximale atteignable définie par le fabricant est $0.9/\text{MOPD} = 0.0024 \text{ cm}^{-1}$. Cette résolution est supérieure à 0.01 nm dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen. En pratique, compte tenu de la largeur typique des transitions de l'eau en matrice de gaz rare ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$), on a utilisé une résolution de 0.025 cm^{-1} (environ 0.1 nm dans la bande de vibration ν_2 à 1600 cm^{-1} et 0.02 nm dans bande de vibration ν_3 à 3700 cm^{-1}) correspondant à un déplacement maximal du miroir mobile d'environ 18 cm . Un laser He – Ne (SIOS SL-04), avec une stabilité en fréquence supérieure à $4 \times 10^{-6} \text{ nm}$, est couplé au spectromètre afin de servir de référence en fréquence.

Deux types de sources sont présentes dans le spectromètre : une source global ⁽⁹⁾ émettant un rayonnement de corps noir dans l'infrarouge moyen et une source halogène basse tension pour l'infrarouge proche (NIR ⁽¹⁰⁾). Pour ces deux plages de longueur d'onde, deux séparatrices peuvent être utilisées : une séparatrice constituée par un dépôt métallique de germanium sur un substrat de sel de KBr pour le MIR et une séparatrice en quartz pour le NIR. Le détecteur est un détecteur à semi-conducteur MCT ⁽¹¹⁾ refroidi à l'azote liquide. Un remplissage automatique d'azote liquide (Nohrof 608) est effectué toutes les douze heures afin de pouvoir suivre les conversions de spin nucléaire des échantillons pendant plusieurs jours. Une roue porte-filtre placée devant le détecteur permet de sélectionner différentes plages spectrales. Le spectromètre est séparé de la chambre d'analyse par une fenêtre en KBr et est maintenu sous vide secondaire par deux groupes de pompage turbomoléculaire (Edwards nEXT 240D) avec une pression inférieure à $1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ afin de s'affranchir de l'absorption de l'air. Dans l'optique du développement d'une chambre d'analyse sous ultra-vide raccordable au spectromètre, la fenêtre de KBr a été remplacée par une fenêtre en BaF₂. Un diaphragme ($\phi = 0.5 \text{ mm} - 12.5 \text{ mm}$) sur lequel est formée l'image des sources permet de contrôler l'intensité du signal. Son diamètre est choisi afin d'avoir un bon rapport signal-sur-bruit sans saturer le détecteur ni limiter la résolution. Les spectres d'émission dans la région spectrale du MIR et du NIR sont donnés dans la figure III.5a.

Typiquement, les spectres mesurés dans cette étude avec COSPINU ont été obtenus avec le couple source-séparatrice (global-Ge : KBr) et un trou source de $\phi = 0.8 \text{ mm}$. En général, chaque spectre correspond à l'accumulation de 50 balayages, un balayage correspondant à un aller-retour du miroir mobile. La vitesse de déplacement du miroir mobile est choisie afin de minimiser la

(8). *Maximum Optical Path Difference*

(9). Barreau de carbure de silicium

(10). *Near InfraRed*

(11). Mercure-Cadmium-Tellure

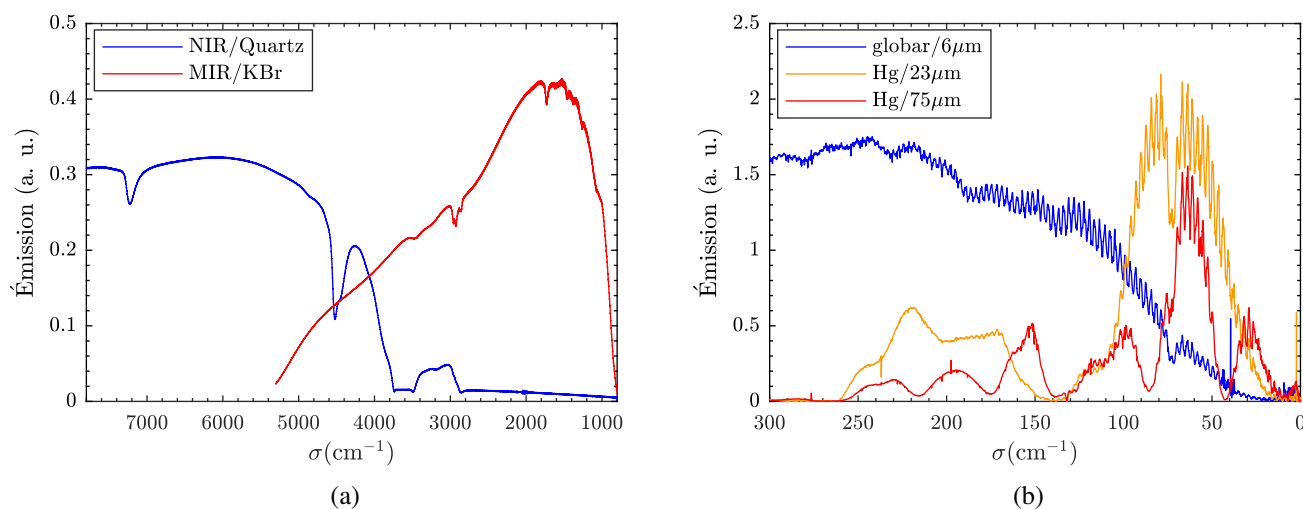


Fig. III.5 Spectres d'émission après traversée du système optique (a) du spectromètre FTIR de COSPINU mesurés avec un MCT par accumulation de 500 balayages pour les couples source-séparatrice (halogène, Quartz) avec un trou source $\phi = 1.5$ mm et (globalar, Ge : KBr) avec un trou source $\phi = 0.8$ mm, (b) du spectromètre FTIR de MONARIS mesurés avec un bolomètre par accumulation de 200, 325 et 500 balayages pour les couples source-séparatrice (globalar, Mylar : Si $6\ \mu\text{m}$) avec un trou source $\phi = 10$ mm, (lampe à vapeur de mercure, Mylar $23\ \mu\text{m}$) avec un trou source $\phi = 10$ mm et (lampe à vapeur de mercure, Mylar $75\ \mu\text{m}$) avec un trou source $\phi = 12.5$ mm.

durée d'un spectre tout en gardant un bon rapport signal-sur-bruit. La vitesse est exprimée en nombre de franges de l'interférogramme du laser He – Ne par seconde, et une valeur de 40 kHz a été adoptée. Un spectre de référence de l'appareil est réalisé avant chaque échantillon avec un nombre de balayage typiquement dix fois supérieur à ceux utilisés pour les spectres (500 balayages) afin de ne pas limiter le rapport signal-sur-bruit.

III.2.2 Dispositif Matrice (MONARIS)

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude des matrices de gaz rare dans l'infrarouge lointain à MONARIS est analogue à celui décrit dans la section précédente. Une description complète est donnée par Soulard & Tremblay [351]. On va mettre ici en avant, les particularités de ce dispositif.

Une chambre d'analyse sous vide avec un cryostat monté sur une bride tournante permet la préparation de six matrices différentes sur les faces du porte-échantillon hexagonal. L'écran thermique est percé devant chacune des faces. Pour la préparation du mélange, la ligne de gaz décrite dans la section précédente a été utilisée. On notera que pour réaliser le dépôt un débitmètre remplace la vanne micro-fuite.

Comme pour COSPINU, la chambre d'analyse est couplée avec un spectromètre FTIR (Bruker IFS 120HR). Ce spectromètre est équipé de plusieurs détecteurs, sources et séparatrices permettant la mesure des spectres de l'infrarouge proche à l'infrarouge lointain. Les sources que nous avons utilisées sont une source globalar et une lampe à vapeur de mercure haute pression

avec les séparatrices Mylar : Si d'épaisseur 6 μm , 23 μm et 75 μm ⁽¹²⁾ permettant la mesure des spectres entre 600 cm^{-1} ($\lambda = 17 \mu\text{m}$) et 12 cm^{-1} ($\lambda = 630 \mu\text{m}$). Le détecteur utilisé sur cette plage de fréquence est un bolomètre refroidi à l'hélium liquide muni de deux filtres passe-bas (110 cm^{-1} et 600 cm^{-1}) permettant de maximiser la sensibilité du détecteur sur différentes plages de fréquences. Le bolomètre étant un détecteur avec une réponse assez lente, la vitesse de déplacement du miroir mobile a été réduite à une vitesse entre 10 kHz et 20 kHz. Une interférence électrique entre le spectromètre et le bolomètre conduit à la présence de pics d'intensité aléatoire sur le spectre. La position en fréquence de ces artefacts dépend de la vitesse de balayage. Pour nos mesures, le spectromètre est séparé de la chambre d'analyse par une fenêtre en polyéthylène de quelques millimètres d'épaisseur et maintenu sous vide ($P \sim 1 \times 10^{-3}$ mbar). Les spectres d'émission dans le FIR sont donnés dans la figure III.5b.

Afin d'avoir le maximum de signal, l'ouverture du trou source est généralement $\phi = 10$ mm. Dans l'infrarouge lointain, les bandes de rotation sont généralement larges ($> 5 \text{ cm}^{-1}$) et la résolution adoptée est de 0.1 cm^{-1} . En moyenne, une accumulation sur 25 balayages est effectuée et une référence d'au moins 200 balayages est mesurée après chaque mise en marche du cryostat.

III.3 Protocole expérimental

III.3.1 Préparation des échantillons

Le mélange eau - gaz rare nécessaire à la formation des matrices est réalisé en phase gazeuse. L'eau en phase gazeuse est prélevée dans le gaz à la pression de vapeur saturante au dessus du liquide. Les spectres infrarouges des matrices de gaz rare sont très sensibles aux différents polluants atmosphériques qui peuvent faire apparaître des transitions s'ils ont un moment dipolaire électrique non nul, ou en se complexant avec les molécules d'eau. Afin de minimiser la pollution des échantillons, les ampoules d'eau sont régulièrement purifiées, en condensant le gaz et solidifiant le liquide par refroidissement de l'ampoule dans l'azote liquide et en évacuant le gaz résiduel (N_2 , O_2 , CO). En laissant lentement réchauffer la glace d'eau, il est également possible d'évacuer le CO_2 . Les gaz rares sont utilisés sans purification supplémentaire. On notera cependant que le manomètre monté sur la bouteille de gaz rare est régulièrement évacué afin de limiter la pollution du gaz.

Le mélange s'effectue dans la ligne de gaz dont le volume principal est le réservoir en verre. Comme la température et le volume restent constants pendant le mélange, la quantité de gaz introduite est repérée par la pression. L'introduction de l'eau dans la ligne de gaz est perturbée par le fait que les molécules d'eau ont tendance à s'adsorber à la surface des parois métalliques. Ainsi une attention particulière est portée à la saturation en eau des parois afin d'avoir une pression de gaz d'eau stable dans la rampe. En pratique pour avoir une concentration $[\text{H}_2\text{O}/\text{Gr}]$ égale à 1 pour 5000, on introduit 0.14 Torr (0.18 mbar) d'eau dans la rampe complété par du gaz rare jusqu'à atteindre une pression totale de 700 Torr (0.92 bar). Le fait que l'eau s'adsorbe sur les parois empêche la préparation d'un mélange de concentration absolue connue. Néanmoins la concentration de la matrice de gaz rare est relativement reproductible d'une matrice à l'autre (voir fig. III.11). Quelle que soit la concentration utilisée, on maintiendra la pression totale à 700 Torr afin de pouvoir réaliser le dépôt dans les mêmes conditions.

Les conditions du dépôt comme la température et la vitesse de dépôt ont été déterminées em-

(12). La séparatrice Mylar 75 μm a été empruntée au laboratoire LISA de l'Université de Créteil.

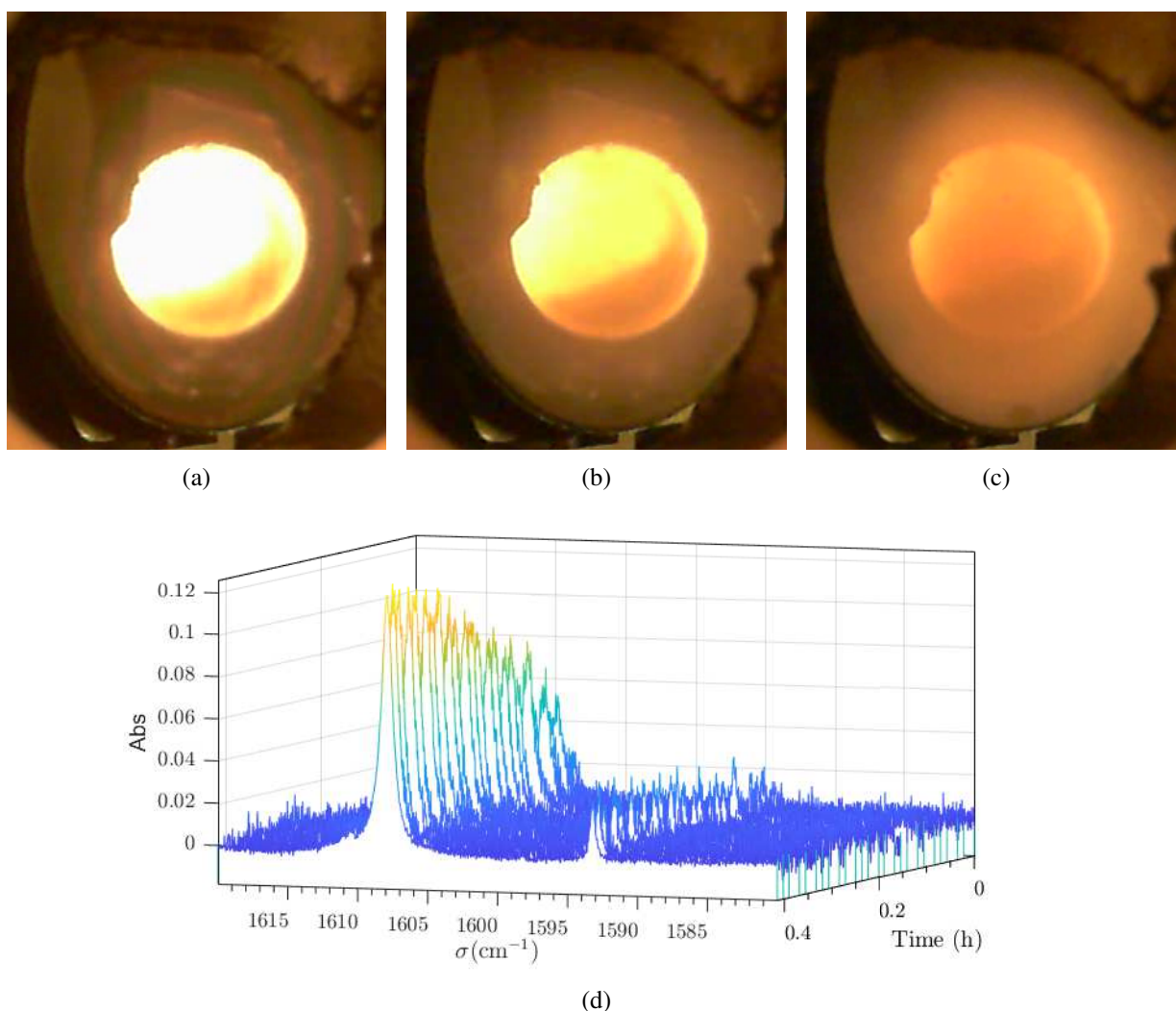


Fig. III.6 Photos du porte-échantillon (a) 20 s (b) 10 min et (c) 20 min après le début du dépôt d'une matrice d'argon de 40 Torr à 1.5 Torr min⁻¹. Le rond brillant est l'image du hublot en BaF₂ opposé réfléchi par le porte-échantillon. (d) Spectres de la transition ortho $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 ($\sigma = 1607 \text{ cm}^{-1}$) de H₂¹⁶O en matrice d'argon et du dimère d'eau ($\sigma = 1593 \text{ cm}^{-1}$) au cours du dépôt. Les spectres sont accumulés sur 2 balayages toutes les 60 s.

piquement afin d'avoir une bonne structure cristalline de l'échantillon [1, 75, 298]. La qualité de la structure cristalline du solide de gaz rare a un impact direct sur la diffusion lumineuse de l'échantillon et l'homogénéité du dépôt qui se traduit, dans le cas d'un système très inhomogène, par des profils de raie larges et asymétriques des transitions de l'eau. La température du porte-échantillon pendant le dépôt est généralement fixée au tiers du point triple du gaz rare [1] (table III.1). À cette température, on obtient un bon compromis entre la mobilité des atomes de gaz rare pour se réarranger sous une forme cristalline plus stable et la mobilité des molécules d'eau afin d'éviter la formation d'agrégats. Le choix de la vitesse de dépôt répond aux mêmes critères, c'est-à-dire que pour un dépôt trop lent l'énergie des atomes de gaz rare a le temps de se dissiper avant le dépôt de la couche suivante et le cristal est inhomogène, et pour un dépôt trop

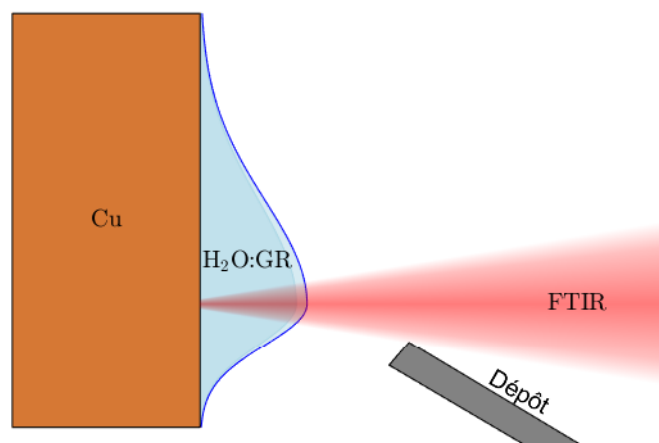


Fig. III.7 Vue schématique de la matrice de gaz rare déposée sur le porte-échantillon en cuivre.

rapide l'énergie thermique apportée par le gaz est suffisante pour augmenter le taux d'agrégats dû à la mobilité des molécules d'eau. En pratique, on a choisi une température de dépôt de 20 K pour les matrices d'argon et 30 K pour les matrices de krypton. L'épaisseur de l'échantillon et la vitesse de dépôt sont déterminées par rapport aux variations de pression dans la rampe de mélange. Les dépôts typiques pour l'argon sont de 40 Torr (2.6 mmol à 295 K pour un volume de 1.2 dm³) à une vitesse de 1.5 Torr min⁻¹ (9.8×10^{-5} mol min⁻¹) et de 25 Torr (1.6 mmol) à une vitesse de 2.5 Torr min⁻¹ (1.6×10^{-4} mol min⁻¹) pour le krypton. Ces vitesses de dépôt correspondent à des pressions dans la chambre d'analyse de 4×10^{-5} mbar à 20 K pour l'argon et 1.8×10^{-4} mbar à 30 K pour le krypton, paramètre que l'on maintient constant au cours du dépôt pour avoir une vitesse de dépôt contrôlée.

La figure III.6 donne l'évolution typique des spectres pendant le dépôt. On observe une augmentation de l'intensité des transitions associées au monomère d'eau (ici la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2) pendant le dépôt et une intensité constante du dimère d'eau après le premier spectre (60 s). La présence du dimère d'eau en milieu dilué et sa stabilité durant le dépôt semblent indiquer qu'au début du dépôt, la détente du gaz refroidit le mélange gazeux entraînant la formation d'agrégats dans le gaz, comme observée dans les jets supersoniques [248, 150].

Sur les photos du porte-échantillon, on aperçoit juste après le début du dépôt (Fig. III.6a) des franges d'interférence en lumière blanche qui correspondent à des franges d'égale épaisseur. Ces franges s'écartant du centre du porte-échantillon, on confirme que la région d'épaisseur maximale est bien centrée sur le miroir. La forme ovale de ces franges d'égale épaisseur avec une interfrange plus faible au bas du miroir s'explique par le fait que le tube de dépôt a un angle d'incidence de 45° et que le dépôt sera plus épais sur la partie basse du miroir (voir figure III.7). On voit ensuite sur les figures III.6b et III.6c que plus l'échantillon est épais, plus il est diffusant. Les spectres typiques de H₂¹⁶O en matrices d'argon et de krypton dans le MIR à la fin du dépôt sont donnés dans la figure III.8. Sur ces spectres apparaissent les transitions rovibrationnelles de l'eau dans la bande de vibration ν_2 autour de 1600 cm⁻¹ et dans la bande de vibration ν_3 autour de 3700 cm⁻¹, ainsi que les transitions associées au CO₂ vers 2340 cm⁻¹. L'augmentation de l'absorbance de la

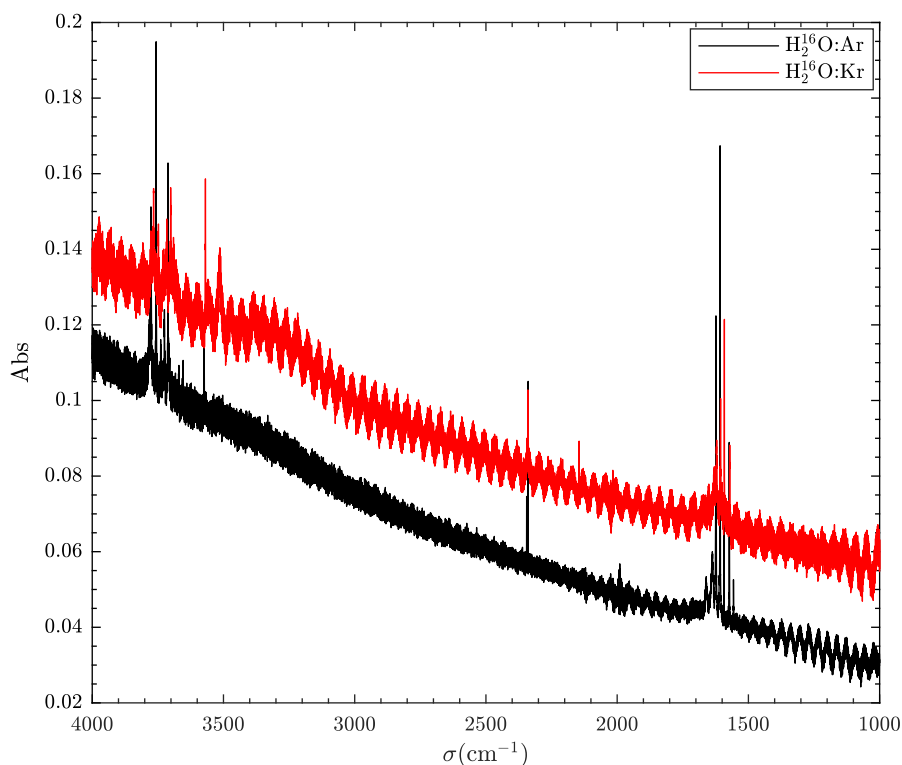


Fig. III.8 Spectres de H_2^{16}O en matrice d'argon (40 Torr déposés à 20 K à $1.5 \text{ Torr min}^{-1}$) et en matrice de krypton (25 Torr déposés à 30 K à $2.5 \text{ Torr min}^{-1}$). Les spectres sont accumulés pendant 50 balayages.

ligne de base avec la fréquence est due à la diffusion de la lumière infrarouge par la matrice de gaz rare. Ainsi, même pour un échantillon plus mince, la matrice de krypton est plus diffusante que la matrice d'argon. On observe également des oscillations sur la ligne de base, en particulier pour la matrice de krypton, qui sont associées à des interférences témoignant de l'épaisseur de l'échantillon.

Les analyses effectuées dans cette étude se basent principalement sur les variations des spectres avec la température. Pour effectuer les trempes et les recuits, on applique généralement une rampe de température de 0.5 K min^{-1} , le but étant de limiter les effets d'une variation brutale de la température sur la matrice. En effet, comme les coefficients de dilatation thermique du cuivre et des matrices de gaz rare sont a priori différents, les contraintes thermiques liées aux changements de température fissurent l'échantillon (voir figure III.9). Dans le cas d'une variation rapide de température, l'échantillon peut alors se détacher du miroir, réduisant le contact thermique. Ce manque de contact a pour conséquence un mauvais refroidissement de l'échantillon et la température de la matrice ne correspond plus à la mesure de température réalisée sur le substrat en cuivre. La valeur adoptée ici pour la rampe de température est un compromis entre la stabilité de l'échantillon et une variation de température rapide à l'échelle de la conversion de spin nucléaire à observer. L'évolution des spectres pendant une trempe de 20 K à 5.5 K est représentée dans la figure III.9. Au cours de la trempe, on voit les transitions "chaudes" de la bande de vibration ν_2 ($1_{11} \rightarrow 0_{00}$ et $1_{10} \rightarrow 1_{01}$) qui s'estompent au profit des transitions fondamentales ($1_{01} \rightarrow 1_{10}$ et $0_{00} \rightarrow 1_{11}$). L'intensité du dimère reste stable au cours de la trempe. On notera un affinement des

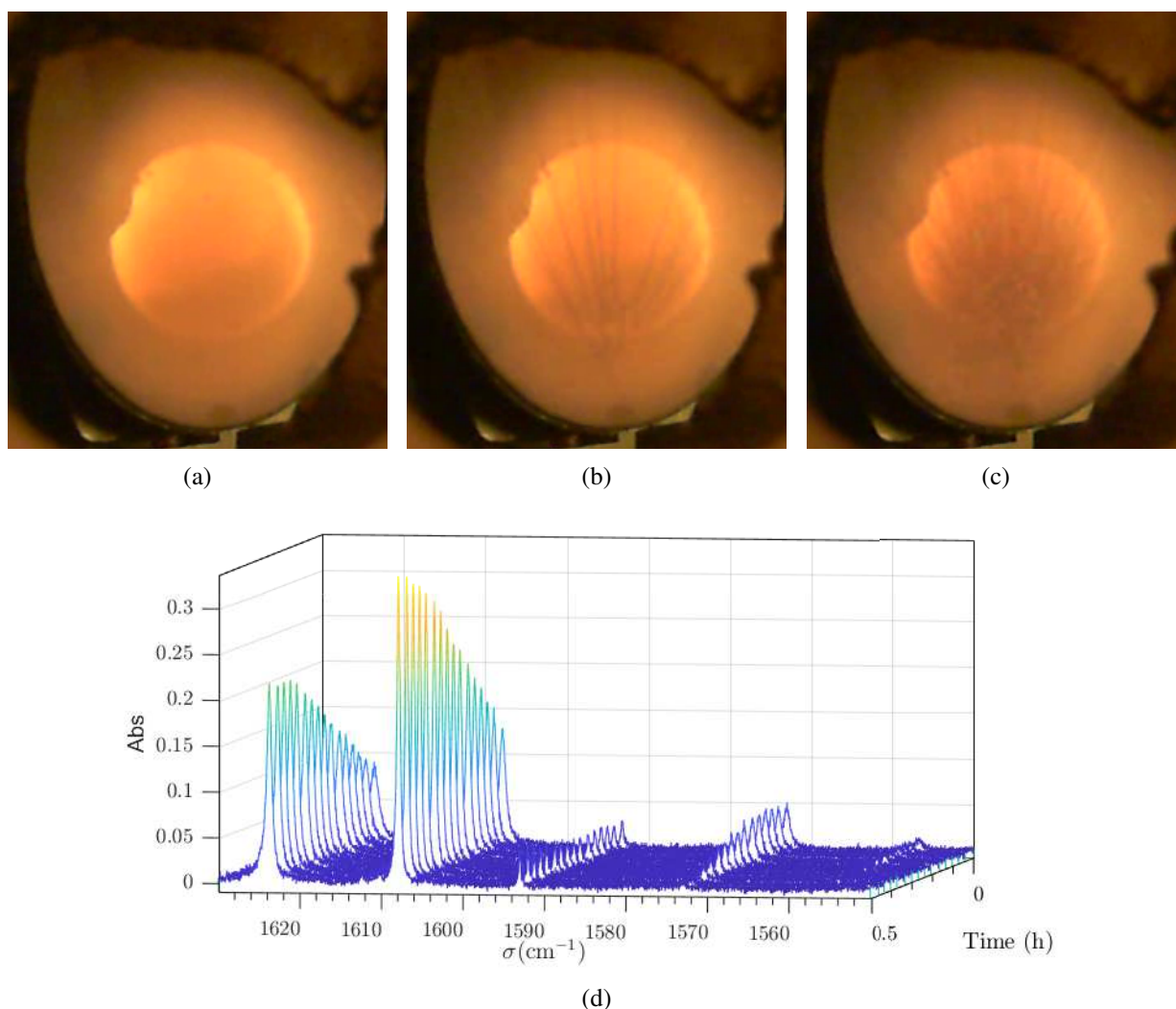


Fig. III.9 Photos du porte-échantillon (a) 1 s (b) 6 min et (c) 30 min après le début de la trempe d'une matrice d'argon de 20 K à 5.5 K à 0.5 K min^{-1} . (d) Spectres (de gauche à droite) des transitions fondamentales *para* et *ortho* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 , du dimère d'eau et des transitions "chaudes" *ortho* et *para* $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ et $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ dans la bande de vibration ν_2 pendant la trempe. Les spectres sont accumulés sur 6 balayages toutes les 60 s.

raies quand la température diminue. Les photos du porte-échantillon indiquent que des craquelures se forment sur l'échantillon provenant du point de maximum d'épaisseur. Ces craquelures induisent sur le spectre une élévation de la ligne de base due à l'augmentation de la diffusion lumineuse de l'échantillon, élévation non visible sur la figure III.9d car les spectres ont été corrigés par une ligne de base linéaire.

Pour les mesures effectuées à MONARIS dans l'infrarouge lointain, la méthode de préparation des mélanges gazeux est la même que celle utilisée sur COSPINU. Au niveau du dépôt, afin de compenser l'adsorption de l'eau sur les parois du débitmètre et du tube de dépôt, nous avons pris soin de débiter une partie du mélange gazeux en direction de l'écran thermique pendant quelques minutes. Une fois les parois du tube de dépôt saturées en eau, la méthode de dépôt est équivalente

à celle présentée ci-dessus. Pour les variations de température, il est difficile d'effectuer finement une rampe de température. Des variations rapides de température ont alors été effectuées sans effets néfastes apparents sur les spectres. On notera que les échantillons ne présentent pas de craquelure, signe d'une dilatation thermique de la matrice et du porte-échantillon plus homogène.

III.3.2 Contrôle des échantillons

Il est possible de contrôler la reproductibilité des échantillons en déterminant plusieurs paramètres comme l'épaisseur ou la quantité d'eau et des polluants. Pour déterminer l'épaisseur de l'échantillon, on considère les oscillations de la ligne de base. En effet, l'onde réfléchie à la surface du porte-échantillon et celle à la surface de la matrice de gaz rare peuvent interférer donnant lieu à la figure d'interférence d'une lame à face parallèle en lumière "blanche". Comme l'échantillon est éclairé sous incidence quasi-normale, l'épaisseur e du dépôt est ainsi reliée aux interfranges des cannelures par la relation :

$$e \simeq \frac{1}{2ni} \quad (\text{III.1})$$

où n est l'indice optique (table III.1) et i l'interfrange. La figure III.10a représente l'évolution des franges du spectre cannelé au cours du dépôt. En relevant les interfranges lors du dépôt, on obtient une croissance linéaire de l'échantillon au cours du temps de $(4.5 \pm 0.1) \mu\text{m min}^{-1}$ dans le cas d'une matrice d'argon avec une vitesse de dépôt de $1.5 \text{ Torr min}^{-1}$ et de $(11 \pm 1) \mu\text{m min}^{-1}$ pour le krypton à $2.5 \text{ Torr min}^{-1}$ (Fig. III.10b). En ayant pris soin de garder une variation de pression dans la rampe constante au cours du temps, on peut en déduire qu'on obtient un échantillon de $3 \mu\text{m}$ ($4.4 \mu\text{m}$) pour chaque Torr d'argon (krypton) déposé. Ainsi pour une même quantité de gaz déposée, les matrices de krypton seront plus épaisses, ce qui est en accord avec le fait que le paramètre de maille du cristal de krypton est plus grand que celui de l'argon (table III.1).

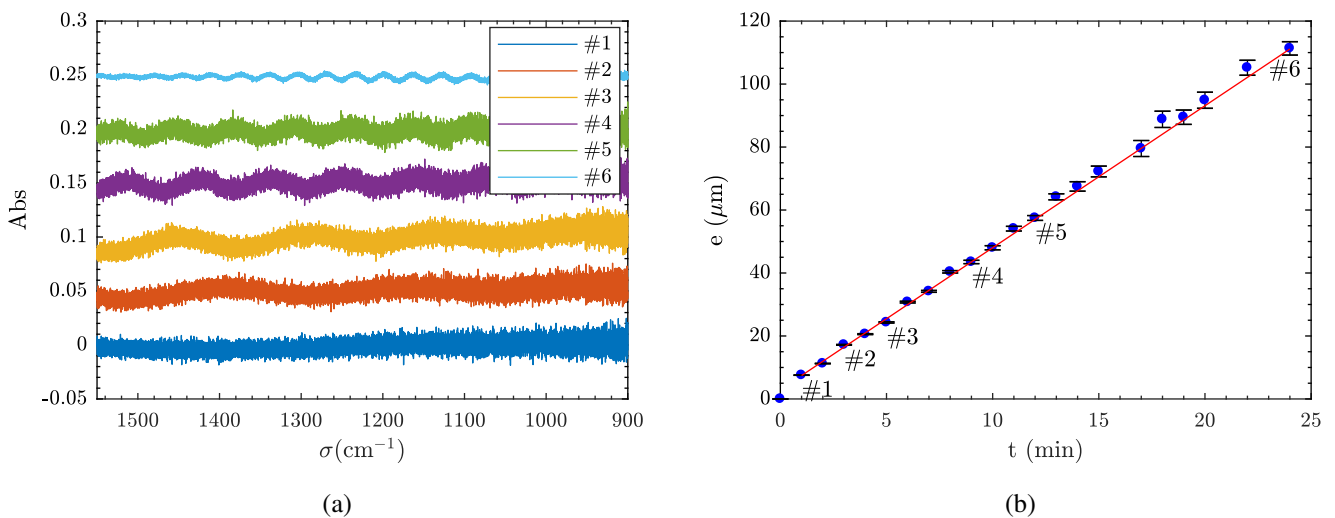


Fig. III.10 (a) Spectres cannelés à différents instants du dépôt accumulés sur 2 balayages pour les cinq premiers et 50 balayages pour le dernier (#6). Par soucis de clarté, les spectres sont décalés verticalement. (b) Épaisseur de l'échantillon pendant un dépôt de 40 Torr de matrice d'argon à $1.5 \text{ Torr min}^{-1}$ à 20 K. Les spectres cannelés correspondant sont indiqués sous les points. La pente est de $4.5 \mu\text{m min}^{-1}$.

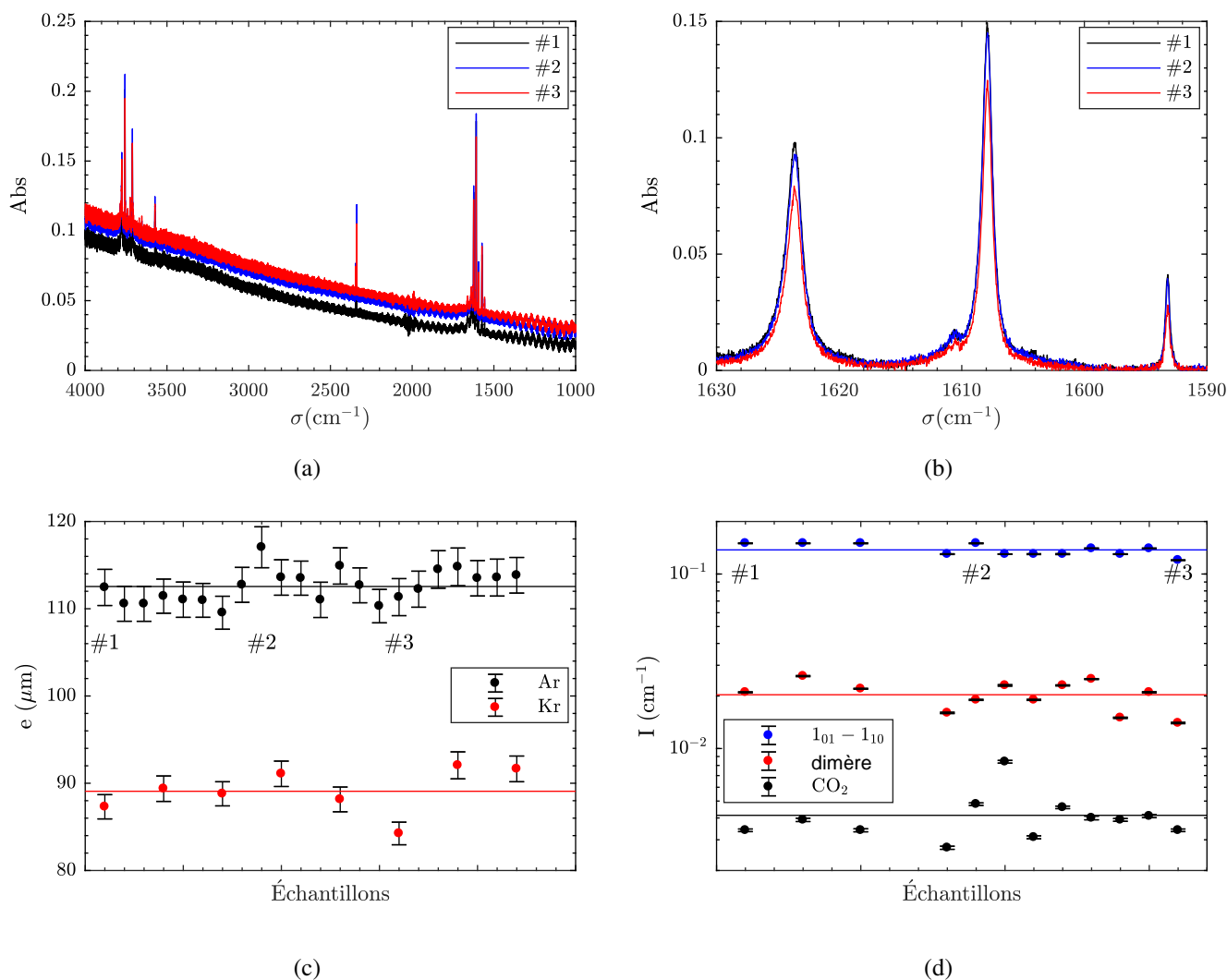


Fig. III.11 Différents échantillons de H₂¹⁶O en matrice d'argon pour un dépôt de 40 Torr à 20 K sur (a) toute la plage spectrale et (b) sur la bande de vibration ν_2 avec une correction par une ligne de base linéaire. (c) Épaisseur de différentes matrices d'argon (40 Torr à 20 K) et de krypton (25 Torr à 30 K). (d) Intensités de la transition fondamentale *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 (1607 cm⁻¹), du dimère d'eau (1593 cm⁻¹) et d'une transition associée à CO₂ (2339 cm⁻¹) pour différentes matrices d'argon (40 Torr à 20 K). Les spectres correspondants sont indiqués sous les points.

La reproductibilité de l'épaisseur des échantillons pour les matrices d'argon et de krypton est donnée dans la figure III.11c. On obtient une épaisseur moyenne de (112 ± 2) μm pour 40 Torr d'argon déposés à 20 K à 1.5 Torr min⁻¹ et (89 ± 3) μm pour 25 Torr de krypton déposés à 30 K à 2.5 Torr min⁻¹.

Du point de vue de la quantité d'eau et des polluants présents dans les matrices, on détermine la reproductibilité en mesurant les intensités des transitions associées (fig. III.11d). Pour le monomère d'eau, on s'est ici limité à la transition *ortho* fondamentale $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de

vibration ν_2 . En moyenne, on observe des variations de l'intensité du monomère d'eau de l'ordre de 8 %, provenant majoritairement de la saturation des parois de la rampe de mélange, et de 19 % et 35 % pour celles liées au dimère d'eau et à CO_2 . Les variations d'intensité du dimère peuvent être en partie expliquées par celles de CO_2 . En effet, N_2 , une autre impureté atmosphérique, est active en infrarouge via le complexe $\text{H}_2\text{O} : \text{N}_2$ qui absorbe à la même fréquence que la transition du dimère d'eau [300]. Les transitions de ces polluants ayant une force de raie élevée, ils ne sont présents qu'à l'état de trace dans nos échantillons dû notamment à la lente contamination du manomètre de la bouteille de gaz rare, maintenue en surpression à 1.5 bar. Les figures III.11a et III.11b montrent les différences typiques observées sur les spectres d'un échantillon à l'autre. Les variations de la ligne de base peuvent résulter d'une différence d'épaisseur ou d'une structure cristalline de moins bonne qualité.

Au niveau des variations de température, et notamment lors de la première trempe, il faut vérifier que l'échantillon ne s'est pas décollé du porte-échantillon à cause des contraintes thermiques. Pour cela, on vérifie que les transitions "chaudes" sont bien totalement atténuées à 4 K et en particulier la transition *ortho* $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_2 à 1575 cm^{-1} qui est la plus sensible à un petit écart de température.

III.4 Spectroscopie rovibrationnelle de l'eau en matrice de gaz rare

La spectroscopie rovibrationnelle de l'eau en matrice de gaz rare a été abondamment étudiée dans la région spectrale du MIR [66, 154, 327, 328, 189, 17, 20, 32, 125, 137, 307, 298, 4]. Ces études ont permis de proposer des attributions pour les transitions de l'eau dans les bandes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 avec un certain déplacement en fréquence par rapport à la phase gazeuse. Des transitions associées aux multimères d'eau [18, 21, 32, 124, 125, 180, 71, 72, 317] ainsi que des complexes formés par l'association entre l'eau et d'autres molécules ont été rapportées [19, 263, 90, 300, 351]. Enfin des transitions correspondant au monomère d'eau sans équivalent dans la phase gazeuse ont également été observées et interprétées par des effets dus au couplage entre la rotation et la translation de la molécule d'eau dans la cage formée par les atomes de gaz rare [140, 141, 264, 73]. On va présenter dans cette section, la démarche que nous avons utilisée pour attribuer les transitions rovibrationnelles et discuter des différences entre la spectroscopie de l'eau en matrice et celle en phase gazeuse.

III.4.1 Méthode d'attribution des transitions de l'eau en matrice de gaz rare

L'attribution des transitions de l'eau en matrice de gaz rare repose majoritairement sur le comportement des spectres en fonction de la température régi par l'équilibre de Maxwell-Boltzmann des populations rotationnelles et la conversion de spin nucléaire [66, 328, 189, 264, 298]. Comme la température des matrices de gaz rare est relativement basse, typiquement inférieure à 30 K, seules les quatre premiers niveaux rotationnels de l'eau sont majoritairement peuplés. Ces niveaux correspondent à deux états *ortho* (1_{01} et 1_{10}) et deux états *para* (0_{00} et 1_{11}). Ainsi l'attribution des transitions de l'eau en matrice de gaz rare s'attache tout d'abord à déterminer si les transitions sont "chaudes" (sondant des états excités), puis à quel isomère de spin nucléaire elles sont associées.

Considérons les transitions observées dans la bande de vibration ν_2 de l'eau en matrice d'argon. Dans cette plage de fréquence, on observe huit raies à 20 K pour un échantillon di-

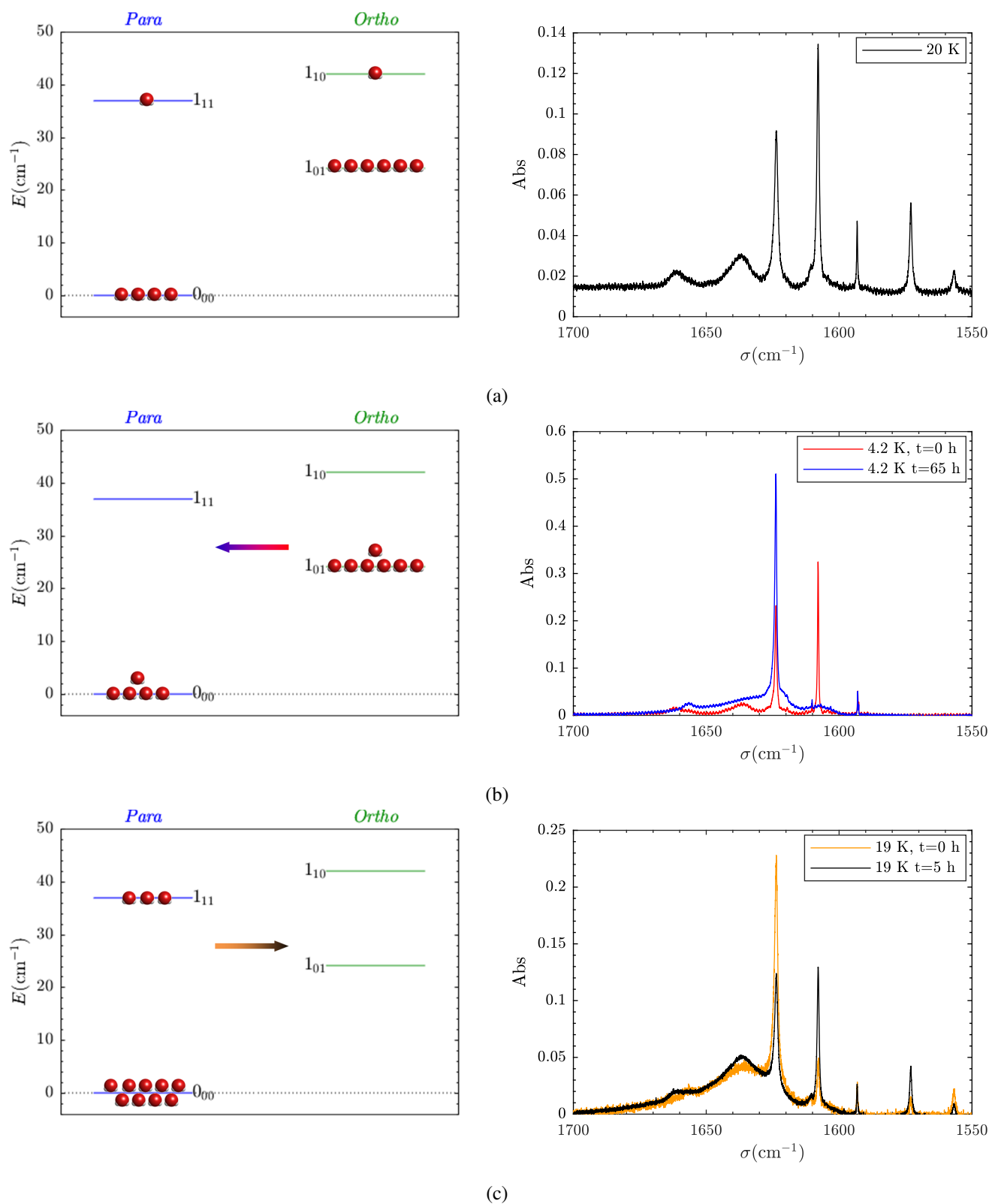


Fig. III.12 Populations des états rotationnels (colonne de gauche) correspondant aux spectres dans le mode de vibration ν_2 (colonne de droite) (a) à l'équilibre thermodynamique à 20 K, (b) en début (rouge) et fin (bleu) de conversion à 4.2 K après une trempe depuis 20 K et (c) en début (orange) et fin (noir) de conversion à 19 K après un recuit depuis 5.5 K.

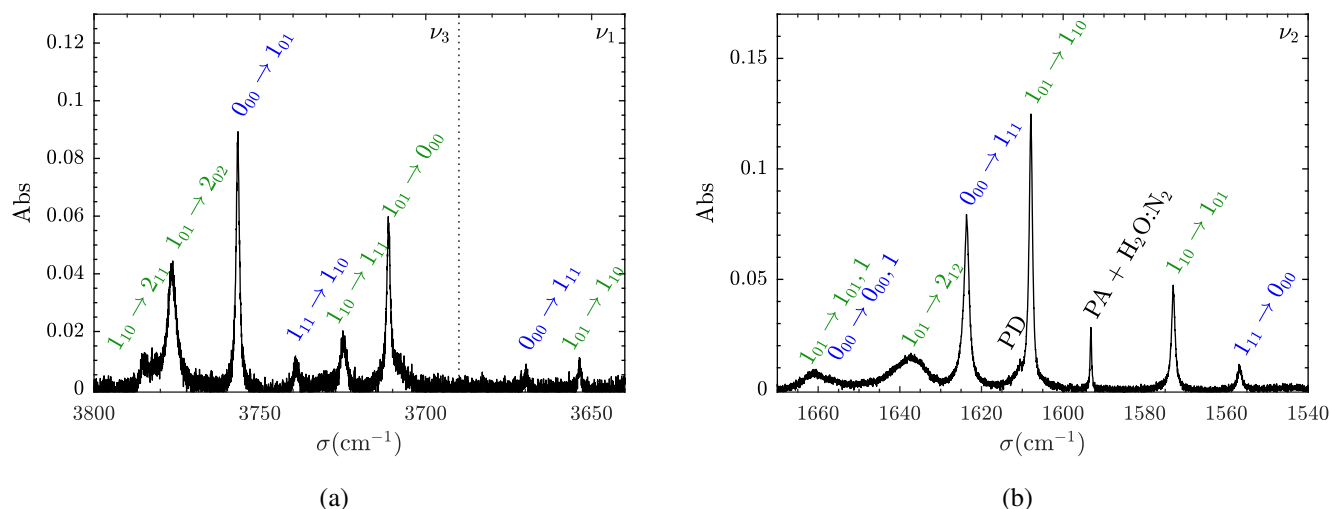


Fig. III.13 Attributions des transitions *ortho* (en vert) et *para* (en bleu) de l'eau en matrice d'argon à 20 K dans les bandes de vibration (a) ν_1 et ν_3 et (b) ν_2 .

lué (1/5000) : deux raies intenses à 1623.6 cm^{-1} et 1607.9 cm^{-1} , trois raies fines à 1593.2 cm^{-1} , 1573.0 cm^{-1} et 1556.7 cm^{-1} , deux raies larges à 1661 cm^{-1} et 1636.8 cm^{-1} et une raie peu intense à 1610.6 cm^{-1} (voir figure III.12a). Lorsqu'on effectue une trempe rapide à 4.2 K, les populations rotationnelles au sein de chaque isomère de spin nucléaire vont s'équilibrer rapidement, et à cette température seuls les niveaux 0_{00} et 1_{01} vont être peuplés. Dans la figure III.12b les raies à 1573.0 cm^{-1} et 1556.7 cm^{-1} n'apparaissent plus ce qui implique qu'elles correspondent à des transitions depuis les niveaux excités 1_{11} et 1_{10} . Étant donné qu'on a effectué une trempe depuis un système à 20 K et que la CSN est lente, l'OPR des molécules d'eau immédiatement après la trempe est toujours proche de 1.6 correspondant à une température de spin de 20 K, et l'échantillon comprend donc un excès de molécules *ortho*. La conversion de spin nucléaire va ainsi entraîner une augmentation lente de l'intensité des raies associées à l'isomère *para* au détriment de celles associées à l'isomère *ortho*. La figure III.12b représente l'état de la matrice après trois jours de conversion à 4.2 K. On voit que les raies à 1607.9 cm^{-1} et à 1636.8 cm^{-1} se sont atténuées témoignant du caractère *ortho* du niveau sondé (1_{01}), et que la raie à 1623.6 cm^{-1} est plus intense et trace donc un état *para* (0_{00}). Pour la raie à 1661.1 cm^{-1} perçue à 20 K, on se rend compte qu'elle présente deux composantes à 1661.6 cm^{-1} et 1657.4 cm^{-1} dont celle la plus haute en fréquence s'estompe (*ortho* 1_{01}) pendant la conversion tandis que l'autre augmente (*para* 0_{00}). Les deux raies fines à 1610.6 cm^{-1} et 1593.2 cm^{-1} ne se sont pas converties, ce qui permet de supposer qu'elles ne correspondent pas à des monomères d'eau. Pour déterminer l'état de spin nucléaire des niveaux sondés par les transitions chaudes, on considère la conversion de spin nucléaire à 20 K après un recuit depuis 4 K. Dans ce cas, on a un excès de molécules *para*, et la raie à 1573.0 cm^{-1} devient plus intense quand la raie à 1556.7 cm^{-1} s'atténue pendant la CSN (Fig. III.12c). Ainsi la raie chaude la plus haute en fréquence est une transition *ortho* provenant de l'état 1_{10} tandis que l'autre est une transition *para* sondant l'état 1_{11} .

Pour effectuer l'attribution totale, il faut prendre en compte les règles de sélection sur les transitions rovibrationnelles (section I.5.2). Si un doute subsiste, la comparaison avec les transitions en phase gazeuse peut permettre d'aider à l'attribution (voir figure I.13c). Ainsi les cinq

raies de plus basses fréquences associées aux monomères d'eau trouvent une attribution en accord avec la description des transitions rovibrationnelles effectuée au chapitre I. En revanche, la double structure autour de 1661 cm^{-1} n'a aucun équivalent dans cette description. Pour les raies ne correspondant pas au monomère, des études en concentration indiquent qu'elles correspondent à des transitions du dimère d'eau, l'une donnant un proton (PD : 1610.6 cm^{-1}) et l'autre l'acceptant (PA : 1593.2 cm^{-1}) [298, 307]. On notera que la distorsion de la ligne de base dans la figure III.12b est due à une redéposition d'eau résiduelle présente dans l'enceinte sous vide et qui forme des films de glace sur la matrice au cours du temps.

La figure III.13 résume les attributions des raies de l'eau observées en matrice d'argon dans les bandes de vibration ν_2 et (ν_1, ν_3) . Les fréquences associées à ces transitions sont données dans la table III.2 à la page 133. Comme prédit à partir des spectres simulés en phase gazeuse à 30 K, on observe uniquement des transitions originaires des quatre premiers niveaux rotationnels, c'est-à-dire avec $J \leq 1$.

III.4.2 Spectres dans l'infrarouge moyen en matrice de gaz rare

III.4.2.a Comparaison avec la phase gazeuse

Avec l'attribution des transitions rovibrationnelles en matrice de gaz rare, il est possible de comparer les fréquences de chaque transition par rapport à celles mesurées en phase gazeuse. La

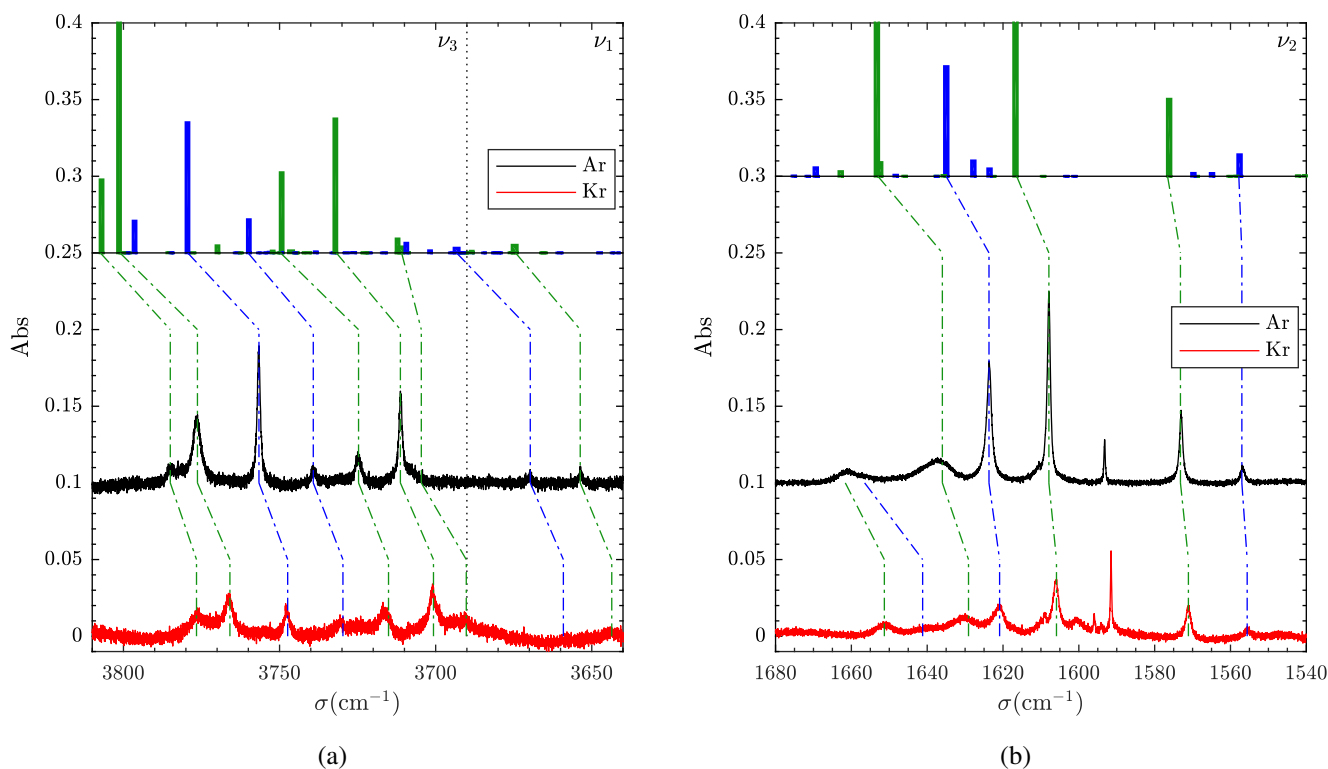


Fig. III.14 Comparaison des spectres en matrices d'argon à 20 K (noir), de krypton à 30 K (rouge) et en phase gazeuse à 30 K (barres vertes et bleues pour les transition *ortho* et *para*) dans les bandes de vibration (a) ν_1 et ν_3 et (b) ν_2 . Les spectres en phase gazeuse sont simulés à partir des fréquences mesurées expérimentalement [161] avec une température rotationnelle et une température de spin de 30 K. L'intensité absolue est prise de manière arbitraire.

figure III.14 compare les spectres en matrice de gaz rare ($T = 20$ K pour l'argon et $T = 30$ K pour le krypton) avec le spectre simulé à 30 K à partir des fréquences des transitions expérimentales [161]. Seules les intensités relatives changent entre 20 K et 30 K et aucune transition significative n'apparaît. Le confinement des molécules d'eau en matrice de gaz rare entraîne un déplacement des transitions vers les basses fréquences par rapport au spectre en phase gazeuse. Dans ces bandes de vibrations, la majeure partie du décalage est liée à la fréquence de vibration, avec un écart plus important dans les bandes de vibrations ν_1 et ν_3 que dans la bande de vibration ν_2 . Cependant le décalage des transitions n'est pas constant, ce qui s'explique par une gêne à la rotation induite par le confinement des molécules d'eau en matrice. Les effets de cette gêne sur les énergies des états rovibrationnels sont difficiles à analyser car les transitions témoignent du décalage du niveau de départ et de celui d'arrivée. Si on compare les spectres obtenus en matrice d'argon et en matrice de krypton, on constate que les transitions sont encore plus décalées vers les basses fréquences pour le gaz rare le plus lourd, ce qui témoigne d'un confinement différent de la molécule dans ces deux environnements. On notera que la distribution d'intensité sur chaque transition prédite en phase gazeuse est bien retrouvée en matrice de gaz rare si on prend en compte l'élargissement des transitions.

III.4.2.b Couplage rotation-translation

Les deux transitions observées dans la bande de vibration ν_2 qui ne disposent d'aucun équivalent en phase gazeuse résultent du confinement de la molécule dans la cage de gaz rare. Une différence fondamentale dans la description de l'énergie de la molécule d'eau entre la phase gazeuse et un milieu confiné réside dans le traitement de la translation. Au chapitre I, pour déterminer la structure rovibrationnelle de la molécule d'eau, on avait écarté la translation du calcul de l'hamiltonien étant donné qu'elle ajoutait uniquement une constante liée à l'énergie cinétique de la molécule. Dans le cas d'un environnement confiné, la molécule n'est plus libre de translater et Redington & Milligan [328] ont suggéré que les mouvements d'oscillation de translation

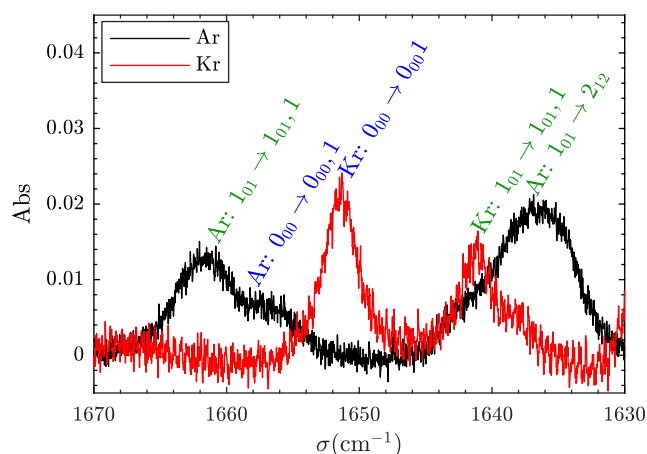


Fig. III.15 Transitions induites par le couplage rotation-translation en matrices d'argon et de krypton à 4 K. Les transitions indiquées en vert sont des transitions ortho et celles en bleu sont des transitions para.

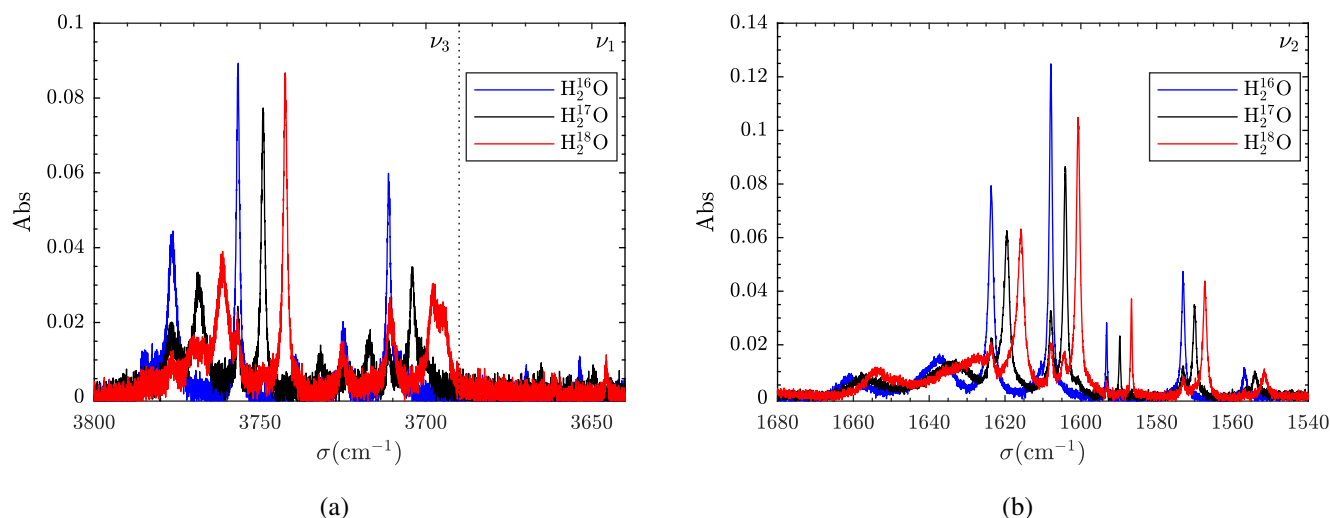


Fig. III.16 Comparaison des spectres de H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O en matrice d'argon à 20 K dans les bandes de vibration (a) ν_1 et ν_3 et (b) ν_2 .

dans la cage peuvent se coupler avec les mouvements de rotation. Physiquement, ce couplage peut se comprendre par le fait que suite à une translation, l'environnement électrique perçu par la molécule va changer et comme la molécule possède un moment dipolaire non nul, les forces d'attraction et de répulsion électrostatiques vont distordre le mouvement de rotation de la molécule.

Des études théoriques ont montré que le couplage rotation-translation (RTC⁽¹³⁾) pouvait être responsable du décalage des transitions par rapport à la phase gazeuse [140, 141, 73, 373]. En effet, les matrices d'argon et de krypton ayant des mailles de tailles différentes, la translation sera plus ou moins gênée dans ces environnements. Ainsi, la force de couplage entre la rotation et la translation ne sera pas la même dans ces deux environnements, ce qui aura pour effet d'induire un décalage différent des transitions (Fig. III.14). On verra que les états générés par ce couplage peuvent être décrits par des fonctions d'onde de rotation dans la base du rotateur standard avec un moment de translation (LO⁽¹⁴⁾) correspondant à un oscillateur harmonique à trois dimensions (voir section III.7). Le couplage des états d'oscillation de translation avec la rotation les rendent actifs en infrarouge [328, 141]. Ainsi, les raies de l'eau en matrice d'argon à 1657.4 cm^{-1} et 1661.6 cm^{-1} , dont l'étude en température a permis de déduire qu'elles avaient comme états initiaux les états 0_{00} et 1_{01} , ont été attribuées à des transitions vers des états rovibrationnels ayant un moment cinétique angulaire de translation non nul [327, 264, 4, 73].

La figure III.15 donne les spectres de l'eau en matrices d'argon et de krypton dans la région spectrale contenant les transitions associées au RTC à 4 K. À cette température, les raies se sont affinées et on distingue bien deux raies même en matrice d'argon. L'écart en fréquence entre ces deux niveaux est d'environ 4 cm^{-1} dans l'argon et 10 cm^{-1} dans le krypton. Comme les états de départ sont séparés en énergie d'environ 20 cm^{-1} (voir table I.4), on en déduit que les états d'arrivée sont deux états distincts. On verra par la suite que ces états ont une composante rotationnelle correspondant aux états fondamentaux avec un quantum d'oscillation de translation

(13). Rotation-Translation Coupling

(14). Local Oscillator

TABLE III.2 – Transitions observables en milieu dilué pour H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O en matrices d'argon (1/5000) et de krypton (1/3500).

Transitions	H_2^{16}O			H_2^{17}O			H_2^{18}O		
	Gaz ^a	Ar	Kr	Gaz ^a	Ar	Kr	Gaz ^a	Ar	Kr
$ 0, 0, 0, J_{K_a K_c}\rangle \rightarrow 1, 0, 0, J'_{K'_a K'_c}\rangle^e$									
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	3619.916	(3606.1 ^b)	(3659.2 ^d)	3616.211			3612.937	(3600.4 ^c)	
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	3638.082	(3622.4 ^b)	(3643.5 ^d)	3634.337			3631.027	(3616.0 ^c)	
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	3674.697	3653.7	3643.6	3670.621	3649.3	3639.2	3667.019	3645.6	3635.5
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	3693.293	3669.7	3659.1	3689.174	3665.2	3654.6	3685.553	3661.3	3650.6
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	3711.102	3704.6	3690.2	3706.944	3699.6	3686.6	3703.266	3694.3	3678.7
$ 0, 0, 0, J_{K_a K_c}\rangle \rightarrow 0, 1, 0, J'_{K'_a K'_c}\rangle^f$									
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	1557.609	1557.0	1555.6	1554.395	1554.1	1552.7	1551.527	1551.6	1550.4
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	1576.185	1573.2	1571.1	1572.928	1570.1	1568.1	1570.023	1567.3	1565.3
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	1616.711	1607.9	1605.9	1613.099	1604.1	1602.1	1609.880	1600.7	1598.7
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	1627.827			1624.528			1621.585		
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	1634.967	1623.7	1620.9	1631.315	1619.5	1616.7	1628.060	1615.8	1612.9
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	1653.267	1636	1629.1	1649.740	1632	1623.7	1646.282	1626	1620
$0_{00} \rightarrow 0_{00, 1}$		1656.5	1641.2		1652.6	1637.2		1648.8	1633.5
$1_{01} \rightarrow 1_{01, 1}$		1661.6	1651.3		1657.4	1647.9		1654.6	1644.6
$ 0, 0, 0, J_{K_a K_c}\rangle \rightarrow 0, 0, 1, J'_{K'_a K'_c}\rangle^g$									
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	3732.134	3711.3	3700.7	3724.545	3704.2	3693.2	3717.812	3697.8	3686.6
$1_{10} \rightarrow 1_{11}$	3749.329	3724.7	3715.1	3741.715	3717.0	3708	3734.962	3710.8	3700.8
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	3759.840	3739.2	3729.7	3752.271	3731.8	3722.8	3745.553	3725.2	3716.7
$0_{00} \rightarrow 1_{01}$	3779.493	3756.6	3747.4	3771.861	3749.1	3739.8	3765.091	3742.3	3733.1
$1_{11} \rightarrow 2_{12}$	3796.440			3788.785			3781.996		
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	3801.419	3776.3	3765.9	3793.741	3768.7	3757.2	3786.929	3761.1	3750.0
$1_{10} \rightarrow 2_{11}$	3807.014	3785	3776.6	3799.395	3776	3768	3792.636	3770	3762.0

Notes. Les fréquences sont données en cm^{-1} . (a) [161]. (b) [298]. (c) [307]. (d) [73]. (e) Bande de vibration ν_1 . (f) Bande de vibration ν_2 . (g) Bande de vibration ν_3 .

(voir section III.7). On prend ici comme notation simplifiée $J_{K_a K_c}, n$ pour désigner ces états, avec $J_{K_a K_c}$ la composante rotationnelle et n le quanta d'oscillation de translation. Ainsi la raie de plus haute fréquence dans la bande de vibration ν_2 correspond à la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{01, 1}$ et l'autre à la transition *para* $0_{00} \rightarrow 0_{00, 1}$. Les fréquences des transitions associées à la translation se révéleront être un marqueur important de la force du confinement perçue par les molécules d'eau.

III.4.2.c Isotopes dans le MIR

Les décalages isotopiques des spectres représentés sur la figure III.16 sont en majorité provoqués par les écarts sur les fréquences de vibration comme on l'a vu dans la table I.6. L'écart moyen entre les transitions rovibrationnelles de H_2^{16}O et H_2^{17}O est de 3.8 cm^{-1} et de 7.4 cm^{-1} par rapport à H_2^{18}O dans la bande de vibration ν_2 et augmente avec la fréquence des transitions. Dans la bande de vibration ν_3 , on trouve des valeurs qui sont deux fois plus grandes. La présence des

transitions de H_2^{16}O dans les spectres des isotopes H_2^{17}O et H_2^{18}O provient majoritairement du taux d'enrichissement de départ dans les ampoules mais également des échanges isotopiques avec les molécules d'eau adsorbées sur les parois de la rampe de mélange. Compte tenu de la largeur des raies, les décalages isotopiques sont suffisants pour résoudre les transitions associées à chaque isotope. Cependant dans la bande de vibration ν_3 , le décalage est suffisamment important pour que des raies de H_2^{16}O et H_2^{18}O correspondant à des transitions différentes se recouvrent.

La table III.2 donne les fréquences des transitions des trois isotopes observées en milieu dilué ($[\text{H}_2\text{O}/\text{Gr}] < 1/3500$) en matrices d'argon et de krypton. À notre connaissance, les fréquences des transitions rovibrationnelles de H_2^{17}O en matrice d'argon et de krypton n'ont jamais été rapportées dans la littérature.

III.5 Spectre rotationnel de l'eau en matrice de gaz rare

Les spectres rovibrationnels de l'eau en matrice de gaz rare dans le MIR présentent un décalage en fréquence par rapport à la phase gazeuse qui résultent du confinement des molécules. Par ailleurs, la présence de transitions sans équivalent en phase gazeuse, est un témoin direct du confinement permettant de quantifier le couplage entre la rotation et la translation. Ces mesures dans l'infrarouge moyen ne permettent pas néanmoins d'avoir une bonne description de la perturbation de la structure rotationnelle de l'eau, dont la connaissance est primordiale pour la modélisation de la conversion de spin nucléaire par couplage spin-rotation. Nous avons ainsi mesuré les spectres de l'eau dans l'infrarouge lointain en utilisant le dispositif expérimental Matrice de MONARIS, pour avoir une mesure directe de la structure rotationnelle de l'eau en matrice de gaz rare.

La première attribution des transitions rotationnelles de l'eau en matrice de gaz rare a été proposée par D. W. Robinson [329] qui a rapporté les fréquences des transitions fondamentales $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ à 32.6 cm^{-1} et 47 cm^{-1} pour H_2^{16}O en matrice d'argon et à 31.9 cm^{-1} et 41.7 cm^{-1} pour H_2^{16}O en matrice de krypton. Le décalage des transitions par rapport à la phase gazeuse avait été interprété soit en terme de constantes rotationnelles effectives [249], soit par la présence d'un niveau de translation qui perturbe les états rotationnels [327, 139, 140, 141, 73]. La transition *ortho* fondamentale $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ a ensuite été observée à 16.5 cm^{-1} en matrice d'argon [100]. Ces transitions fondamentales ont également été observées par diffusion inélastique de neutrons [228], technique qui permet en outre d'estimer l'écart en énergie entre les isomères *ortho* et *para*. Un écart entre les états 0_{00} et 1_{01} en matrice d'argon de 22.8 cm^{-1} a été obtenu. Behrens-Griesenbach & Luck [36] ont étendu la plage spectrale d'étude jusqu'à 100 cm^{-1} avec la détection des transitions chaudes $1_{10} \rightarrow 2_{21}$ et $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ autour de 97 cm^{-1} en matrice d'argon et à 88 cm^{-1} et 102 cm^{-1} en matrice de krypton. Les raies observées à 72 cm^{-1} en matrice d'argon et à 63 cm^{-1} en matrice de krypton ont été attribuées à la translation en accord avec le modèle RTC. On notera qu'une raie à 54 cm^{-1} en matrice de krypton n'a pas été attribuée. Plusieurs études sont venues confirmer ces résultats [220, 221, 142, 222]. On peut enfin mentionner les études centrées sur la caractérisation des dimères d'eau en matrice de néon dans l'infrarouge lointain [53, 72] ainsi que la détection d'une transition associée à ce dimère à 147 cm^{-1} en matrice d'argon [32].

Des études plus récentes ont revisité l'attribution des spectres dans l'infrarouge lointain de l'eau en matrice de gaz rare. J. P. P. Perchard [307] a proposé des attributions pour H_2^{16}O et H_2^{18}O différentes de celles de Behrens-Griesenbach & Luck [36] pour les transitions chaudes. En effet, Perchard a observé deux transitions à 67.5 cm^{-1} et 71.5 cm^{-1} qu'il a attribué aux tran-

sitions chaudes $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ et $1_{10} \rightarrow 2_{21}$, laissant la transition à 95 cm^{-1} inexpliquée. Enfin Ceponkus et col. [73] ont analysé les spectres de H_2^{16}O et H_2^{18}O en matrice de néon, et de H_2^{16}O en matrice d'argon et de krypton en utilisant le modèle RTC proposé par Friedmann & Kimel [140, 141]. Les observations en bon accord avec les prédictions ont permis d'associer les transitions à 68 cm^{-1} et 72 cm^{-1} en matrice d'argon et 41 cm^{-1} et 54 cm^{-1} en matrice de krypton à des états de translation couplés avec la rotation. En revanche la transition à 63 cm^{-1} en matrice de krypton attribuée par Behrens-Griesenbach & Luck [36] à un mode de translation est associée à la transition $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ par Ceponkus et col. [73].

Si l'attribution des transitions fondamentales semble être robuste, celle des transitions chaudes ou en rapport avec la translation reste incertaine. Nous proposons une nouvelle attribution des transitions des isotopes de l'eau en matrice d'argon et de krypton dans l'infrarouge lointain en se basant sur la méthode décrite en section III.4.1, à savoir l'évolution des intensités des transitions avec la température et durant la conversion de spin nucléaire à chaud et à froid.

III.5.1 Acquisition des spectres dans l'infrarouge lointain

Contrairement à l'infrarouge moyen, où il est facile d'obtenir un spectre sur une grande plage de fréquences, la transmission des éléments optiques dans l'infrarouge lointain est efficace sur une plage de fréquences restreinte (voir figure III.5). Par ailleurs, dans cette gamme de rayonnement extrême, les sources émettent généralement moins de photons et les détecteurs sont moins sensibles. Afin de couvrir la plage de fréquences comprenant les transitions rotationnelles de l'eau (15 cm^{-1} - 150 cm^{-1}), nous avons dû utiliser plusieurs couples de source et séparatrice afin d'optimiser le signal sur une plage de fréquences bien définie. Typiquement la séparatrice Mylar $23 \mu\text{m}$ permet d'observer les transitions entre 30 cm^{-1} et 120 cm^{-1} , alors que les séparatrices Mylar $75 \mu\text{m}$ et Mylar : Si $6 \mu\text{m}$ ont été utilisées respectivement en dessous de 30 cm^{-1} et au dessus de 120 cm^{-1} . La lampe à vapeur de mercure étant notre source qui délivre le plus de photons dans l'infrarouge lointain, elle a donc été privilégiée pour les mesures en dessous de 60 cm^{-1} . Cependant plusieurs problèmes techniques avec cette source nous ont parfois contraints à utiliser la source globalar. Les mesures au dessus de 100 cm^{-1} ont généralement été obtenues avec la source globalar. On notera également la présence de pics parasites sur les spectres liés à l'utilisation du bolomètre. La position de ces pics d'intensité aléatoires (pic à 40 cm^{-1} dans la figure III.17b) dépend de la vitesse de balayage du miroir mobile. Aucune configuration ne permet de placer ces artefacts en dehors de toute raie de l'eau. Nous avons alors effectué des mesures à différentes vitesses de balayage afin d'observer chaque transition sans perturbation.

Une autre difficulté de cette région spectrale avec peu de photons est d'éviter que les raies d'absorption ne saturent. En effet, à l'instar de ce qui est observé dans le MIR, les transitions fondamentales sont nettement plus intenses que les transitions chaudes. Par ailleurs, comme ce sont les transitions de plus basses fréquences, elle apparaissent en limite de détection du spectromètre. Ainsi, des échantillons peu épais doivent être réalisés pour observer sans saturation ces transitions. D'un autre côté, si on considère des échantillons peu épais, il devient difficile de détecter les transitions chaudes. Pour avoir un aperçu de l'ensemble du spectre de l'eau en matrice de gaz rare dans l'infrarouge lointain, il faut donc préparer des échantillons d'épaisseurs différentes. En pratique, les échantillons pour l'observation des raies chaudes sont six fois plus épais que ceux préparés pour les transitions fondamentales. Afin de ne pas faire d'échantillons trop épais, ce qui diminuerait le rapport signal-sur-bruit à cause de la diffusion lumineuse de l'échantillon, nous avons préparé des mélanges gazeux à la concentration 1/1000. Nous avons vérifié qu'une diminu-

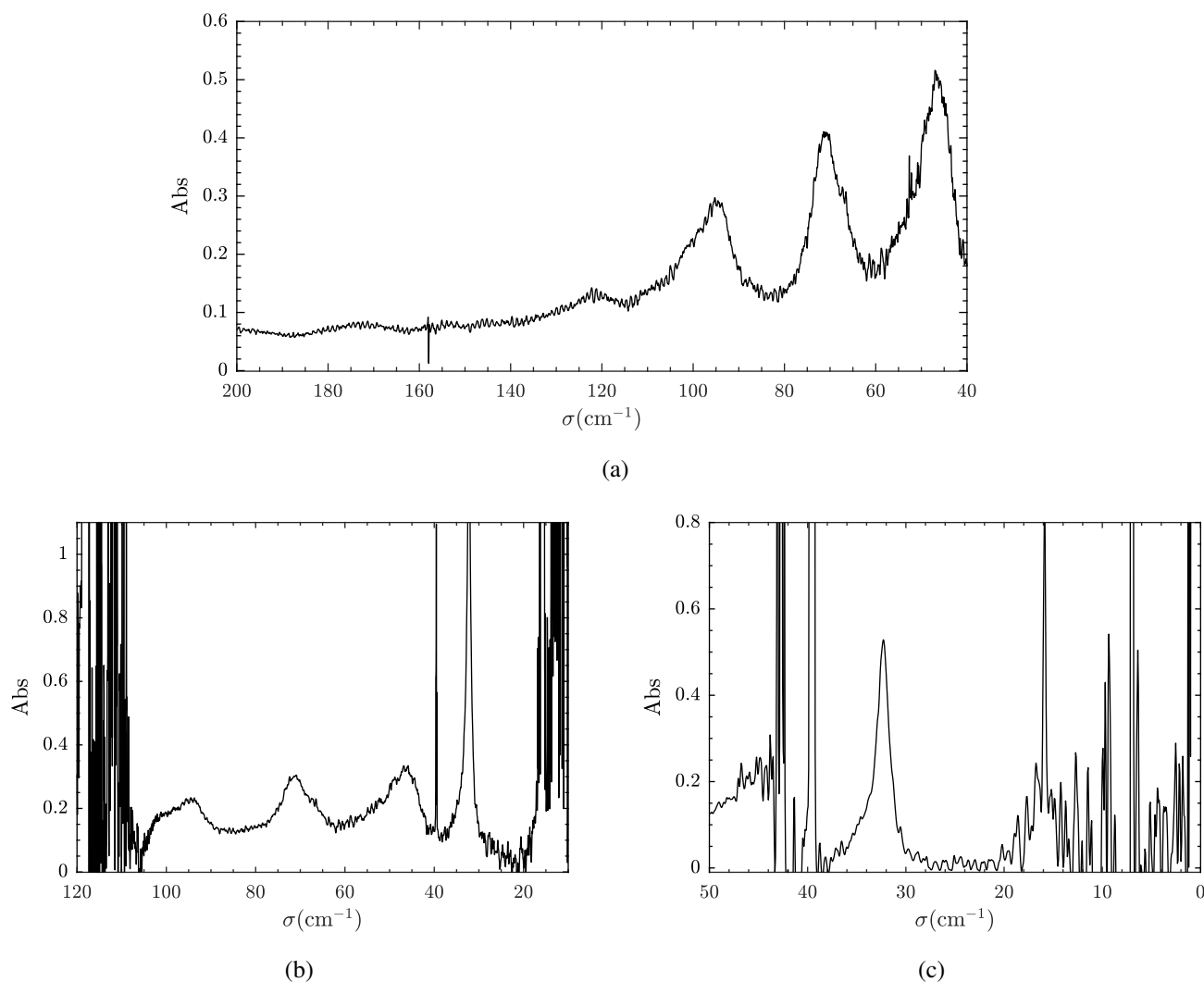


Fig. III.17 Spectres de H₂¹⁶O en matrice d'argon à 20 K dans le FIR (a) pour 120 Torr déposés avec (global/Mylar : Si 6 μm/15 kHz) (b) pour 120 Torr déposés avec (Hg/Mylar 23 μm/20 kHz) (c) pour 30 Torr déposés avec (Hg/Mylar 75 μm/20 kHz).

tion de la concentration par un facteur deux n'avait pas d'impact significatif sur les largeurs des raies observées. La figure III.17 donne les spectres typiques de H₂¹⁶O en matrice d'argon pour différents échantillons et différentes configurations du spectromètre.

En combinant les différentes parties, il est possible de reconstruire le spectre de l'eau en matrice de gaz rare dans l'infrarouge lointain. On donne un exemple du spectre de H₂¹⁶O en matrice d'argon à 20 K dans la figure III.18. Nous avons ainsi détecté clairement sept transitions du monomère d'eau en matrice d'argon à 16.0 cm⁻¹, 32.3 cm⁻¹, 46.0 cm⁻¹, 67.3 cm⁻¹, 71.4 cm⁻¹, 96.2 cm⁻¹ et 105.2 cm⁻¹.

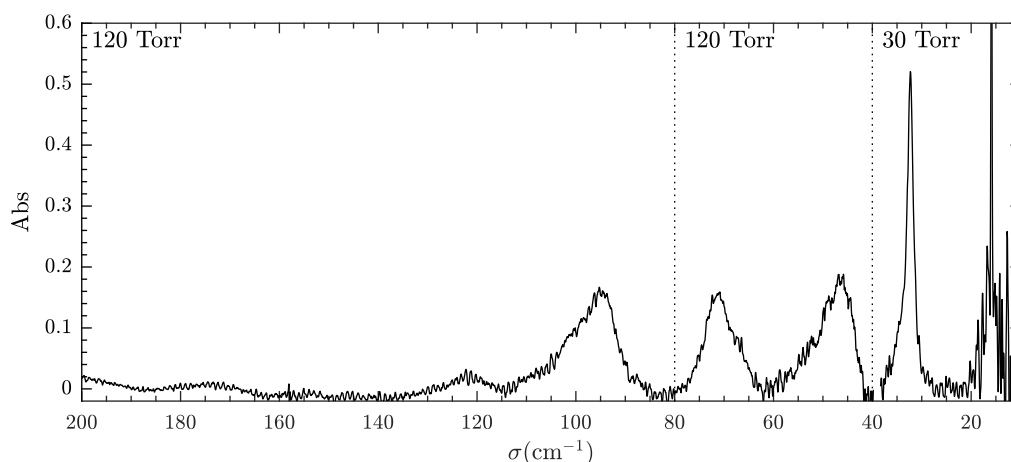


Fig. III.18 Spectre de H_2^{16}O en matrice d'argon (1/1000) à 20 K dans le FIR. Les zones délimitées par les traits pointillés représentent des échantillons différents.

III.5.2 Attributions des transitions de H_2^{16}O en matrice d'argon

La procédure d'attribution des transitions en matrice de gaz rare a été détaillée dans la section III.4.1. Les transitions chaudes sont distinguées des transitions fondamentales par un refroidissement rapide de l'échantillon et les transitions associées à chaque isomère de spin nucléaire sont déterminées en observant la conversion de spin nucléaire. Les étapes de l'attribution sont représentées dans la figure III.19.

III.5.2.a Transitions fondamentales

Le refroidissement rapide de l'échantillon de 20 K à 4 K représenté sur la figure III.19a dévoile la présence de cinq des sept transitions observables à 20 K. Comme dans le MIR, ces transitions s'affinent quand la température diminue, permettant de mieux distinguer la double structure à 67.3 cm^{-1} et 71.4 cm^{-1} . À cette température, en début de conversion, seuls les états 0_{00} et 1_{01} sont peuplés et en appliquant les règles de sélection sur les transitions radiatives (voir table I.18), on s'attend à avoir uniquement trois transitions rotationnelles compte tenu du déséquilibre de la température de spin avec la température rotationnelle.

En regardant plus en détail la différence entre le spectre à 4 K et celui à 20 K dans la figure III.19a, on voit d'autres variations moins évidentes que l'atténuation des raies autour de 100 cm^{-1} . À 35.5 cm^{-1} , 51 cm^{-1} et 56.5 cm^{-1} , une évolution compatible avec des raies chaudes est observée. On notera néanmoins que ces variations peuvent également résulter de l'affinement des transitions avec la température ou encore d'une différence de ligne de base entre les spectres chaud et froid. D'un autre côté à 120.3 cm^{-1} , 124.2 cm^{-1} et 129.6 cm^{-1} une analyse rapide indiquerait la présence de transition fondamentale.

Grâce à la conversion de spin nucléaire, l'excès de molécule *ortho* se résorbe et l'intensité des transitions *ortho* diminue pendant que celle des transitions *para* augmente. La figure III.19b indique ainsi que les raies à 16.0 cm^{-1} , 46.0 cm^{-1} et 71.4 cm^{-1} sont des transitions *ortho* initiées à partir du niveau 1_{01} et que les autres sont des transitions *para* sondant le niveau 0_{00} . Pour les trois raies, au dessus de 100 cm^{-1} , on n'observe pas de conversion ce qui indique qu'il ne s'agit

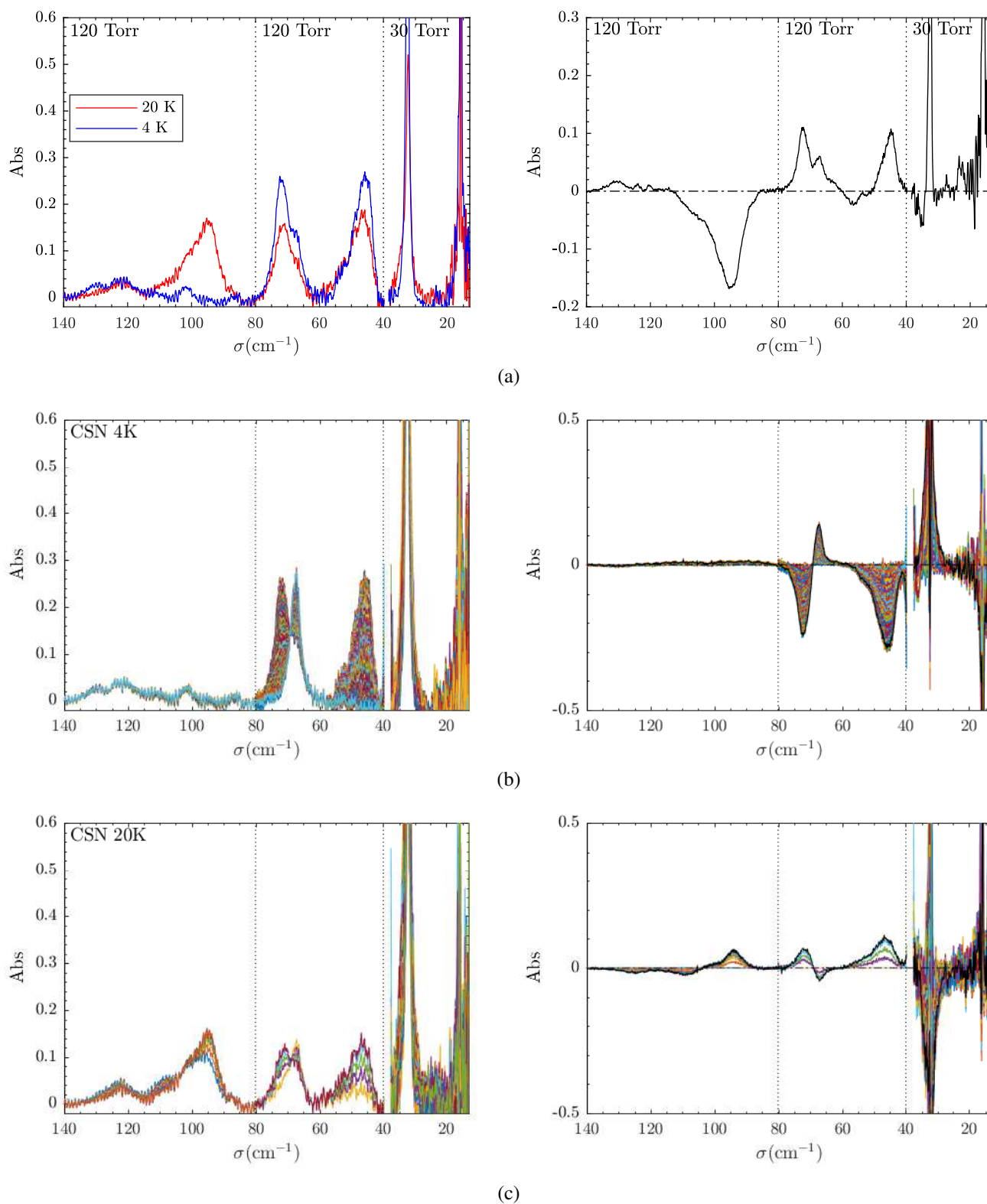


Fig. III.19 Spectres de H_2^{16}O en matrice d'argon dans le FIR (gauche) à différentes températures et les variations d'absorbance (droite) entre le premier et le dernier spectre (a) de la trempe de 20 K à 4 K, (b) de la conversion à 4 K et (c) de la conversion à 20 K après un recuit depuis 4 K. Les raies devenant plus intenses sont ainsi représentées en positif. Les zones délimitées par les traits pointillés représentent des échantillons différents.

finalement pas de transitions associées au monomère d'eau.

III.5.2.b Transitions chaudes

Pour compléter les informations apportées par les études en température, la conversion de spin nucléaire à 20 K après un recuit depuis 4 K est suivie (Fig. III.19c). Dans ce cas, les transitions *ortho* voient leur intensité augmenter au dépend des transitions *para*. L'état de spin nucléaire des molécules d'eau associées aux transitions fondamentales est confirmé par l'évolution des raies à 20 K.

Au niveau des raies chaudes, les évolutions des intensités indiquent que la raie à 96.2 cm^{-1} est une transition *ortho* et celle à 105.2 cm^{-1} une transition *para*. À 20 K, les états excités majoritairement peuplés sont 1_{10} pour l'isomère *ortho* et 1_{11} pour l'isomère *para*. Une autre transition *para* est observée à 124.6 cm^{-1} . Cette transition est manifestement une transition chaude puisqu'elle n'apparaît pas dans la conversion à 4 K. Elle n'avait pas été identifiée lors de la trempe étant donnée sa faible amplitude et l'augmentation de l'intensité des raies ne correspondant pas au monomère d'eau sur cette plage de fréquences.

III.5.2.c Attribution

L'analyse de l'évolution des spectres par changement de température a ainsi permis d'estimer les niveaux de départ de chacune des sept transitions les plus intenses. Pour obtenir les niveaux d'arrivée et achever l'attribution des raies observées, on peut s'intéresser à leur largeur. En effet les spectres obtenus dans la bande de vibration ν_2 montrent que plus le niveau d'arrivée possède un moment rotationnel J élevé, plus la largeur de la raie augmente. Ceci peut s'interpréter par le fait que pour des énergies élevées, la rotation est d'avantage gênée par l'environnement. Ainsi pour les transitions fondamentales, on remarque que les raies de plus basse fréquence sont les plus fines et peuvent donc être raisonnablement attribuées aux transitions vers les états $J = 1$, c'est-à-dire $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ pour la raie à 16.0 cm^{-1} et $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ pour la raie à 32.3 cm^{-1} .

Malheureusement une étude phénoménologique ne permet pas d'aller réellement plus loin dans les attributions. Afin de proposer une attribution, il faut comparer les spectres obtenus à des spectres connus. La figure III.20 compare le spectre obtenu en matrice d'argon à 20 K dans le FIR avec celui simulé en phase gazeuse et celui mesuré dans le MIR dans la bande de vibration ν_2 . En comparant au spectre simulé en phase gazeuse, on observe un décalage des transitions vers les basses fréquences pour les trois raies de plus basses fréquences, et en particulier pour la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 2_{12}$, alors qu'on trouve un bon accord pour les raies chaudes. En revanche les raies autour de 70 cm^{-1} n'ont pas d'équivalent en phase gazeuse. Le mode vibrationnel $|0, 0, 0\rangle$ correspondant à la rotation pure et la bande de vibration ν_2 ($|0, 1, 0\rangle$) ayant la même symétrie, les règles de sélection sont les mêmes. Ainsi en corrigeant le spectre dans la bande de vibration ν_2 par la fréquence de vibration propre (1589.2 cm^{-1} [307]) on s'attend à avoir des spectres qui se ressemblent comme le montre la figure III.20b. On observe toujours un décalage vers les basses fréquences pour les trois premières transitions qui résulte probablement du couplage entre la rotation et la vibration dans la bande de vibration ν_2 comme présenté en section I.2.3. On remarque que les transitions associées à la translation dans le MIR correspondent parfaitement aux transitions non expliquées en phase gazeuse dans le FIR. En normalisant l'intensité des deux spectres sur la transition *para* fondamentale à 32.3 cm^{-1} , on voit également que les intensités de ces transitions sont équivalentes. On notera enfin que les raies autour de 100 cm^{-1} n'apparaissent pas dans l'infrarouge moyen pour cet échantillon dilué et peu épais. Cependant, C. Pardanaud [298] a

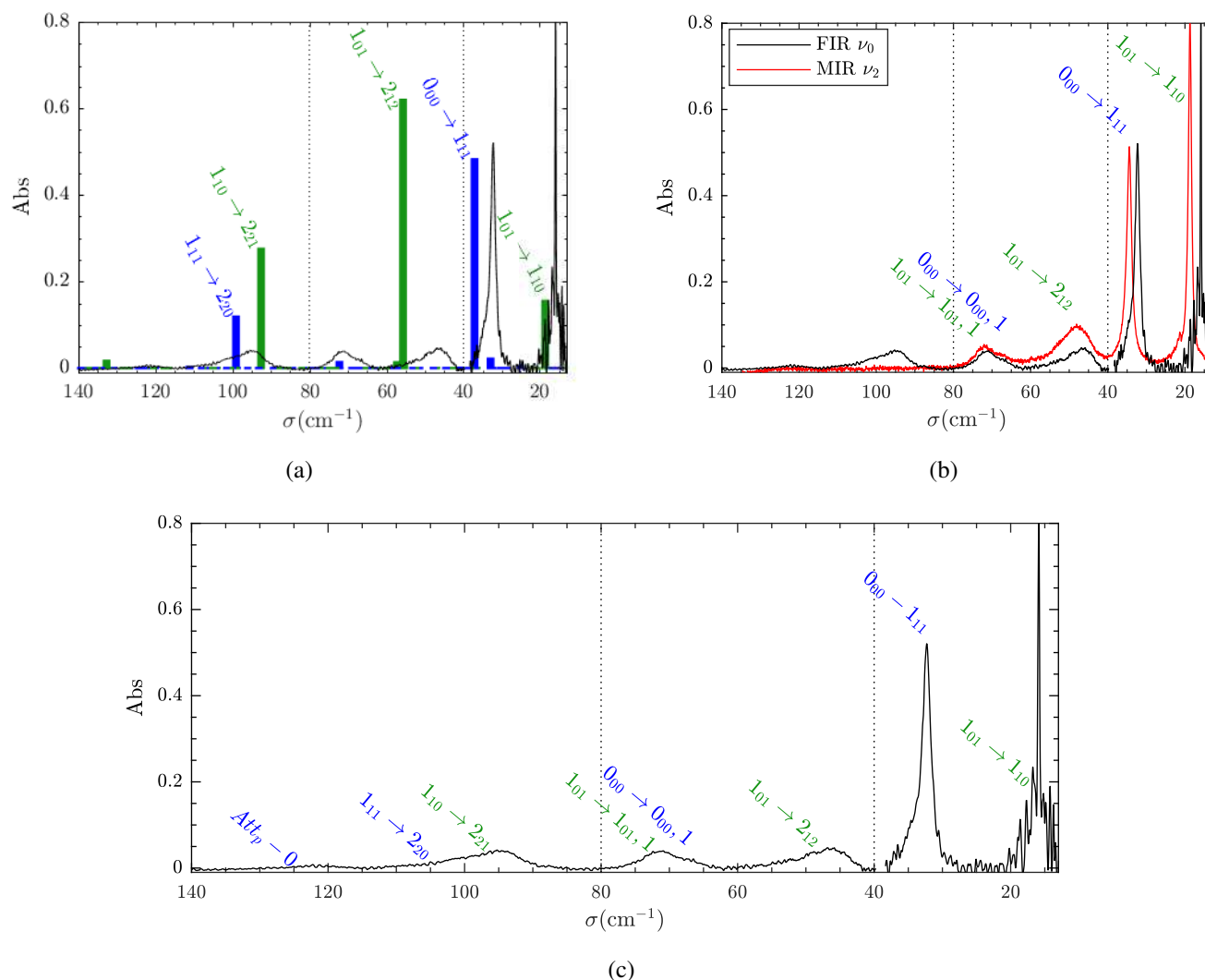


Fig. III.20 Comparaison du spectre de H_2^{16}O en matrice d'argon à 20 K dans le FIR avec (a) le spectre simulé de la rotation pure de H_2^{16}O à 20 K (barres vertes pour les transitions *ortho* et bleues pour les *para*) (b) le spectre de l'eau en matrice d'argon dans la bande de vibration ν_2 décalé de la vibration pure (1589.2 cm^{-1} [307]). (c) Proposition d'attribution des transitions de l'eau en matrice d'argon. L'intensité des spectres en phase gazeuse et dans le MIR est normalisée pour correspondre à celle de la transition *para* fondamentale à 32.3 cm^{-1} . Les spectres en FIR ont été normalisés pour correspondre à un dépôt de 30 Torr.

rapporté des transitions associées à $1_{10} \rightarrow 2_{21}$ et $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ qui corrigées de la vibration donnent des fréquences à 108.6 cm^{-1} et 128.8 cm^{-1} .

On peut ainsi transposer l'attribution dans l'infrarouge moyen aux raies observées dans l'infrarouge lointain et notamment aux niveaux des raies qui ne sont pas expliquées par la phase gazeuse. Ces transitions sont ainsi la marque du couplage entre la rotation et la translation [140, 141] et correspondent à $0_{00} \rightarrow 0_{00,1}$ (67.3 cm^{-1}) et $1_{01} \rightarrow 1_{01,1}$ (71.4 cm^{-1}), en accord avec de précédentes études [329, 36, 72]. Pour la transition à 124.6 cm^{-1} , les transitions les plus proches en

phase gazeuse sont $2_{11} \rightarrow 3_{22}$ et $2_{20} \rightarrow 3_{31}$ mais sont décalées d'au moins 15 cm^{-1} . De plus, il est peu probable de peupler significativement des états avec une énergie supérieure à 95 cm^{-1} à 20 K. Cette raie sera noté $Att_p - 0$ par la suite. Les attributions établies jusqu'ici sont représentées dans la figure III.20c.

Nos attributions sont en bon accord avec ce qui a été précédemment rapporté [329, 100, 36, 73]. Elles confirment l'attribution partielle de Behrens-Griesenbach & Luck [36] pour les transitions liées à la translation et réfutent celle de J. P. P. Perchard [307] qui les avait associées aux raies chaudes. Ceci complète également l'analyse de Ceponkus et col. [73] en déterminant l'état de spin nucléaire des molécules sondées par ces transitions.

III.5.2.d Multimères

En marge de cette étude, nous rapportons également la détection de plusieurs transitions associées aux multimères d'eau en matrice d'argon. La distinction de ces transitions par rapport au monomère se base généralement sur le fait qu'on n'observe pas de conversion de spin nucléaire. Les figures III.19a et III.19b ont dévoilé des transitions qui ne correspondent pas au monomères d'eau. Une étude en concentration permet alors de déterminer s'il s'agit bien de transitions associées aux multimères d'eau [52, 70]. La figure III.21 donne les spectres en matrice d'argon à 4 K pour des concentrations de 1/1000, 1/400 et 1/200. L'augmentation de l'intensité de ces raies avec la concentration indique qu'elles correspondent bien à des transitions faisant intervenir des molécules d'eau. On notera qu'on retrouve par exemple la transition du dimère à 147 cm^{-1} attribuée par Bentwood et col. [32]. On observe des raies jusqu'à 88 cm^{-1} qui se recouvrent alors avec les transitions du monomère à 20 K. La recherche d'autres raies des multimères d'eau en dessous de 80 cm^{-1} est fortement gênée par la présence des transitions *para* de l'eau qu'il est impossible d'atténuer suffisamment.

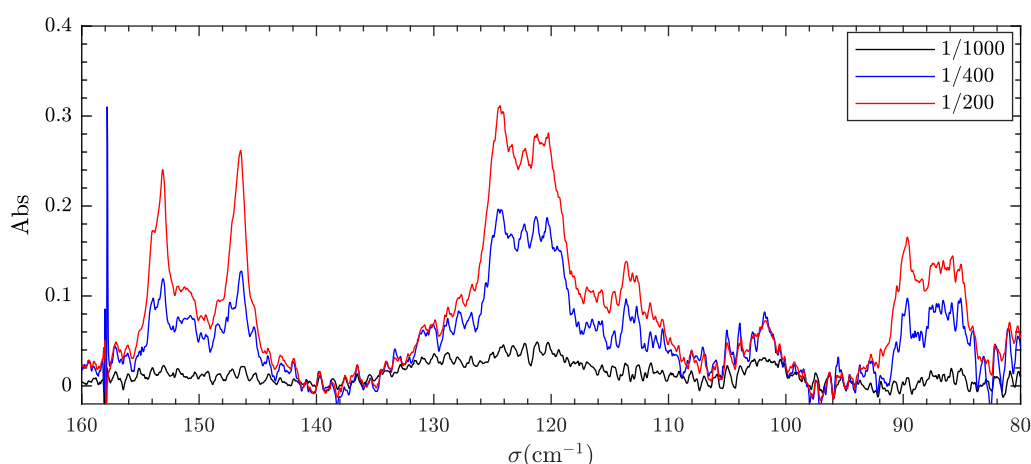


Fig. III.21 Évolution des spectres de H_2^{16}O en matrice d'argon à 4 K en fonction de la concentration pour 120 Torr.

III.5.3 Attributions des transitions de H_2^{16}O en matrice de krypton

L'attribution des transitions de l'eau en matrice de krypton est analogue à celle présentée en matrice d'argon. La figure III.22 résume les différentes évolutions des spectres avec la température. Cinq raies de H_2^{16}O en matrice de krypton à 15.7 cm^{-1} , 31.7 cm^{-1} , 40.5 cm^{-1} , 53.5 cm^{-1} et 62.5 cm^{-1} ont pu être attribuées aux transitions déjà répertoriées pour la matrice d'argon avec les trois transitions fondamentales et les deux transitions associées aux états couplés avec la translation. L'attribution des raies chaudes est en revanche différente de celle proposée en matrice d'argon. En effet, en matrice de krypton on observe deux raies *ortho* (87 cm^{-1} et 104 cm^{-1}) et deux raies *para* (99 cm^{-1} et 113 cm^{-1}) contrairement à la matrice d'argon avec deux transitions *para* et une transition *ortho*. L'apparition de cette deuxième transition *ortho* en matrice de krypton, est probablement due au fait qu'en matrice d'argon les transitions chaudes sont plus rapprochées et que le recouvrement de deux transitions *ortho* proches ne permet pas de les distinguer. En revanche en matrice de krypton, les raies chaudes sont plus dispersées révélant cette nouvelle transition *ortho*. L'attribution de la transition chaude *ortho* $1_{10} \rightarrow 2_{21}$ à une de ces deux raies est hasardeuse. Le décalage général des transitions de l'eau en matrice de krypton vers les basses fréquences laisse penser que la transition chaude correspond à la raie à 87 cm^{-1} . Néanmoins C. Pardanaud [298] a rapporté un décalage vers les hautes fréquences de cette transition dans le MIR entre la matrice d'argon et la matrice de krypton. On notera $Att_o - 0$ et $Att_o - 1$ ces deux transitions *ortho*. De même, l'attribution des transitions *para* $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ et $Att_p - 0$ n'est pas directe. En effet, si on considère les mêmes intensités relatives qu'en matrice d'argon, la raie autour de 113 cm^{-1} serait susceptible de correspondre à $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ mais on aurait dans ce cas un décalage important de la transition $Att_p - 0$. On note $Att_p - 1$ et $Att_p - 2$ les deux raies chaudes *para* à 99 cm^{-1} et 113 cm^{-1} en matrice de krypton.

Par ailleurs, au niveau des raies révélées lors de la trempe de l'échantillon (fig. III.22a) pour lesquelles nous n'avons pas d'attribution exacte, on retrouve des raies chaudes dans le pied des raies $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ à 34.5 cm^{-1} et 44.7 cm^{-1} comme en matrice d'argon. L'épaulement sur le pied de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ laisse effectivement penser à la présence d'une raie chaude qui pourrait être raisonnablement attribuée à la transition chaude *para* $1_{11} \rightarrow 2_{02}$. On notera également la présence de raies des multimères d'eau à 145.1 cm^{-1} et 151.7 cm^{-1} et également à 50.1 cm^{-1} .

La comparaison avec la matrice d'argon et l'attribution des transitions en matrice de krypton sont données sur la figure III.23. Le décalage vers les basses fréquences observé dans le MIR et la séparation des deux transitions associées au RTC sont également observés dans le FIR. Ainsi, nous obtenons une attribution différente pour la raie à 40.5 cm^{-1} attribuée par Ceponkus et col. [73] à la transition $1_{01} \rightarrow 1_{01,1}$. Dans notre étude, cette transition est associée à la transition $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ alors que la transition $1_{01} \rightarrow 1_{01,1}$ correspond à la raie à 62.5 cm^{-1} , confirmant ainsi l'attribution de Behrens-Griesenbach & Luck [36] à une transition vers un état couplé à la translation.

Du point de vue des intensités des transitions, compte tenu de l'épaisseur des échantillons pour les matrices d'argon et de krypton, on voit que les transitions rotationnelles sont généralement moins intenses en matrice d'argon qu'en matrice de krypton. En revanche, les transitions associées au couplage avec la translation sont légèrement plus intenses en matrice de krypton alors que l'échantillon déposé est deux fois plus mince. L'augmentation par un facteur deux de ces transitions en matrice de krypton est le signe d'un couplage entre la rotation et la translation plus important en matrice de krypton qu'en matrice d'argon.

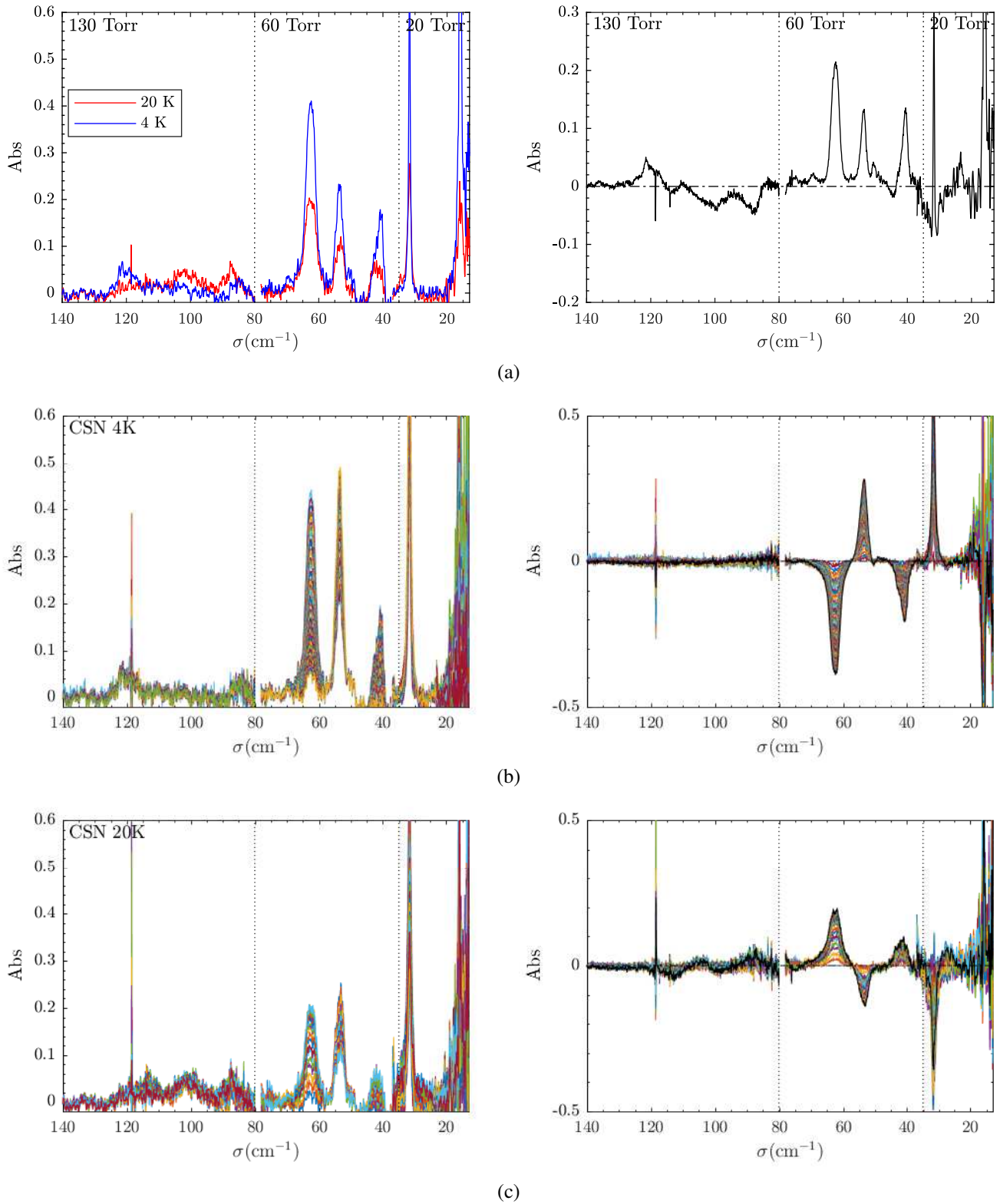


Fig. III.22 Spectres de H_2^{16}O en matrice de krypton dans le FIR (gauche) à différentes températures et les variations d'absorbance (droite) entre le premier et le dernier spectre (a) de la trempe de 20 K à 4 K, (b) de la conversion à 4 K et (c) de la conversion à 20 K après un recuit depuis 4 K. Les raies devenant plus intenses sont ainsi représentées en positif. Les zones délimitées par les traits pointillés représentent des échantillons différents.

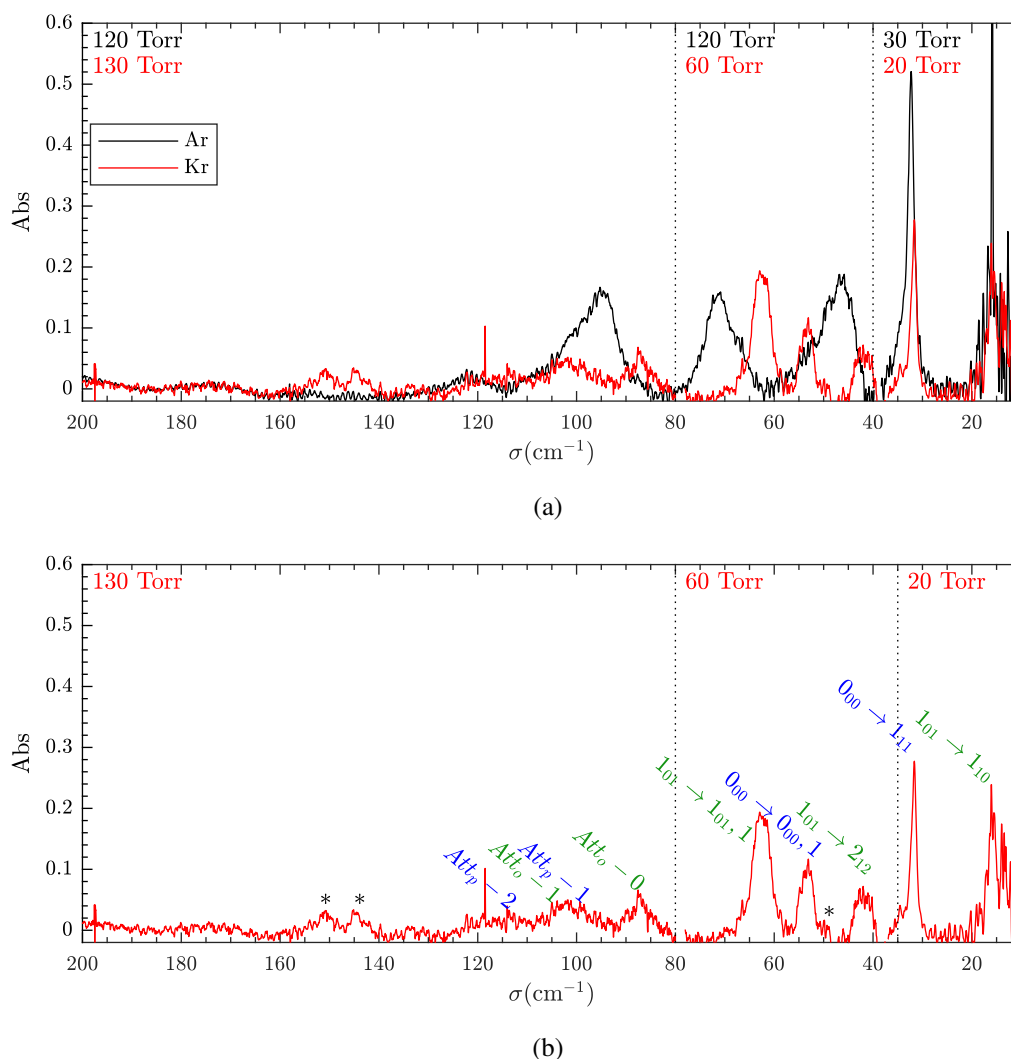


Fig. III.23 (a) Comparaison du spectre de H₂¹⁶O en matrices d'argon et de krypton à 20 K dans le FIR. (b) Proposition d'attribution des transitions de l'eau en matrice de krypton. Les transitions indiquées en vert sont des transitions *ortho* et celles en bleu des transitions *para*. Les étoiles correspondent à des multimères.

III.5.4 Isotopes

La figure III.24 donne les spectres des trois isotopes de l'eau en matrice d'argon. Comme annoncé en section I.4, le décalage des transitions rotationnelles vers les basses fréquences est faible. Par ailleurs, comme les transitions sont larges, le décalage isotopique est peu évident et apparaît uniquement sans ambiguïté pour la raie la plus fine correspondant à la transition *para* fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ (Fig. III.25). On voit d'ailleurs sur cette transition une contamination des isotopes rares par H₂¹⁶O. On estime à partir de cette transition qu'on a une contamination de H₂¹⁶O d'environ 40 % pour H₂¹⁷O et 35 % pour H₂¹⁸O. La contamination plus importante des spectres mesurés dans l'infrarouge lointain par rapport à ceux obtenus dans l'infrarouge moyen

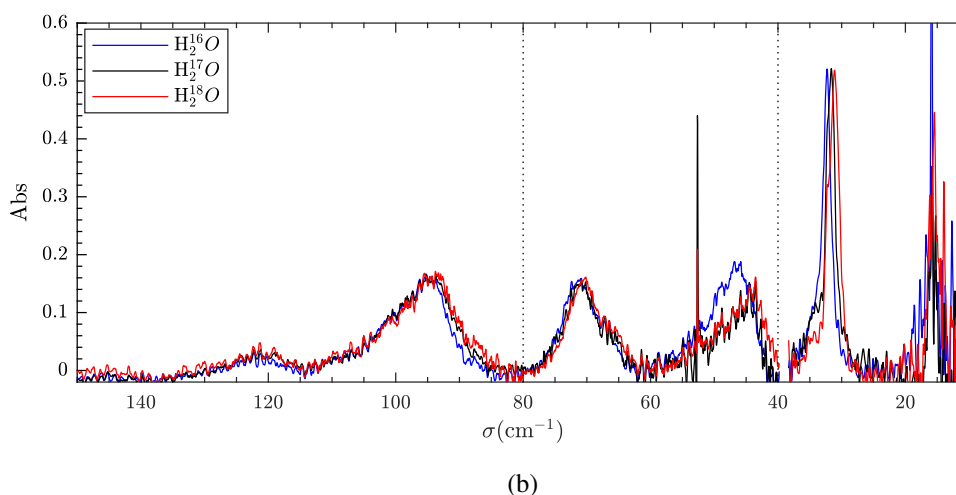
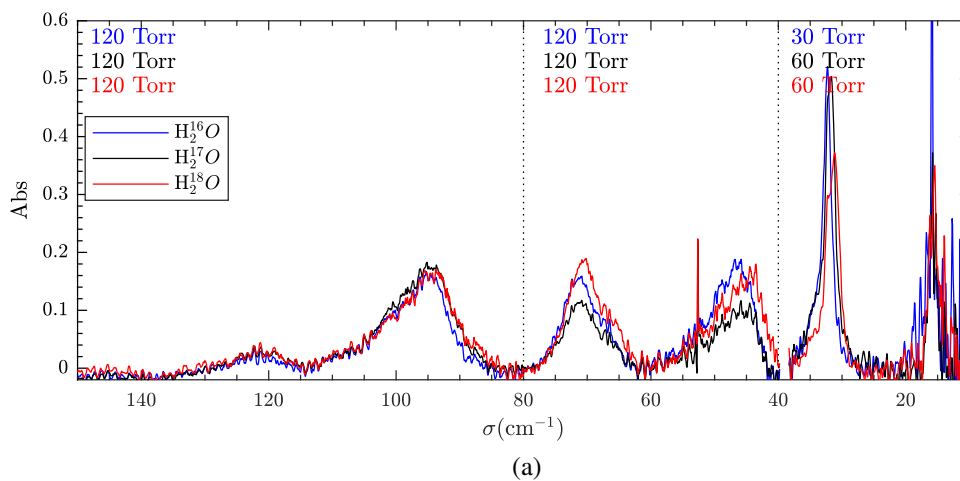


Fig. III.24 (a) Comparaison des spectres de H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O en matrice d'argon à 20 K (b) après correction par une contamination de H_2^{16}O à hauteur de 40 % pour H_2^{17}O et 35 % pour H_2^{18}O . Les intensités sont normalisées sur la transition *para* en dessous de 40 cm^{-1} , sur celles liées au RTC dans la plage de fréquences intermédiaire et sur les raies chaudes à hautes fréquences.

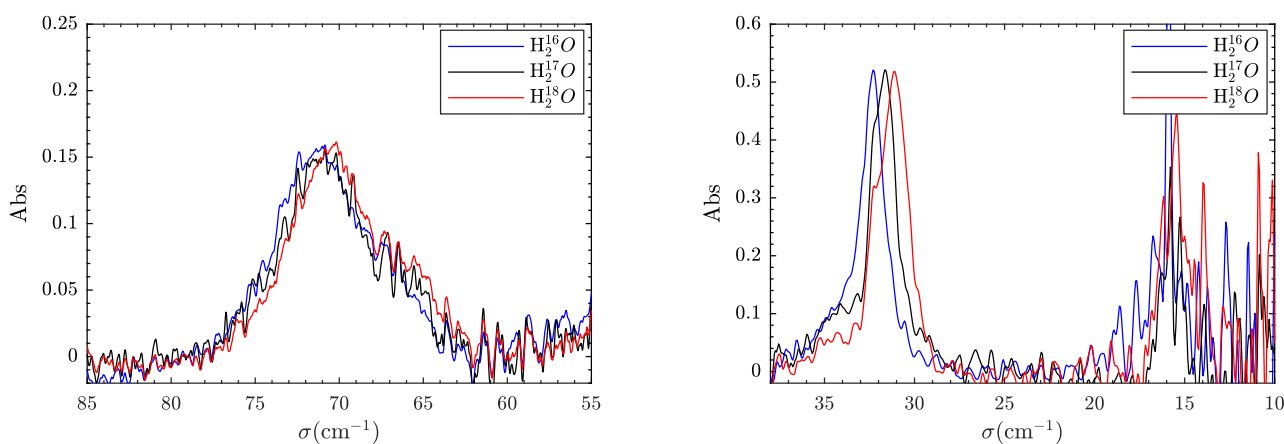


Fig. III.25 Décalage isotopique en matrice d'argon à 20 K pour les transitions liées au RTC (gauche) et les transitions fondamentales *para* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ (droite) après correction de la contamination et renormalisation.

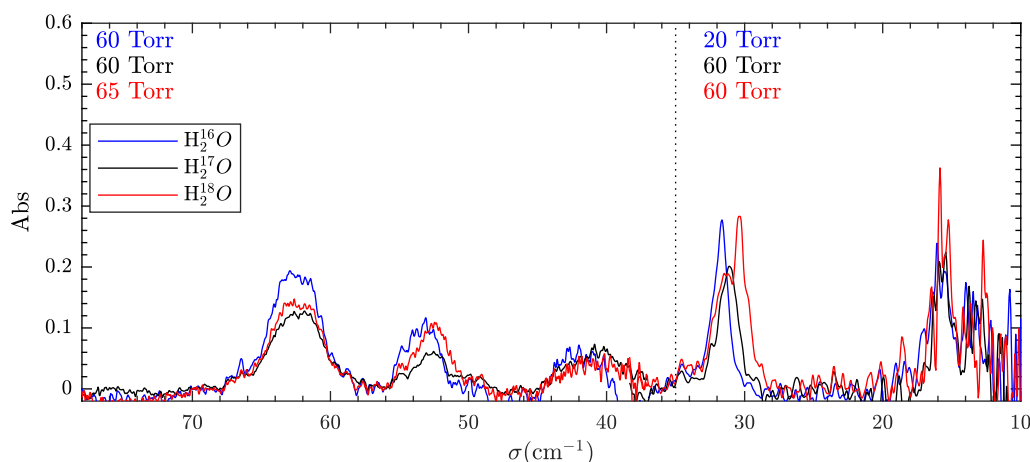


Fig. III.26 Comparaison des spectres de H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O en matrice de krypton à 20 K.

sur COSPINU provient majoritairement du fait que sur le dispositif Matrice de MONARIS, il y a une plus grande longueur de tube de dépôt à parcourir après le débitmètre avant d'atteindre le porte-échantillon. Ainsi sur cette partie non saturée en isotope rare, des échanges avec les molécules de H_2^{16}O adsorbées sur les parois réduisent l'enrichissement isotopique. Les spectres sont corrigés de la contamination de H_2^{16}O par soustraction du spectre de H_2^{16}O pondéré pour reproduire l'intensité de la transitions *para* fondamentale. On représente les spectres purs des trois isotopes en matrice d'argon dans la figure III.24b.

Si on se concentre sur les transitions fondamentales *para* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et celles associées au RTC (Fig. III.25), on constate un décalage de l'ordre de 1 cm^{-1} entre H_2^{16}O et H_2^{18}O en bon accord avec les décalages observés par J. P. P. Perchard [307]. Ce décalage est forcément moins apparent pour les transitions plus larges associées au RTC mais est révélé par l'ajustement des raies effectué dans la section suivante. On notera que ce décalage pour la transition fondamentale *para* est trois fois plus grand que celui prédits en phase gazeuse à partir des constantes rotationnelles déduites de la configuration d'équilibre de la molécule (voir table I.4). Les décalages isotopiques en matrice de krypton sont équivalents à ceux observés en matrice d'argon, comme on peut le voir sur la figure III.26.

III.5.5 Mesure des fréquences des transitions

Pour déterminer la fréquence centrale des raies observées, et en particulier des raies qui se recouvrent, nous avons procédé à des ajustements sur les profils de raie. En toute rigueur, un profil de Voigt est conseillé pour décrire les profils de raie en spectroscopie infrarouge. Néanmoins ce profil, correspondant à la convolution d'un profil gaussien par un profil lorentzien, est difficile à ajuster compte tenu de la largeur, de l'asymétrie et du recouvrement des raies observées. Ici, nous avons utilisé soit des profils gaussiens, généralement pour les transitions larges et qui se recouvrent fortement, soit des profils lorentziens. Le choix est basé sur la qualité de l'ajustement obtenu et nous avons vérifié qu'il y a peu de différence sur la fréquence déterminée d'un profil d'ajustement à l'autre.

Afin d'obtenir les résultats les plus précis, les ajustements ont été réalisés sur les transitions

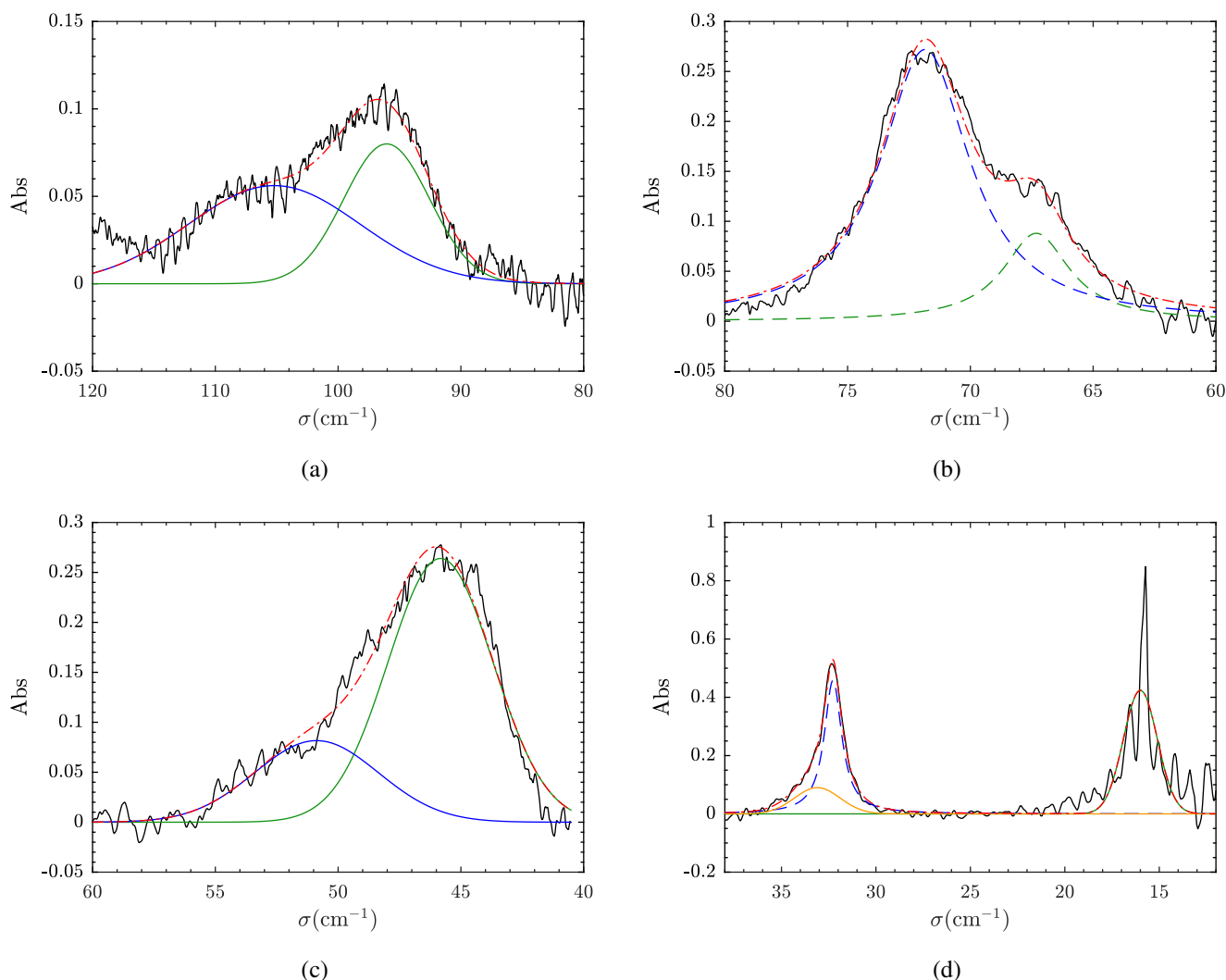


Fig. III.27 Ajustement gaussien (trait plein) et lorentzien (trait tireté) des transitions de H_2^{16}O en matrice d'argon dans le FIR pour (a) $1_{11} \rightarrow 2_{20}$ et $1_{10} \rightarrow 2_{21}$ en début de conversion à 20 K, (b) $1_{01} \rightarrow 1_{01,1}$ et $0_{00} \rightarrow 0_{00,1}$ en début de conversion à 4 K, (c) $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ en début de conversion à 4 K, (d) $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ à l'équilibre à 20 K. Les ajustements en vert correspondent à des transitions *ortho*, ceux en bleu à des transitions *para* et celui en orange n'est pas attribué. L'enveloppe des ajustements est représentée par la courbe rouge en tiret-point.

les plus fines et les plus visibles individuellement lorsqu'elles se recouvrent et pour des spectres non saturés et ayant le meilleur rapport signal-sur-bruit possible. Ainsi pour les transitions fondamentales, nous nous sommes placés à 4 K en début de conversion afin d'observer les transitions *ortho*, sauf pour les transitions en dessous de 40 cm^{-1} où l'ajustement est réalisé à l'équilibre thermodynamique à 20 K pour éviter la saturation. Pour les raies chaudes, nous avons choisi les spectres en début de conversion à 20 K pour lesquels on distingue le mieux les deux structures déduites de la conversion. Les ajustements typiques obtenus sur ces spectres en matrice d'argon sont donnés dans la figure III.27 et les fréquences mesurées pour chaque transition dans la table III.3.

TABLE III.3 – Fréquences des transitions rotationnelles de l'eau en matrices de gaz rare.

	Ar			Kr		
	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O
1 ₀₁ → 1 ₁₀	16.0±0.2 (2.1)	15.4±0.3	15.1±0.3	15.7±0.3 (2.1)	15.4±0.5	15.3±0.5
0 ₀₀ → 1 ₁₁	32.3±0.1 (1.8) ^a	31.6±0.1 ^a	31.1±0.1 ^a	31.7±0.1 (1)	30.8±0.2	30.3±0.2
Att _c - 0	33.6±0.5 (2.8)			33.5±0.5 (3.3)		
1 ₀₁ → 2 ₁₂	46.0±0.3 (5.3)	44.8±0.9	42.6±0.5	40.5±0.3 (1.5)	39.3±0.3	38.4±0.3
Att _c - 1	51±1 (8.5)			41.9±0.2 (3.3)		
0 ₀₀ → 0 _{00,1}	67.3±0.2 (4.2) ^a	66.5±0.5 ^a	65.6±0.5 ^a	53.5±0.2 (2.5)	52.6±0.3	52.3±0.2
1 ₀₁ → 1 _{01,1}	71.4±0.2 (4.6) ^a	70.1±0.7 ^a	70.0±0.4 ^a	62.5±0.1 (3.5)	62.1±0.5	62.0±0.5
Att _o - 0				87±1 (6.8)		
1 ₁₀ → 2 ₂₁	96.2±0.5 (8.3)	94.6±0.8	93.3±0.7			
Att _p - 1				99±1 ^b		
Att _o - 1				101±1 ^b		
1 ₁₁ → 2 ₂₀	105±1 (16.5)	104±3	102±3			
Att _p - 2				113±1 (5.8)		
Att _p - 0	124.6±0.5 ^b					

Notes. Les fréquences sont exprimées en cm⁻¹ et la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) est donnée entre parenthèses. (a) Ajustement lorentzien. (b) Fréquence relevée à partir de la conversion de spin nucléaire à 20 K sans ajustement.

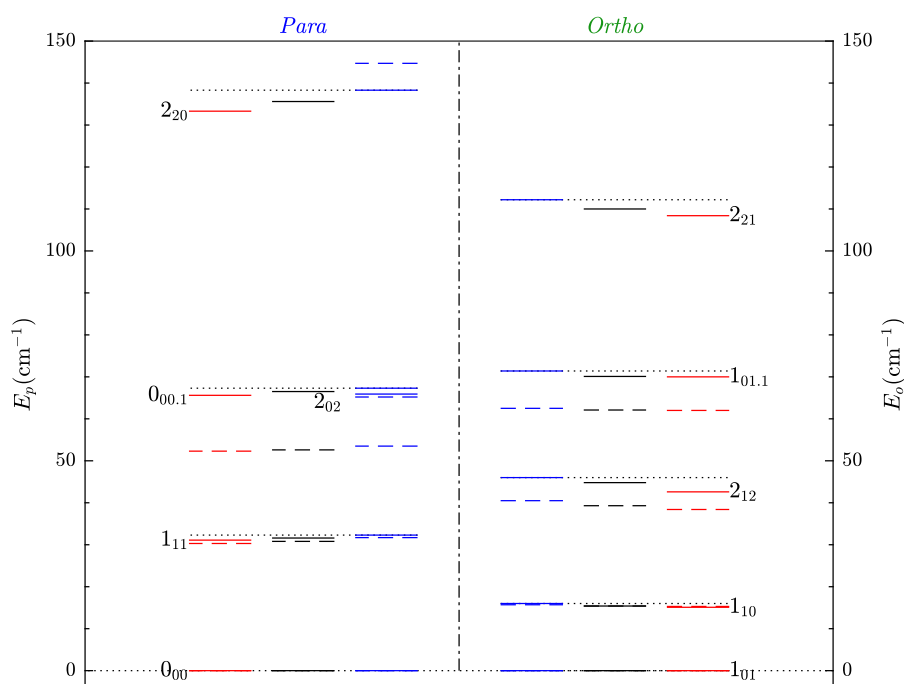


Fig. III.28 Structure rotationnelle des isomères de spin nucléaire de l'eau en matrice de gaz rare pour H₂¹⁶O (bleu), H₂¹⁷O (noir) et H₂¹⁸O (rouge). Les états en matrice d'argon sont données en trait plein et ceux en matrice de krypton sont donnés en trait tireté.

On notera que les transitions $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ nécessitent deux composantes pour obtenir un ajustement correct. On notera $Att_c - 0$ et $Att_c - 1$ ces deux composantes supplémentaires.

Ces mesures sont réalisées pour les trois isotopes dans les deux matrices de gaz rare. Dans le cas des isotopes, les ajustements sont réalisés après correction de la contamination des spectres par $H_2^{16}O$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la table III.3. Le recouvrement des raies de $H_2^{16}O$ et des isotopes rares empêche une mesure précise des doubles composantes $Att_c - 0$ et $Att_c - 1$. Les raies de faible intensité comme les raies chaudes en matrice de krypton sont également difficilement ajustables. On prendra dans ce cas la position du maximum d'intensité sur les spectres de différences.

Grâce à la mesure des fréquences des transitions, il est possible de déterminer la position des états rotationnels pour chaque isomère de spin nucléaire. On notera que la position de l'état rotationnel *para* 2_{11} n'a pas été rapportée car la seule transition permettant de l'estimer a pour niveau de départ l'état 2_{02} et n'est donc pas ou très peu visible en matrice à 20 K. La figure III.28 permet de se rendre compte du décalage entre les états rotationnels associés au RTC entre les deux matrices de gaz rare. L'énergie de ces niveaux en matrice d'argon est proche de l'estimation de l'énergie du premier état stationnaire de translation (63.7 cm^{-1}) [315]. Le fait que les niveaux associés au RTC n'aient pas la même énergie par rapport au niveau rotationnel fondamental de chaque isotope et que le décalage par changement de matrice est plus important pour l'isomère *para* semble indiquer que la force du couplage est différente entre les deux isomères.

III.6 Écart en énergie entre les isomères de spin nucléaire *ortho* et *para*

La mesure des fréquences des transitions dans l'infrarouge lointain permet de déterminer la structure rotationnelle de chaque isomère de spin nucléaire jusqu'aux premiers niveaux ayant un moment de rotation $J = 2$ et la position des états rotationnels couplés à la translation dans ce diagramme. Afin d'avoir une description complète il reste à positionner les états rotationnels de l'isomère *ortho* par rapport à ceux de l'isomère *para*.

Comme les règles de sélection interdisent les transitions entre les isomères de spin nucléaire, cette information n'est pas accessible directement par spectroscopie infrarouge. En revanche, par diffusion inélastique de neutrons (INS⁽¹⁵⁾) des transitions entre isomères de spin nucléaire sont observables. Une énergie pour l'état *ortho* 1_{01} par rapport à l'état *para* 0_{00} proche de 23 cm^{-1} a ainsi été obtenue pour $H_2^{16}O$ en matrices d'argon et de krypton [222]. Langel et col. [228] ont aussi estimé par INS l'écart entre les états fondamentaux des deux isomères de $H_2^{16}O$ en matrice d'argon entre 22.8 cm^{-1} et 23 cm^{-1} . Trois autres transitions entre les isomères de spin ont été obtenues pour $1_{01} \rightarrow 1_{11}$ à 13.5 cm^{-1} , $0_{00} \rightarrow 1_{10}$ à 39.6 cm^{-1} et $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ à 43.0 cm^{-1} , ce qui, compte tenu de la structure rotationnelle que l'on vient de déterminer, donne un écart entre les états 0_{00} et 1_{01} compris entre 18.8 cm^{-1} et 23.6 cm^{-1} .

III.6.1 Constantes rotationnelles effectives

En utilisant les fréquences des transitions dans l'infrarouge lointain, il est néanmoins possible d'estimer indirectement l'écart entre les deux isomères en déterminant des constantes rotationnelles effectives. Ces constantes doivent permettre de décrire la rotation via l'hamiltonien de

(15). *Inelastic Neutron Scattering*

TABLE III.4 – Constantes rotationnelles effectives en matrices de gaz rare et énergie de l'état fondamental *ortho*.

	Ar			Kr		
	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O
A_{eff}	24.2±0.2	23.5±0.2	23.1±0.2	23.7±0.2	23.1±0.3	22.8±0.3
B_{eff}	14.58					
C_{eff}	8.2±0.2	8.1±0.2	8.0±0.2	8±0.2	7.7±0.3	7.5±0.3
E_{101}	22.8±0.2	22.7±0.2	22.6±0.2	22.6±0.2	22.3±0.3	22.1±0.3

Notes. Les énergies sont données en cm⁻¹.

rotation d'ordre 0 décrit au chapitre I. On peut estimer ces constantes en considérant l'expression littérale des valeurs propres de l'hamiltonien de rotation :

$$\begin{aligned}
 E_{000} &= 0 \\
 E_{101} &= B_{eff} + C_{eff} \\
 E_{111} &= A_{eff} + C_{eff} \\
 E_{110} &= A_{eff} + B_{eff}
 \end{aligned} \tag{III.2}$$

De plus, on suppose que la constante rotationnelle B ne change pas en matrice [329, 307], comme c'est le cas entre les différents isotopes et pour les différents modes de vibration, puisqu'elle représente la rotation autour de l'axe de symétrie et est donc peu perturbée par l'environnement. Ainsi en considérant les transitions $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ et $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ et la valeur de B issue de la configuration d'équilibre théorique (table I.2), la résolution du système ci-dessous donne accès aux constantes rotationnelles effectives de l'eau en matrice de gaz rare :

$$\begin{cases}
 \sigma_{101 \rightarrow 110} &= A_{eff} - C_{eff} \\
 \sigma_{000 \rightarrow 111} &= A_{eff} + C_{eff} \\
 B_{eff} &= 14.58 \text{ cm}^{-1}
 \end{cases} \tag{III.3}$$

La table III.4 donne les constantes rotationnelles effectives estimées pour les trois isotopes en matrices d'argon et de krypton et l'énergie du niveau 1_{01} correspondante. Avec cette méthode, on observe un décalage d'environ 1 cm⁻¹ par rapport à la valeur obtenue en phase gazeuse par spectroscopie [161], avec un très léger écart d'un isotope ou d'une matrice à l'autre, en bon accord avec les mesures par diffusion inélastique de neutrons [228]. Les constantes rotationnelles effectives reportées ici sont en bon accord avec celle obtenue par J. P. P. Perchard [307], à l'exception de l'hypothèse effectuée sur la constante rotationnelle B . En effet, une constante rotationnelle effective de 12.7 cm⁻¹ a été utilisée compte tenu du défaut d'inertie $\Delta = I_C - I_A - I_B$ [287] supposé constant par rapport à la phase gazeuse. En utilisant cette valeur de la constante B , on obtiendrait une énergie du niveau 1_{01} autour de 20.9 cm⁻¹.

III.6.2 Rapport d'intensité dans l'infrarouge moyen

Si la spectroscopie infrarouge ne permet pas d'avoir accès à l'écart en énergie entre les états *ortho* et *para* sans aucune hypothèse, une analyse des intensités relatives des raies peut apporter des informations. En effet, on a vu en section I.5.1.a que l'intensité des raies d'absorption était

proportionnelle à la fraction de population de l'état de départ, tant que l'état d'arrivée n'est pas peuplé. Si on considère les populations à l'équilibre de Maxwell-Boltzmann, le rapport d'intensité entre deux transitions dépend alors de la température rotationnelle et de l'écart en énergie entre les deux niveaux de départ. On rappelle ici l'expression obtenue en section I.5.3 :

$$\ln\left(\frac{I_{i \rightarrow j}}{I_{p \rightarrow q}}\right) = \ln\left(\frac{F_{ij}g_i}{F_{pq}g_p}\right) - \frac{\Delta E}{k_B T} \quad (\text{III.4})$$

En appliquant ce raisonnement pour les transitions $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ et $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans la bande de vibration ν_2 à 6 K en matrice d'argon, et en déterminant le rapport des forces de raies en suivant la conversion de spin nucléaire, Michaut et col. [264] ont estimé que l'énergie de l'état 1_{01} était de $(22.3 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$. La mesure du rapport des forces de raie à partir de la CSN est obtenue en considérant qu'à basse température, toutes les populations sont dans les états 0_{00} et 1_{01} et que l'on peut écrire :

$$I_o = \frac{F_o}{F_p} I_p + F_o \quad (\text{III.5})$$

où les grandeurs indicées o sont liées à la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ et celles indicées p à la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{11}$. Une autre mesure à 30 K entre les transitions $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ et $1_{11} \rightarrow 0_{00}$, en considérant les écarts entre les niveaux chauds et les niveaux fondamentaux de 16.1 cm^{-1} et 32.4 cm^{-1} [307], a donné une valeur de 22.6 cm^{-1} . Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus via les constantes rotationnelles effectives (table III.4) et par diffusion inélastique de neutrons [228].

Pour déterminer l'énergie du niveau 1_{01} pour les trois isotopes de l'eau dans les deux matrices de gaz rare, nous proposons d'étudier l'évolution du rapports d'intensités de transition sondant les niveaux 0_{00} et 1_{01} dans l'infrarouge moyen en fonction de la température. En calculant le logarithme de ce rapport en fonction de l'inverse de la température, la pente de la droite attendue est proportionnelle à l'écart en énergie entre les états de départ des deux transitions choisies. On notera qu'on a bien pris soin d'attendre la fin de la CSN et le retour à l'équilibre thermodynamique des populations. Cette méthode permet de s'affranchir de la mesure du rapport de force de raies qui peut manquer de précision notamment lorsque la conversion est rapide. Le choix de l'infrarouge moyen permet d'assurer que les intensités sont directement proportionnelles à la population des états de départ. Par ailleurs, on a vu que les raies sont plus facilement observables dans l'infrarouge moyen, avec des largeurs plus faibles permettant de mieux les séparer. Une attention particulière a été portée sur le choix des transitions utilisées. Pour sonder l'état *para* 0_{00} seule une transition dans chaque bande de vibration est disponible. Pour l'état *ortho* on dispose de deux transitions par bande. Compte tenu des faibles valeurs des forces de raies dans la bande de vibration ν_1 (table I.19), les transitions de cette bande n'ont pas été considérées. La figure III.29 donne les spectres de l'eau en matrice d'argon dans les bandes de vibration ν_2 et ν_3 pour différentes températures. On voit ainsi que la transition *ortho* possédant le meilleur rapport signal-sur-bruit et la mieux isolée est la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 . Pour la transition *para*, la raie correspondant à $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ dans la bande de vibration ν_2 est asymétrique avec des ailes assez larges qui sont notamment perturbées par la présence de la transition $1_{01} \rightarrow 2_{12}$. On a ainsi considéré la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans bande de vibration ν_3 qui présente l'avantage d'être parfaitement isolée, avec un profil symétrique et un bon rapport signal-sur-bruit.

Nous avons également inclus dans cette étude, les transitions chaudes de la bande de vibration ν_2 $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ et $1_{11} \rightarrow 0_{00}$. En effet, la précision de cette méthode repose principalement sur l'incertitude sur la température réelle des molécules d'eau dans la matrice de gaz rare. Ainsi,

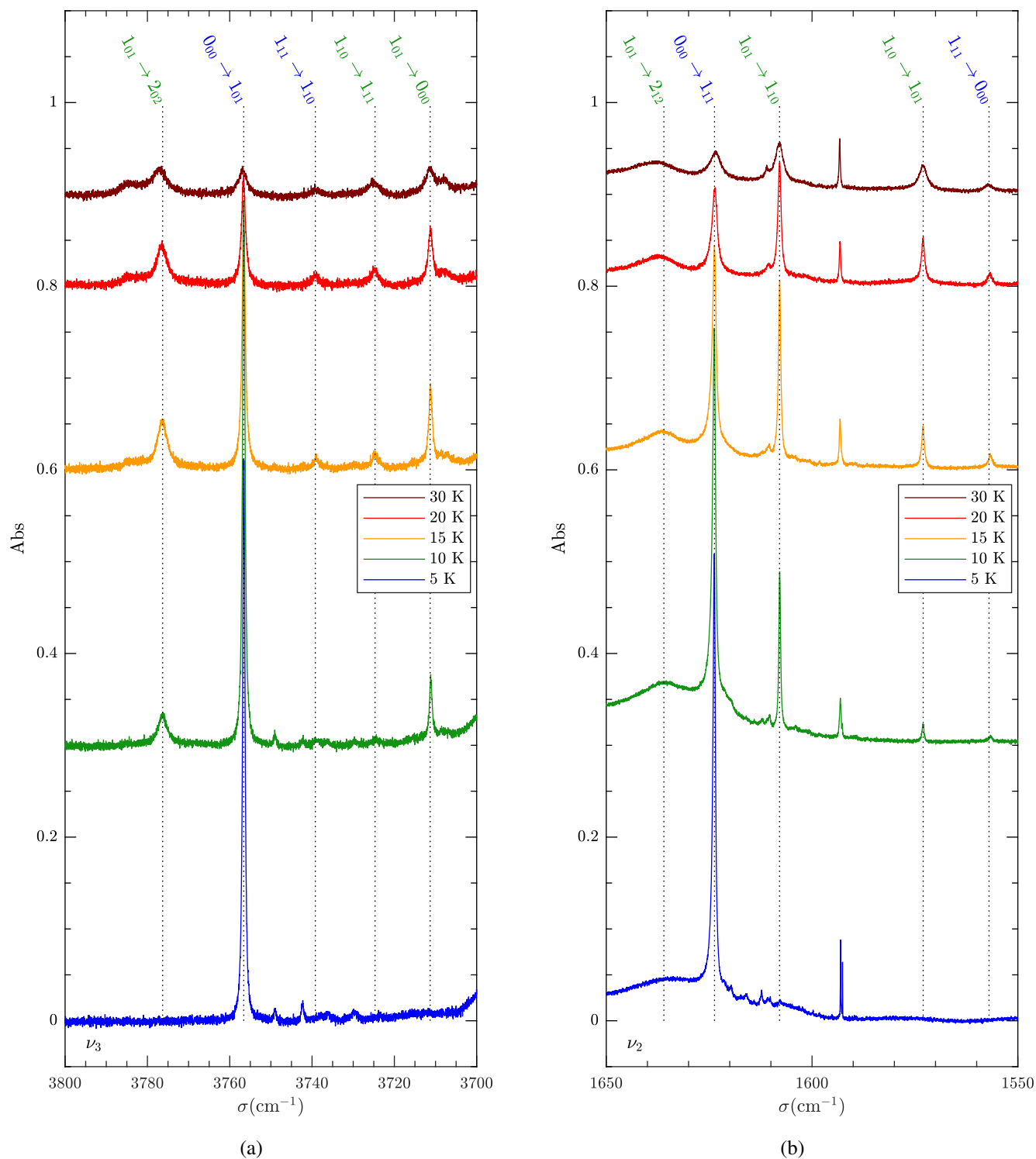


Fig. III.29 Spectres de H_2^{16}O en matrice d'argon à l'équilibre thermodynamique à différentes températures dans les bandes de vibration (a) ν_3 (b) et la ν_2 . Les spectres sont décalés verticalement par souci de clarté.

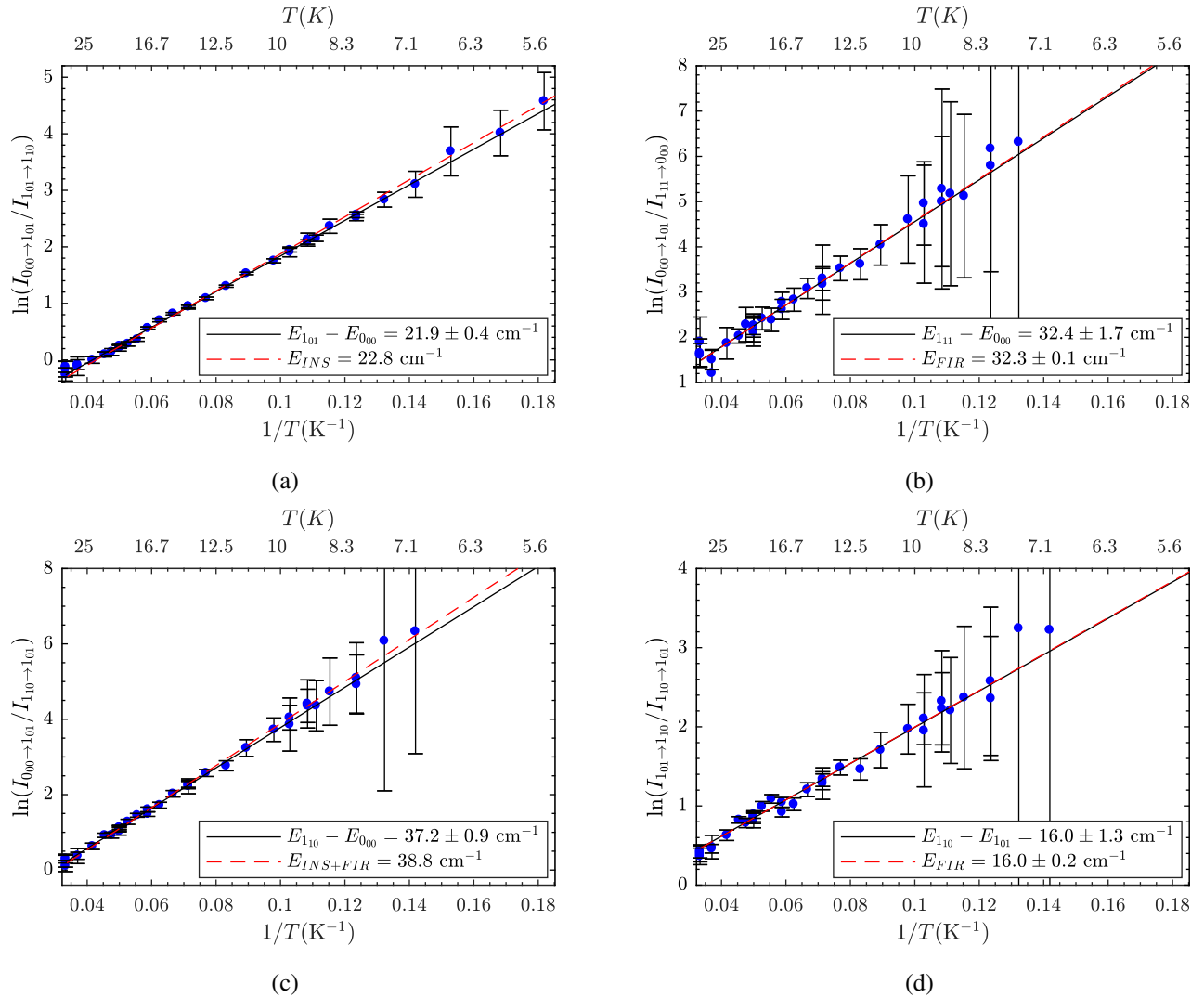


Fig. III.30 Évolution du rapport d'intensité des raies de H_2^{16}O en matrice d'argon en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique pour les transitions (a) $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans bande de vibration ν_3 et $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 , (b) $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans bande de vibration ν_3 et $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ dans la bande de vibration ν_2 , (c) $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans bande de vibration ν_3 et $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_2 , (d) $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 et $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_2 .

en réalisant les combinaisons adéquates des transitions, il est possible d'estimer l'écart en énergie entre des niveaux connus par spectroscopie dans l'infrarouge lointain, comme $E_{1_{10}} - E_{1_{01}}$ et $E_{1_{11}} - E_{0_{00}}$. La comparaison entre les valeurs obtenues dans le MIR et celles déterminées par spectroscopie dans l'infrarouge lointain jouera alors le rôle de thermomètre afin de vérifier la température de la matrice.

La mesure des intensités absolues est fortement dépendante du choix des lignes de base et des bornes d'intégration. Les bornes d'intégration sont choisies de manière à prendre en compte l'élargissement des raies avec la température. A priori, une ligne de base linéaire à été adoptée,

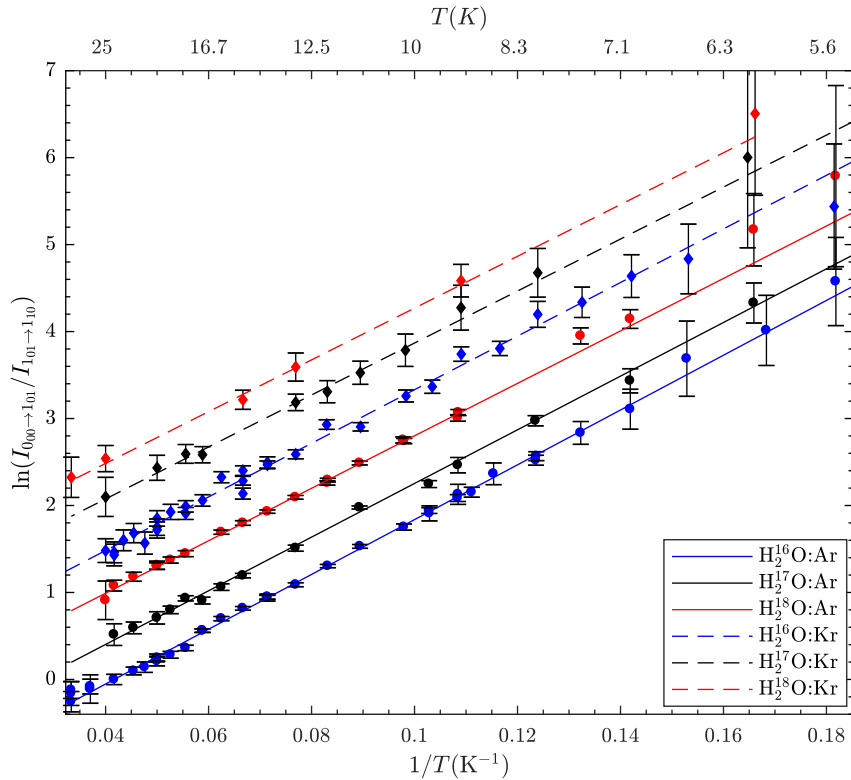


Fig. III.31 Évolution du rapport d'intensités des transitions fondamentales $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans bande de vibration ν_3 et $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 des trois isotopes de l'eau en matrices d'argon et de krypton. Les pentes des droites sont données dans la table III.5. Les résultats sont décalés verticalement par soucis de clarté.

notamment pour la transition *para* dans bande de vibration ν_3 . Néanmoins, afin de gérer les oscillations liées aux franges d'interférences traduisant l'épaisseur de l'échantillon, un ajustement local par un polynôme d'ordre deux a pu être effectué. Une attention particulière a été portée à la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ qui présente une raie du dimère d'eau à proximité. Les incertitudes de mesure du rapport d'intensité prennent en compte le bruit du spectre de manière analogue à ce qui a été fait au chapitre II (eq. II.3), ainsi que les incertitudes liées au choix de la ligne de base et des bornes d'intégration. Nous avons vérifié que pour deux spectres différents en fin de conversion les variations sur les intensités mesurées sont dans la plage d'incertitude obtenue.

Les résultats pour les rapports d'intensité entre les quatre transitions de H_2^{16}O en matrice d'argon sont représentés dans la figure III.30. Pour les écarts en énergie avec les états excités, déterminés en comparant les intensités de la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans bande de vibration ν_3 et celle de $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ dans la bande de vibration ν_2 d'un côté et les transitions $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ et $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_2 de l'autre, on obtient un bon accord avec les observations dans l'infrarouge lointain ($(32.4 \pm 1.7) \text{ cm}^{-1}$ et $(16.0 \pm 1.3) \text{ cm}^{-1}$ dans le MIR contre $(32.3 \pm 0.1) \text{ cm}^{-1}$ et $(16.0 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$ dans le FIR). L'adéquation entre les résultats du MIR et du FIR pour ces transitions semble indiquer que la température de la matrice correspond bien à la mesure effectuée à l'extrémité du porte-échantillon. En revanche, l'énergie du niveau 1_{01} ($(21.9 \pm 0.4) \text{ cm}^{-1}$) est environ 1 cm^{-1} plus basse que celle trouvée par diffusion inélastique de neutrons (22.8 cm^{-1}) [228].

TABLE III.5 – Énergies des états *ortho* fondamentaux 1_{01} pour les trois isotopes de l'eau en matrices de gaz d'argon et de krypton

	Ar			Kr		
	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O
$E_{1_{01}}$	21.9±0.4	21.4±1.0	21.0±0.4	21.4±1.1	20.8±1.2	20.7±1.6

Notes. Les énergies sont données en cm^{-1} .

On retrouve le même décalage avec l'énergie du niveau 1_{10} ($(37.2 \pm 0.9) \text{ cm}^{-1}$ contre 38.8 cm^{-1}) dont la valeur supposée est obtenue à partir de l'énergie du niveau 1_{01} mesurée par INS et de la fréquence de la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans le FIR. Pour faire coïncider ces deux dernières énergies avec celles obtenues par INS et spectroscopie dans le FIR, il faut augmenter artificiellement la température de la matrice de 0.3 K, conduisant à un écart de 1.6 cm^{-1} sur l'énergie du niveau *para* 1_{11} par rapport à la valeur du FIR. Ainsi la valeur obtenue pour l'énergie de l'état rotationnel fondamental *ortho* 1_{01} est environ 1 cm^{-1} plus basse que celle mesurée par diffusion inélastique de neutrons [228], et est en accord, compte tenu des incertitudes, avec la valeur mesurée avec cette méthode pour une seule température [264].

On détermine l'énergie du niveau 1_{01} par cette méthode pour les trois isotopes de l'eau en matrices d'argon et de krypton et on représente les résultats dans la figure III.31. Les énergies obtenues sont listées dans la table III.5. La comparaison avec les raies chaudes pour les échantillons avec des isotopes rares est rendue difficile par la largeur des raies chaudes qui se recouvrent avec celles de H₂¹⁶O et par leur faible intensité en matrice de krypton accompagné par une augmentation du bruit à cause de la diffusion de l'échantillon. Ces effets se traduisent aussi sur la mesure de l'énergie du niveau 1_{01} dont l'incertitude augmente. Pour chaque matrice et isotope, on obtient bien une évolution linéaire du rapport des intensités des transitions $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans bande de vibration ν_3 et $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 en fonction de la température. On retrouve le comportement isotopique observé jusqu'ici avec un abaissement des énergies des états rotationnels lorsque la masse de l'isotope augmente. De même, en matrice de krypton les énergies des niveaux rotationnels sont plus faibles que celles obtenues en matrice d'argon. En utilisant l'expression des énergies des états rotationnelles (eq. III.2) et les constantes rotationnelles effectives de la table III.4, on peut déterminer la valeur de la constante rotationnelle effective B . En matrice d'argon pour les trois isotopes, on trouve en moyenne $B_{eff} = (13.4 \pm 0.4) \text{ cm}^{-1}$ en matrice d'argon et $B_{eff} = (13.2 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$ en matrice de krypton. Cette valeur est environ 1 cm^{-1} faible que celle de la phase gazeuse [161], mais 0.7 cm^{-1} plus élevée que celle déterminée à partir du défaut d'inertie supposé constant depuis la phase gazeuse [307].

Grâce aux fréquences des transitions mesurées dans l'infrarouge lointain et l'écart en énergie entre les isomères *ortho* et *para* obtenu par l'étude des rapports d'intensités des transitions dans l'infrarouge moyen en fonction de la température, on peut construire le diagramme rotationnel de l'eau en matrice de gaz rare. Le diagramme rotationnel pour les trois isotopes en matrices d'argon et de krypton est comparé avec celui de la phase gazeuse dans la figure III.32. Les décalages différents d'un isomère de spin nucléaire à l'autre permettent notamment de rapprocher l'état *ortho* 2_{12} de l'état *para* 2_{02} en matrice de gaz rare. De plus, l'état *para* $0_{00,1}$ généré par le RTC possède également une énergie proche de l'état *ortho* 2_{12} en matrice d'argon, alors qu'en matrice de krypton on observe un décalage important entre ces deux niveaux. On notera toujours l'absence de l'état rotationnel *para* 2_{11} dans le diagramme rotationnel expérimental.

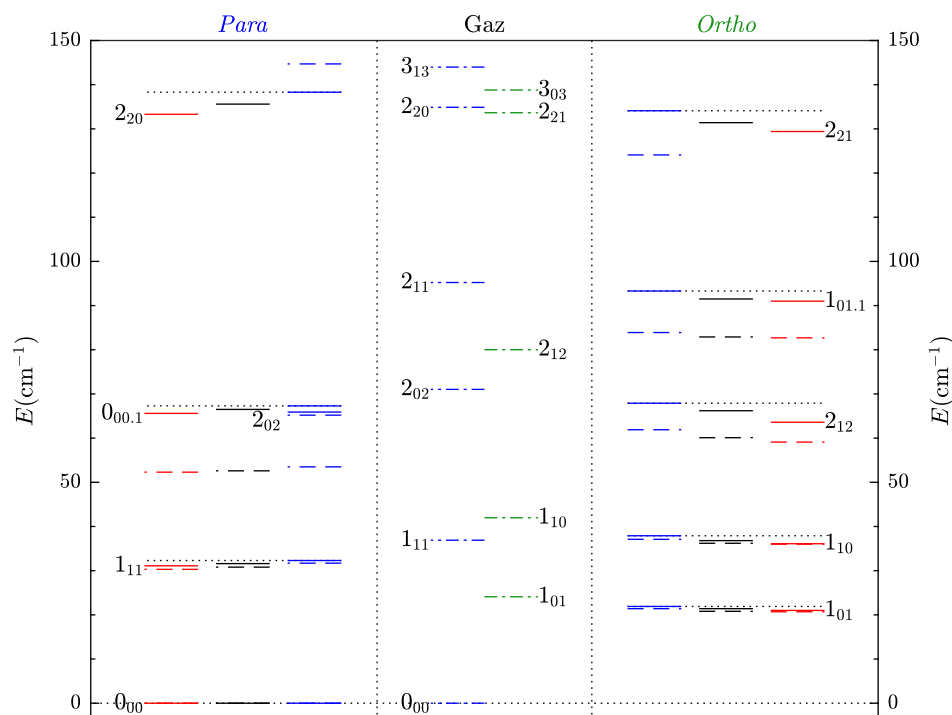


Fig. III.32 Diagramme rotationnel des isomères de spin nucléaire de l'eau en matrice de gaz rare pour H_2^{16}O (bleu), H_2^{17}O (noir) et H_2^{18}O (rouge). Les états en matrice d'argon sont donnés en trait plein et ceux en matrice de krypton sont donnés en trait tireté. La partie centrale correspond au diagramme de H_2^{16}O en phase gazeuse avec les états para en bleu et les états ortho en vert.

III.7 Modèle de couplage rotation-translation

Le développement du modèle de couplage rotation-translation initié par les travaux de Friedmann et col. [139, 140, 386, 141] a été motivé par l'attribution des décalages en fréquence des transitions en matrice de gaz rare par rapport à la phase gazeuse par Redington & Milligan [327, 328]. Dans ce modèle, le couplage avec la translation revient à considérer que la rotation de la molécule ne se fait plus autour du centre de masse de la molécule mais autour d'un centre dit d'interaction (CI). La position du centre d'interaction correspond au point pour lequel la dépendance angulaire moyenne de la molécule par les interactions intermoléculaires est minimale [139, 141, 142, 73]. Avec l'augmentation des moyens de calculs, ce modèle a été étendu aux rotateurs asymétriques dans un milieu confiné, comme l'eau en matrices de gaz rare, afin de déduire la structure rotationnelle des molécules perturbées par le RTC [73]. Des études récentes appliquent désormais ce modèle aux molécules d'eau confinées dans des molécules de fullerène ([23]; et références citées).

III.7.1 Description du modèle

Le modèle de couplage rotation-translation que nous avons utilisé est basé sur celui proposé par Ceponkus et col. [73] et a été développé en collaboration avec Pierre-Alexandre Turgeon, Yulia Kalugina et Clément Wespiser de l'Université de Sherbrooke. Dans ce modèle, l'hamiltonien

TABLE III.6 – Constantes rotationnelles de l'eau en phase gazeuse calculées à partir de la configuration d'équilibre dans le mode de vibration fondamental (eq. I.3 et I.4).

	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O
A	27.39	27.20	27.04
B	14.58	14.58	14.58
C	9.51	9.49	9.47

Notes. Les constantes sont données en cm⁻¹.

de rotation-translation est la somme de l'hamiltonien de rotation d'ordre 0 décrit au chapitre I (eq. I.9) et de l'énergie potentielle V_{HO} de trois oscillateurs harmoniques isotropes :

$$V_{HO} = \frac{1}{2}k_C(R_x'^2 + R_y'^2 + R_z'^2) \quad (\text{III.6})$$

où k_C est la constante de rappel de l'oscillateur harmonique et $R'_{x,y,z}$ les coordonnées cartésiennes du centre d'interaction par rapport au centre de la cage de gaz rare. Pour des raisons de symétrie, le centre d'interaction est situé sur l'axe principal b de la molécule [73] et peut donc être repéré dans le référentiel de la molécule par la distance d_{CI} par rapport au centre de masse. Comme au chapitre I, pour pouvoir diagonaliser l'hamiltonien, il faut se placer dans le repère lié au centre de masse de la molécule. Les coordonnées du centre d'interaction s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} R'_x &= R_x + d_{CI} \cos \phi \sin \theta \\ R'_y &= R_y - d_{CI} \sin \phi \cos \theta \\ R'_z &= R_z + d_{CI} \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

avec $R_{x,y,z}$ les coordonnées du centre de masse par rapport au centre de la cage de gaz rare et (θ, ϕ) deux des angles d'Euler définis dans la figure I.6. En effectuant le changement de coordonnées dans l'équation (III.6), on obtient la somme de l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique à trois dimensions associé à la position du centre de masse dépendant de k_C , d'un terme constant en $k_C d_{CI}^2$ et d'un terme de couplage entre la rotation et la translation lié au produit $k_C d_{CI}$. En ajoutant l'hamiltonien de rotation d'ordre 0 H'_0 , l'hamiltonien de rotation-translation s'écrit sous la forme d'une somme de trois termes [206] :

$$H_{RT} = T + H'_0 + V_{RT} \quad (\text{III.8})$$

avec T l'énergie cinétique de translation des oscillateurs harmoniques et V_{RT} le potentiel de couplage rotation-translation dépendant de k_C et d_{CI} . On notera que le terme constant associé à $k_C d_{CI}^2$ est écarté puisqu'il ne modifie pas l'énergie relative des états. Le calcul de l'hamiltonien de rotation est équivalent à celui détaillé au chapitre I en prenant les constantes rotationnelles A , B et C déterminées à partir de la configuration d'équilibre et rappelées dans la table III.6 par commodité. La représentation II^l a été adoptée.

La diagonalisation de l'hamiltonien s'effectue dans la base couplée du rotateur symétrique et de l'oscillateur harmonique $|\Lambda, M_\Lambda, J, k, K_L, L\rangle$ définie par [206] :

$$|\Lambda, M_\Lambda, J, k, K_L, L\rangle = \sqrt{2\Lambda+1} \sum_{M_L} \sum_M \begin{pmatrix} L & J & \Lambda \\ M_L & M & M_\Lambda \end{pmatrix} |JkM\rangle |K_L L M_L\rangle \quad (\text{III.9})$$

où Λ est le nombre quantique associé au moment angulaire total et M_Λ le nombre quantique associé à la projection du moment angulaire total sur un axe du laboratoire, $|J, k, M\rangle$ est un vecteur propre de la base standard du rotateur symétrique défini en section I.2.1.c et $|K_L L M_L\rangle$ un vecteur propre de l'oscillateur harmonique quantique. Cette base de vecteur propre est définie par K_L qui peut être assimilé au nombre de quanta d'oscillation dans l'excitation radiale de l'oscillateur, L le nombre quantique associé au moment angulaire d'oscillation translationnelle et M_L sa projection avec $-L \leq M_L \leq L$ [246, 206]. Les états d'énergie de l'oscillateur quantique sont étiquetés par le nombre quantique principal $n = 2K_L + L$, correspondant au nombre total de quanta d'oscillation, tels que [206] :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2} \right) \quad (\text{III.10})$$

avec ω la fréquence d'oscillation proportionnelle à $\sqrt{k_C}$. On notera que la dégénérescence de l'état d'oscillation n est $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ [206]. Le moment angulaire total Λ peut prendre comme valeur $|L-J|$ jusqu'à $|L+J|$ par pas de 1 et $-\Lambda \leq M_\Lambda \leq \Lambda$. Le calcul de l'hamiltonien de rotation-translation est effectué par analogie avec la description obtenue pour HF dans les molécules de fullerène [206]. La diagonalisation est effectuée de manière numérique en considérant séparément les isomères *ortho* et *para*, et les fonctions d'onde sont exprimées dans la base $|JkM\rangle |K_L L M_L\rangle$. En général, on va étendre la notation $J_{K_a K_c}, n$ utilisée jusqu'ici pour étiqueter les états rotationnels en indiquant la valeur du moment angulaire L sous la forme $J_{K_a K_c}, n_L$. On s'affranchit de nouveau des projections M et M_L étant donné qu'il n'y a pas de mélange d'états en M et M_L . Le changement de base entre $|J, k\rangle$ et $J_{K_a K_c}$ est effectué à partir de la matrice de passage de l'équation (I.15).

La structure rotationnelle de l'eau décrite par ce modèle dépend donc des constantes rotationnelles et de deux paramètres liés à la translation dans la cage à savoir la distance entre le centre de masse et le centre d'interaction d_{CI} et la constante de rappel des oscillateurs harmoniques. On va ici explorer l'effet de ces deux paramètres sur la structure rotationnelle de l'eau.

III.7.2 Effet de la constante de rappel

On considère les variations des valeurs propres de l'hamiltonien de rotation-translation, calculées à partir des constantes rotationnelles théoriques de H_2^{16}O , pour différentes valeurs de k_C . Dans un premier temps, on se place dans le cas où il n'y a pas de couplage rotation-translation en prenant $d_{CI} = 0$ pm. Cette absence de couplage se manifeste dans la figure III.33 dans laquelle les états rotationnels sont invariants par variation de k_C . En revanche, en augmentant k_C on observe bien une augmentation de l'énergie des états liés à la translation en accord avec l'équation (III.10). L'absence de couplage se traduit également sur les fonctions d'onde rotationnelles qui sont équivalentes à celles obtenues en phase gazeuse.

Pour avoir un aperçu de l'influence de la constante de rappel sur les états rotationnels "purs", il faut permettre le couplage entre la rotation et la translation en prenant un centre de rotation différent du centre de masse. On adopte ici une distance au centre d'interaction proche de la valeur estimée pour H_2^{16}O en matrice de néon (~ 10 pm) compte tenu du fait que la distance au centre d'interaction est supposée être constante d'une matrice de gaz rare à une autre [73]. La figure III.34 indique que pour $d_{CI} = 10$ pm, on observe de très légères variations d'énergie des états $J = 1$. Pour l'isomère *ortho* ces variations sont plus prononcées pour les états en $J = 2$. Si pour l'isomère *para* l'état d'énergie excité par un quanta d'oscillation a un comportement similaire au cas sans couplage, pour l'isomère *ortho* on constate une levée de dégénérescence de $1_{01}, 1_1$ depuis un état dégénéré neuf fois sans couplage à trois groupes d'états dégénérés une fois

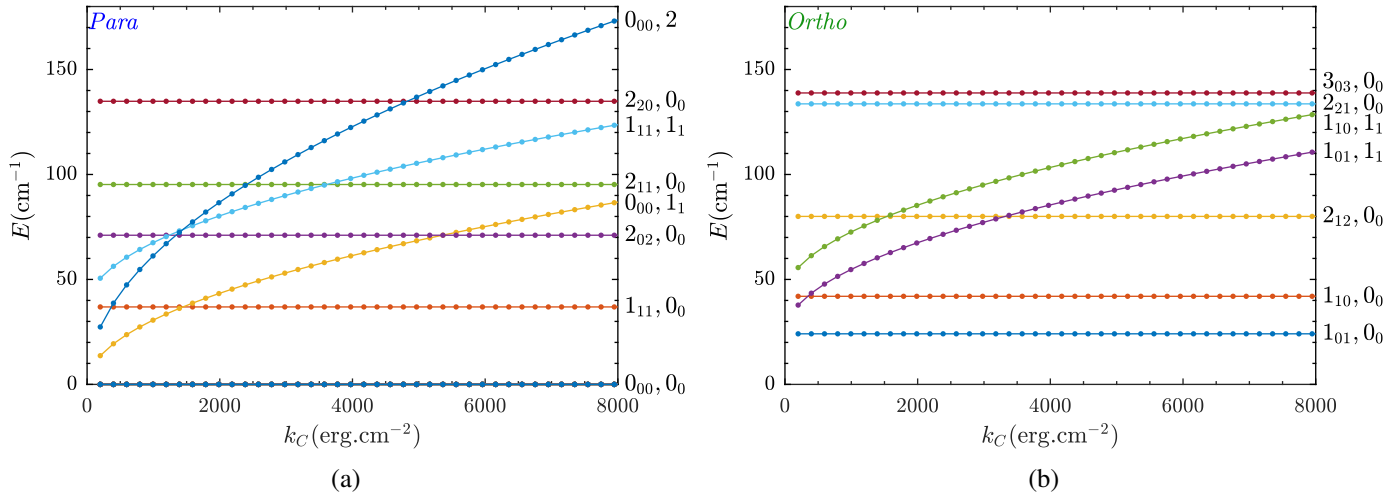


Fig. III.33 Évolution des valeurs propres (a) para et (b) ortho de l'hamiltonien de rotation-translation de H_2^{16}O en fonction de la constante de rappel k_C pour $d_{CI} = 0$ pm. L'état $0_{00,2}$ est dégénéré une fois en $0_{00,2_0}$ et cinq fois en $0_{00,2_2}$.

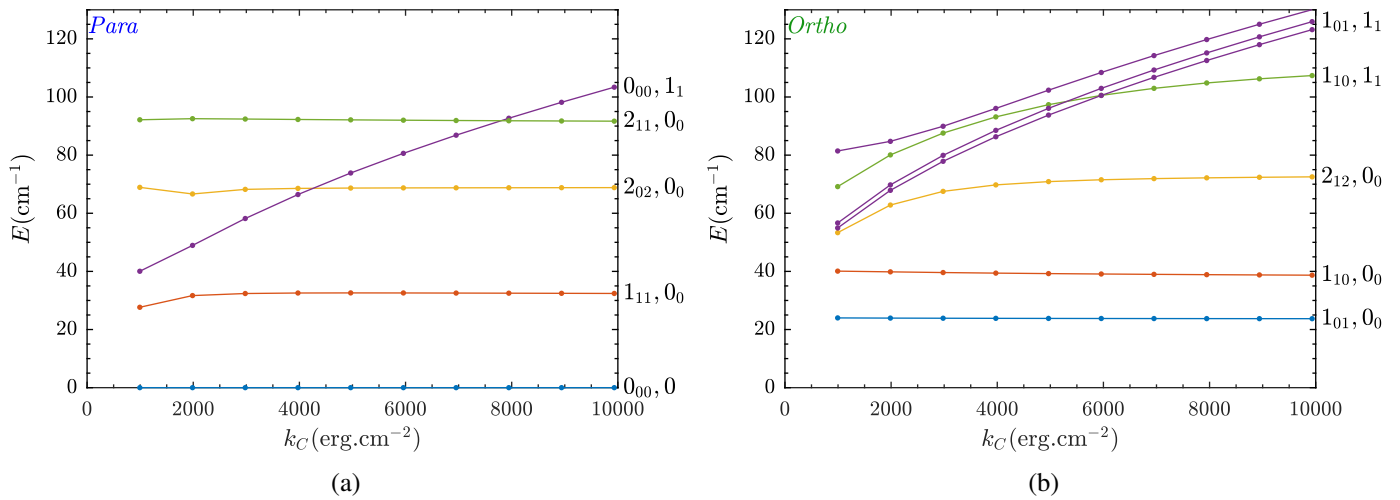


Fig. III.34 Évolution des valeurs propres (a) para et (b) ortho de l'hamiltonien de rotation-translation de H_2^{16}O en fonction de la constante de rappel k_C pour $d_{CI} = 10$ pm. Une levée de dégénérescence est obtenue pour l'état ortho $1_{01,1_1}$ avec une multiplicité 1, 3 et 5 par énergie croissante. Pour l'état $1_{10,1_1}$, seul le groupe de multiplicité 5 est représenté.

($\Lambda = 0$), trois fois ($\Lambda = 1$) et cinq fois ($\Lambda = 2$) par ordre d'énergie croissante. Ici la notation des états devient une grossière approximation car, à cause du couplage, les fonctions d'onde sont profondément perturbées et on assiste à un mélange d'état d'autant plus important que k_C est faible, c'est-à-dire que l'énergie des états liés à la translation est bas. Les attributions effectuées ici correspondent à la limite quand d_{CI} tend vers 0 pm. On donnera un aperçu du mélange des états dans la section III.7.4.

III.7.3 Effet de la distance au centre d'interaction

Les effets du couplage rotation-translation se font sentir lorsque d_{CI} est différent de zéro. On évalue les effets d'une augmentation de la distance entre le centre de masse et le centre d'interaction sur les valeurs propres de l'hamiltonien de rotation-translation dans la figure III.35, en prenant $k_C = 4000 \text{ erg cm}^{-2}$, valeur qui approche l'énergie estimée du premier mode d'oscillation en matrice d'argon (Fig. III.33) [315]. L'augmentation de d_{CI} abaisse les états d'énergie rotationnels "purs" en $J = 1$ avec un effet plus fort pour les états excités $1_{11}, 0_0$ et $1_{10}, 0_0$. Les états rotationnels en $J = 2$ sont fortement perturbés sans tendance particulière sur la direction de décalage. Pour l'état *para* $0_{00}, 1_1$ avec un quantum de translation, une distance plus grande entre le centre d'interaction et le centre de masse abaisse son énergie. Le comportement des états ayant un quantum de rotation et un quantum de translation est plus complexe. Pour ces états le moment angulaire totale Λ peut valoir 0, 1 ou 2 correspondant à trois groupes de $2\Lambda + 1$ états. Ainsi ces états ayant une dégénérescence de neuf pour $d_{CI} = 0 \text{ pm}$ se décomposent en trois groupes d'états dégénérés avec des dégénérescences de un, trois et cinq. Il n'y a pas de relation entre la position relative des états et leur dégénérescence.

À l'image de ce qui a été fait pour représenter l'influence de k_C sur les états rotationnels, l'attribution des états proposée ici est extrapolée à partir de $d_{CI} = 0 \text{ pm}$. Pour toute autre valeur, les états ne sont plus purs et ne peuvent donc être décrits uniquement par cette notation simplifiée. Nous verrons par la suite que pour les grandes valeurs de d_{CI} le terme dominant de la décomposition de la fonction d'onde ne correspond plus forcément à celui qu'il avait à $d_{CI} = 0 \text{ pm}$. Le suivi des états présentés ici est donc basé sur une évolution continue et monotone de l'énergie en fonction de d_{CI} en veillant à garder une multiplicité constante.

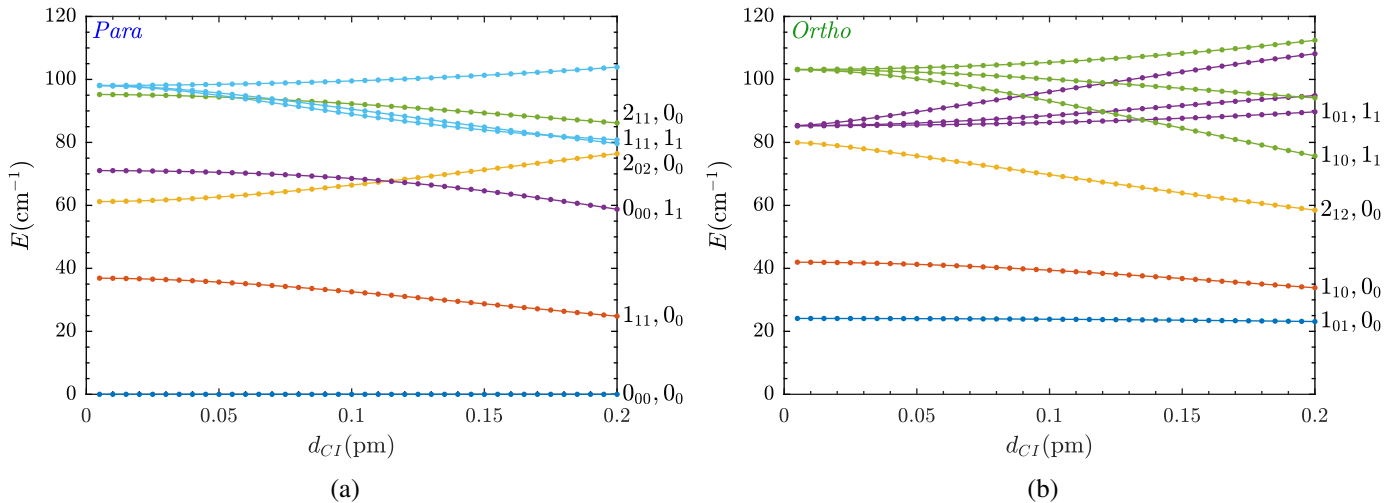


Fig. III.35 Évolution des valeurs propres (a) *para* et (b) *ortho* de l'hamiltonien de rotation-translation de H_2^{16}O en fonction de la distance au centre d'interaction d_{CI} pour $k_C = 4000 \text{ erg cm}^{-2}$. Les deux groupes d'états de plus basses énergies de $1_{11}, 1_1$ sont de dégénérescences 1 et 3 et l'état de plus haute énergie est de dégénérescence 5. L'ordre des dégénérescences des groupes d'états *ortho* est 1, 3 et 5 pour $1_{01}, 1_1$ et 5, 3 et 1 pour $1_{10}, 1_1$.

III.7.4 États propres de l'hamiltonien rotation-translation

Les perturbations de la structure rotationnelle induites par le couplage rotation-translation ne se limitent pas à des variations des énergies des états rotationnels et l'ajout d'états liés à la translation. En effet, la diagonalisation de l'hamiltonien de rotation-translation révèle que les fonctions d'onde des états propres ne correspondent pas aux fonctions d'onde du rotateur asymétrique d'un côté et de l'oscillateur harmonique de l'autre. On obtient ainsi un mélange d'états avec chaque état propre pouvant avoir des composantes rotationnelles de différents J mais également des composantes d'oscillation de translation.

Les figures III.36 et III.37 donnent la décomposition de quelques états en fonction de la distance au centre d'interaction dans la base $|JkM\rangle|K_LLM_L\rangle$. Les décompositions données sont la moyenne des décompositions de tous les états dégénérés. On voit bien que lorsque la distance au centre d'interaction augmente, les fonctions d'onde sont de plus en plus perturbées. Ainsi on constate que le premier état *para* correspondant à $0_{00},0_0$ pour $d_{CI} = 0$ pm acquiert un moment de rotation $J = 1$ ainsi qu'un moment d'oscillation de translation $n = 1$ (Fig. III.36a). De même, le premier état *ortho* $1_{01},0_0$ se mélange avec des états possédant des moments d'oscillation de translation non nuls (Fig. III.36b). On constate dans les figures III.36c et III.36d que le mélange des états est plus important pour les premiers états excités, avec l'état $1_{11},0_0$ dont la décomposition est fortement marquée par l'état $0_{00},1_1$ mais également par des états avec $J = 2$ et d'autres avec deux quanta d'oscillation de translation. Au niveau des états liés à la translation, l'état *para* $0_{00},1_1$ acquiert un caractère rotationnel en étant mélangé avec l'état $1_{11},0_0$ (Fig. III.37a). Pour les états *ortho* les trois groupes d'états dégénérés ont des comportements différents. L'état de multiplicité 1 possède une décomposition relativement stable en fonction de d_{CI} avec une fonction d'onde qui ne présente pas de mélange d'état visible, les termes comptant pour moins de 3% de la décomposition totale ne sont pas représentés (Fig. III.37b). Le groupe d'états de multiplicité 3 devient fortement mélangé avec des états rotationnels en $J = 1$ alors que celui de multiplicité 5 passe d'un état dominant correspondant à $1_{01},1_1$ à un état rotationnel en $J = 2$ pour $d_{CI} > 7$ pm (Fig. III.37c et III.37d). En augmentant le degré d'excitation rotationnel ou translationnel des états, on observe alors des mélanges de plus en plus prononcés avec des fonctions d'onde qui perdent rapidement leur caractère dominant à $d_{CI} = 0$ pm.

Les décompositions moyennes sur tous les états dégénérés font intervenir de manière homogène tous les états dégénérés en M et M_L sans variation avec la distance au centre d'interaction. Pour l'état $1_{01},1_1$ de multiplicité 5 (Fig. III.37d), même si on voit néanmoins que tous les états M et M_L n'ont pas le même poids, l'inhomogénéité reste inchangée lorsque d_{CI} augmente.

En ce qui concerne l'évolution des décompositions en fonction de k_C , on observe que les perturbations augmentent quand k_C diminue (Fig. III.38). En effet, dans la théorie des perturbations, la proportion α_{ij} de l'état $|j\rangle$ dans un état $|i\rangle$ est liée à la différence d'énergie $E_j - E_i$ pour les états non perturbés ($d_{CI} = 0$ pm) par [16] :

$$\alpha_{ij} = \frac{H_{ij}}{E_j - E_i} \quad (\text{III.11})$$

où H_{ij} est le coefficient de l'hamiltonien de rotation-translation couplant les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$. Cet effet se voit bien sur l'évolution de la décomposition de l'état $1_{11},0_0$ en fonction de k_C donnée dans la figure III.38 dont le mélange d'états est exacerbé en dessous de 1500 erg cm^{-2} . En effet, comme l'énergie du niveau $0_{00},1_1$, qui correspond à la perturbation maximale de $1_{11},0_0$ (Fig. III.36c), diminue fortement avec k_C à $d_{CI} = 0$ pm (Fig. III.33a), le coefficient α_{ij} entre ces deux états

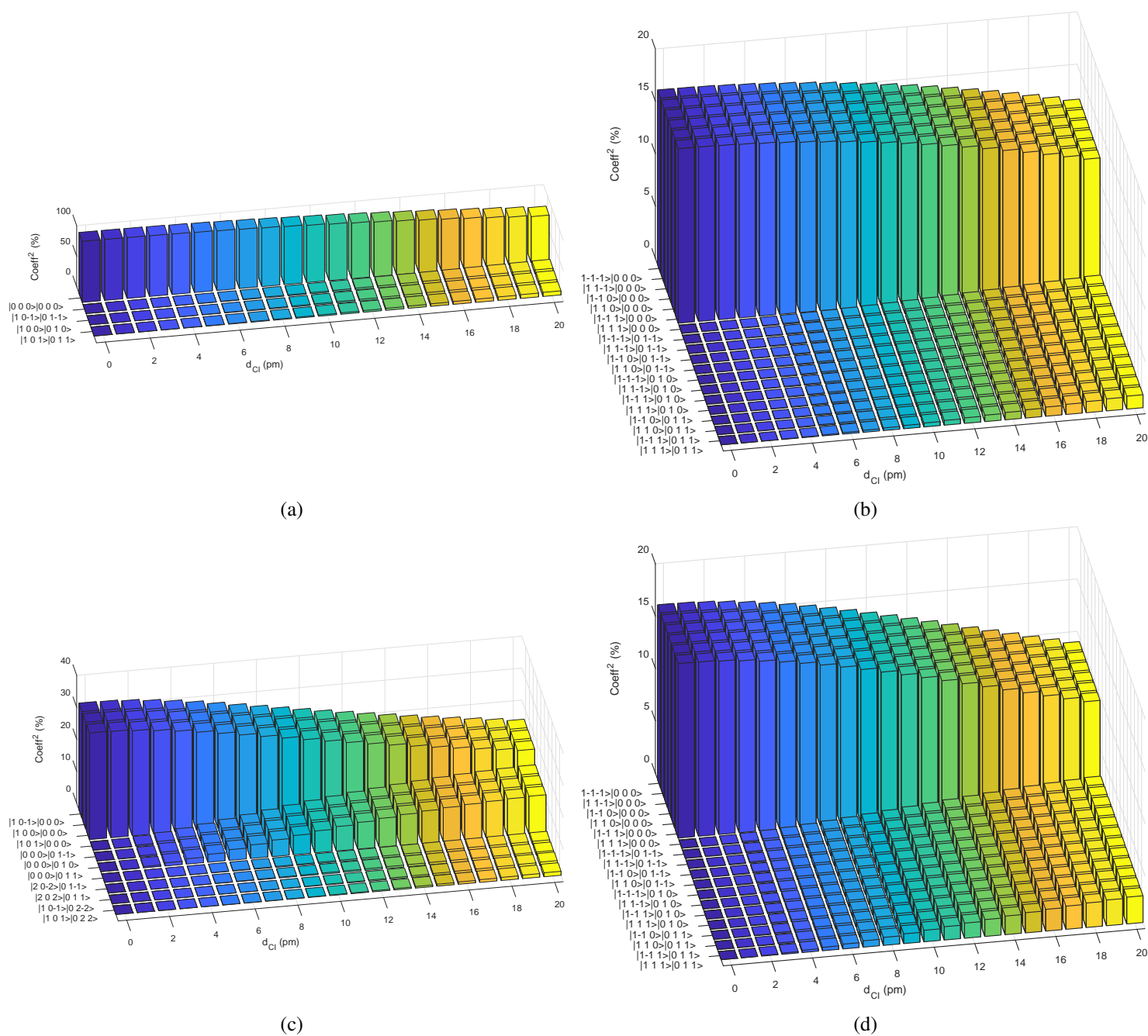
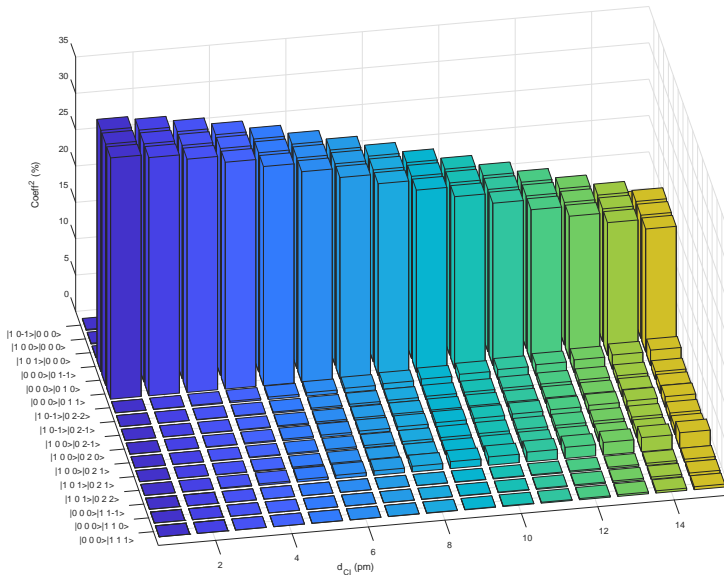
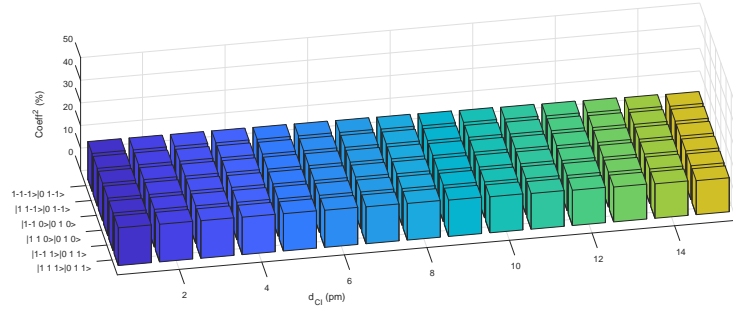


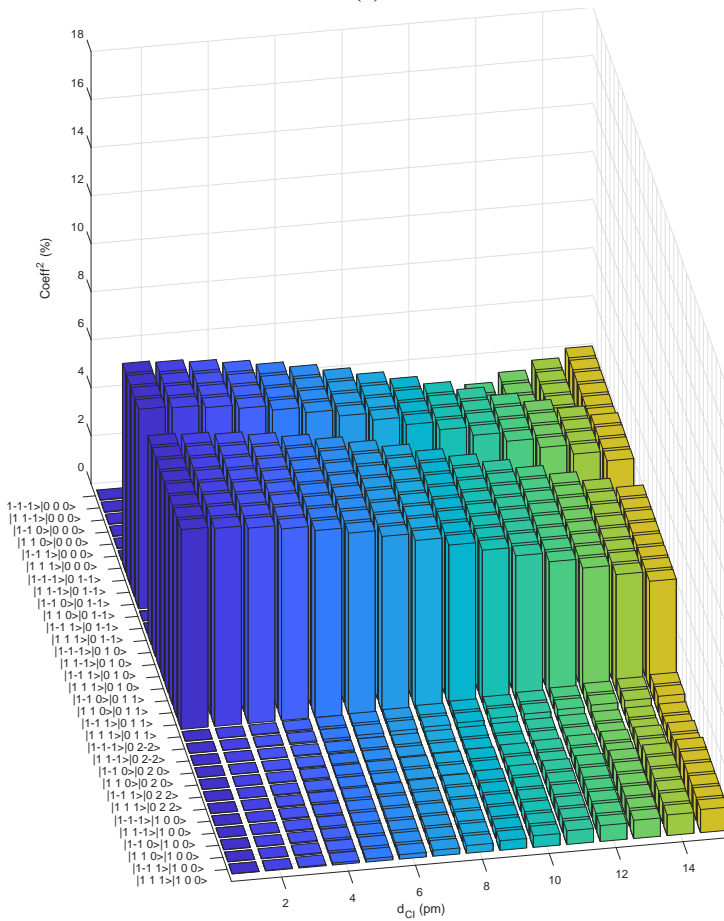
Fig. III.36 Décomposition moyenne sur tous les états dégénérés des états propres (a) $0_{00},0_0$, (b) $1_{01},0_0$, (c) $1_{11},0_0$ et (d) $1_{10},0_0$ de l'hamiltonien de rotation-translation de H_2^{16}O dans la base $|JkM\rangle|K_L M_L\rangle$ en fonction de la distance au centre d'interaction avec $k_C = 4000 \text{ erg cm}^{-2}$. Le poids de l'état représenté en ordonnée correspond au carré du coefficient de la décomposition du vecteur propre. Seuls les états participant à plus de 3 % de la décomposition sont représentés.



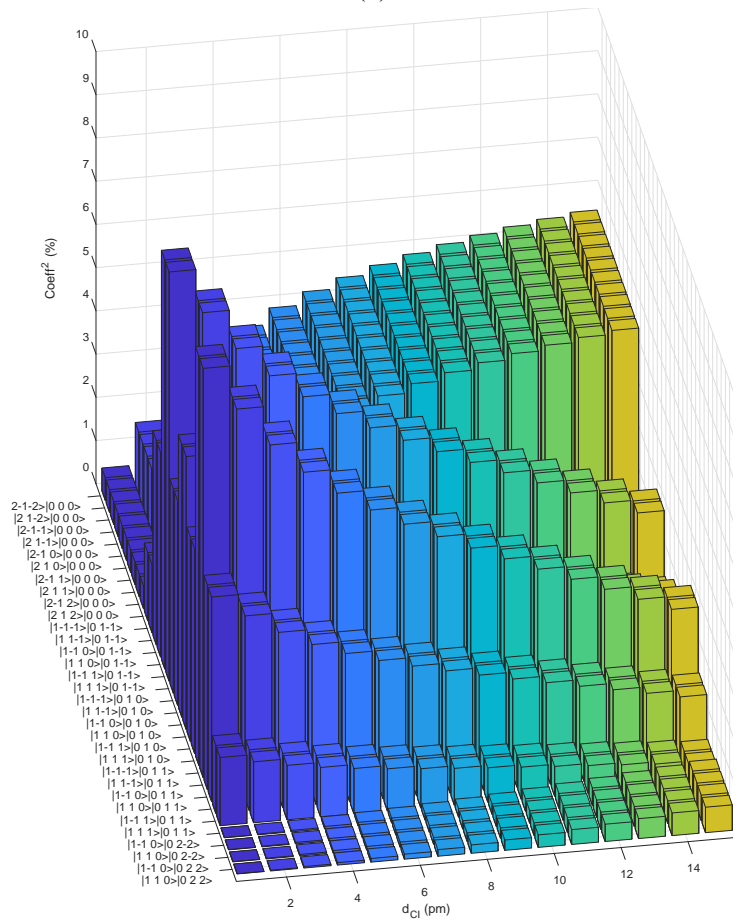
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. III.37 Décomposition moyenne sur tous les états dégénérés des états propres para (a) $0_{00,11}$ et ortho $1_{01,11}$ de multiplicité (b) 1 ($\Lambda = 0$), (c) 3 ($\Lambda = 1$) et (d) 5 ($\Lambda = 2$) de l'hamiltonien de rotation-translation de $H_2^{16}O$ dans la base $|JkM\rangle|K_LLM_L\rangle$ en fonction de d_{CI} avec $k_C = 4000 \text{ erg cm}^{-2}$. Le poids de l'état représenté en ordonnée correspond au carré du coefficient de la décomposition du vecteur propre. Seuls les états participant à plus de 3% de la décomposition sont représentés.

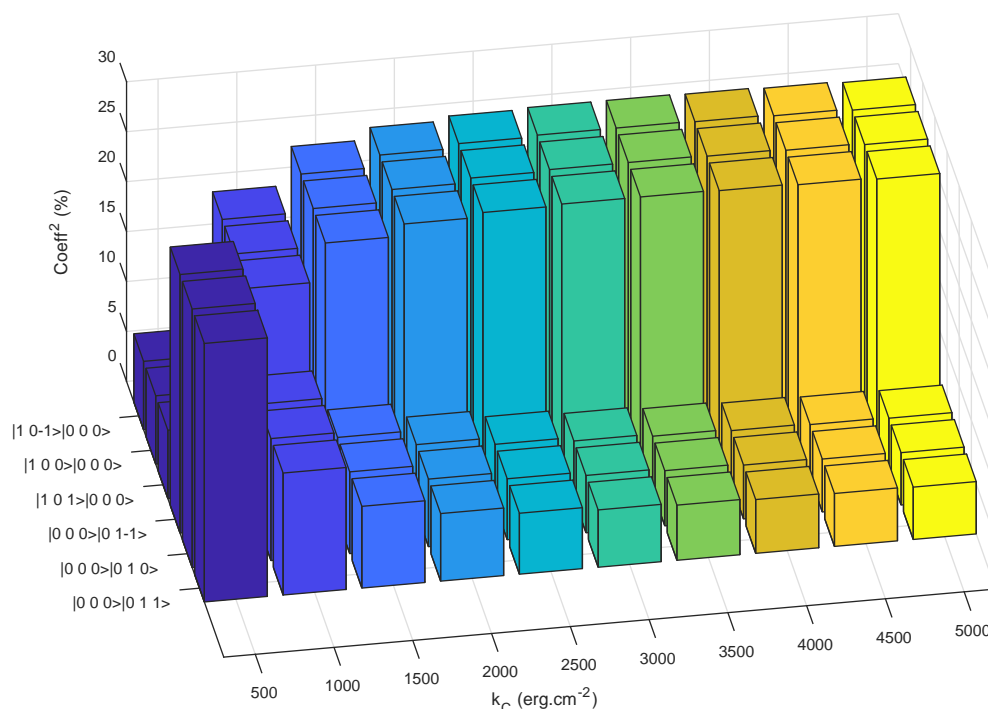


Fig. III.38 Décomposition moyenne sur tous les états dégénérés de l'état propre $1_{11,0_0}$ de l'hamiltonien de rotation-translation de H_2^{16}O dans la base $|JkM\rangle|K_L L M_L\rangle$ en fonction de la constante de rappel avec $d_{CI} = 10$ pm. Le poids de l'état représenté en ordonnée correspond au carré du coefficient de la décomposition du vecteur propre. Seuls les états participant à plus de 3 % de la décomposition sont représentés.

devient important à partir de $k_C < 1500 \text{ erg cm}^{-2}$. Il faut ainsi faire la distinction entre la force du confinement qui va perturber les paramètres d_{CI} et k_C et la force du couplage rotation-translation qui augmente lorsque les états de rotation et de translation qui peuvent se coupler sont proches en énergie. Aussi, comme l'augmentation du confinement a tendance à élever la constante de rappel et donc les états d'énergie liés à la translation, l'intensité du couplage rotation-translation sera moins forte.

III.8 Comparaison aux spectres expérimentaux

III.8.1 Contrainte du modèle

Les énergies des états rotationnels prédits par le modèle RTC changent avec la distance au centre d'interaction et la constante de rappel. Afin de comparer les spectres mesurés dans l'infrarouge lointain à ceux prédits par le modèle de rotation-translation et déterminer la structure rotationnelle de l'eau en matrice de gaz rare, il faut donc contraindre ces paramètres. Pour cela, nous avons comparé les fréquences des transitions prédites par le modèle à celles mesurées expérimentalement.

Les intensités des transitions permises entre les états perturbés sont déterminées en calculant le moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ sous une forme d'une somme de produit de deux symboles 3-j de Wigner [141, 73]. En appliquant les décompositions des fonctions d'onde obtenues par le mo-

dèle, on obtient ainsi les transitions permises entre les états couplés. Connaissant les énergies des états impliqués, l'équation de Maxwell-Boltzmann permet d'obtenir un spectre avec des intensités relatives des transitions en accord avec une température rotationnelle de 20 K et une répartition de populations d'isomères de spin nucléaire à l'équilibre thermodynamique.

La méthode utilisée pour contraindre les paramètres consiste à trouver la transition prédite par le modèle ayant l'intensité la plus élevée dans une plage de fréquences restreinte autour de la fréquence mesurée expérimentalement. Un contrôle de l'état de spin nucléaire des niveaux impliqués dans la transition est effectué. La figure III.39 donne la comparaison entre les fréquences mesurées expérimentalement pour les transitions fondamentales de H_2^{16}O en matrice d'argon et la fréquence de la transition d'intensité maximale la plus proche prédite par le modèle. On retrouve les comportements constatés dans les sections précédentes, avec les transitions entre états $J = 1$ ($1_{01} \rightarrow 1_{10}$ et $0_{00} \rightarrow 1_{11}$) qui ne dépendent que de d_{CI} , alors que pour une transition vers un état $J = 2$ ($1_{01} \rightarrow 2_{12}$) une dépendance en k_C apparaît. Pour les transitions vers les états associés à la translation, un fort couplage entre les deux paramètres est observé. Si on compare les plages d'accord pour chaque transition, on constate que les transitions *ortho* ($1_{01} \rightarrow 1_{10}$, $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ et $1_{01} \rightarrow 1_{10,1}$) sont retrouvées pour des valeurs de d_{CI} et k_C plus faibles que les transitions *para*. La figure III.40 donne les mêmes comparaisons pour les attributions proposées pour les transitions chaudes. On voit que l'estimation expérimentale des fréquences pour ces transitions n'est pas en accord avec les plages de fréquences retrouvant les transitions fondamentales.

Pour déterminer les paramètres qui retrouvent le mieux les transitions fondamentales, on calcule la distance entre les fréquences calculées par le modèle et les fréquences expérimentales en utilisant une équation similaire à celle utilisée pour la modélisation des observations de la Barre d'Orion (eq. II.14) :

$$d = \sqrt{\sum_i \delta_i^2} \quad (\text{III.12})$$

$$\delta_i^2 = \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma_{exp}^- < \sigma_{RTC} < \sigma_{exp}^+ \\ \min [(\sigma_{RTC} - \sigma_{exp}^-)^2, (\sigma_{RTC} - \sigma_{exp}^+)^2] & \text{sinon} \end{cases}$$

où σ_{RTC} est la fréquence prédite par le modèle RTC, et $\sigma_{exp}^\pm = \sigma_{exp} \pm \Delta\sigma$, les bornes supérieures et inférieures des fréquences mesurées expérimentalement compte tenu des incertitudes. Les résultats pour H_2^{16}O en matrice d'argon sont présentés dans la figure III.41. Les paramètres du modèle RTC qui retrouvent le mieux les intensités mesurées expérimentalement sont $d_{CI} = (9.7 \pm 0.2)$ pm et $k_C = (4030 \pm 40)$ erg cm^{-2} . L'incertitude est estimée pour une variation de 20 % de la distance quadratique moyenne pour les meilleurs paramètres.

La même méthode est appliquée pour les fréquences des transitions observées de H_2^{16}O en matrice de krypton ainsi que pour les isotopes rares H_2^{17}O et H_2^{18}O . Les résultats sont rassemblés dans la table III.7. La principale différence observée entre la matrice d'argon et celle de krypton est la constante de rappel qui varie d'un facteur deux. Ceponkus et col. [73] ont également reporté une augmentation de la constante de rappel lorsque la masse des atomes de gaz rare diminue avec une valeur $k_C = 5725$ erg cm^{-2} pour H_2^{16}O en matrice de néon. Ceci est en accord avec le fait que pour les gaz rares les plus légers, le paramètre de maille est petit. La molécule a donc moins de place pour translater et la constante de rappel augmente. En changeant l'isotope, la constante de rappel est invariante compte tenu des incertitudes, ce qui soutient le fait que ce paramètre reflète principalement le confinement lié à l'environnement de la molécule.

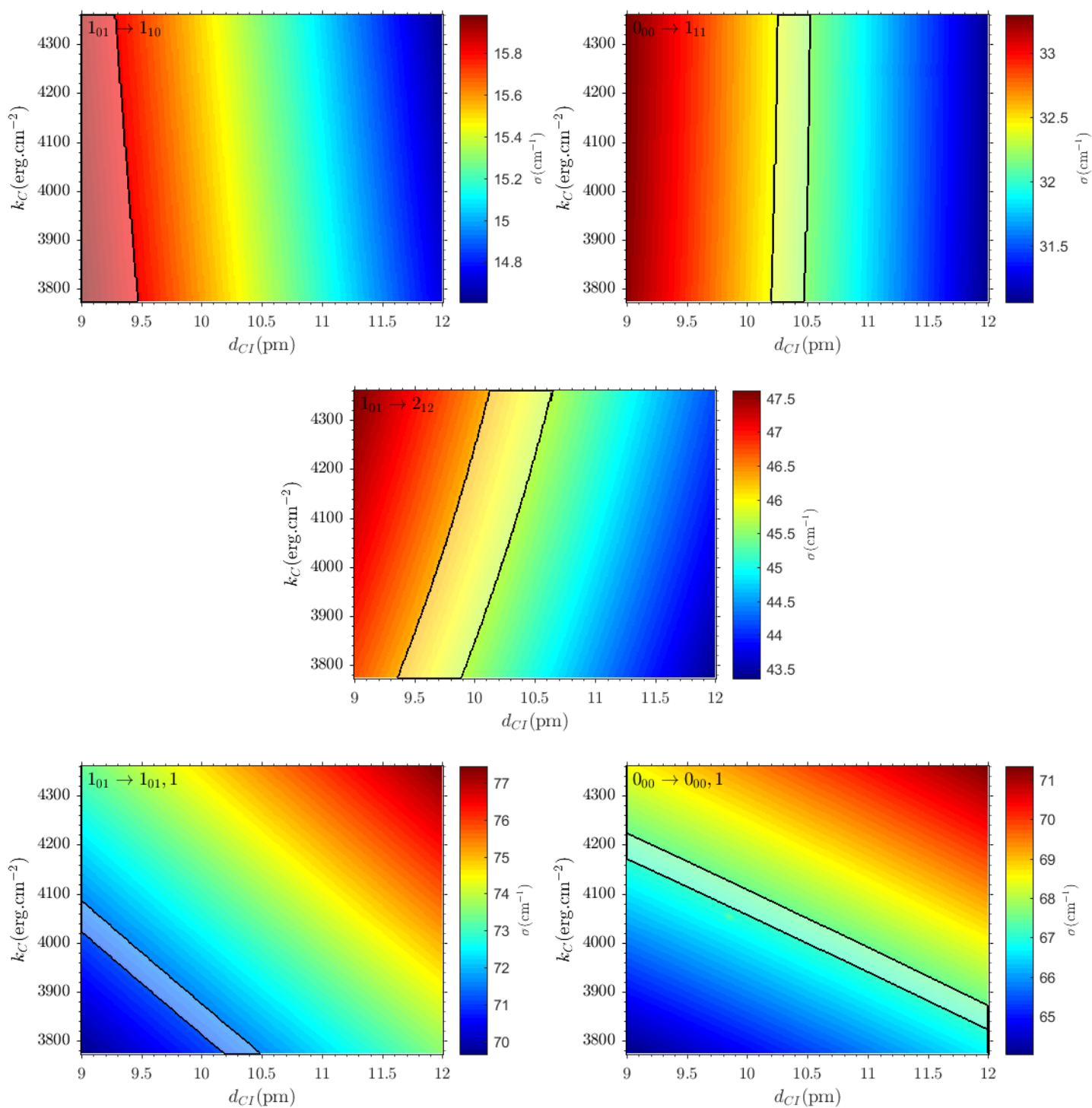


Fig. III.39 Fréquences des transitions fondamentales de H_2^{16}O prédites par le modèle pour différentes valeurs de d_{CI} et k_C et comparées aux fréquences mesurées compte tenu de l'incertitude de mesure (plage de modèles encerclée en noir)

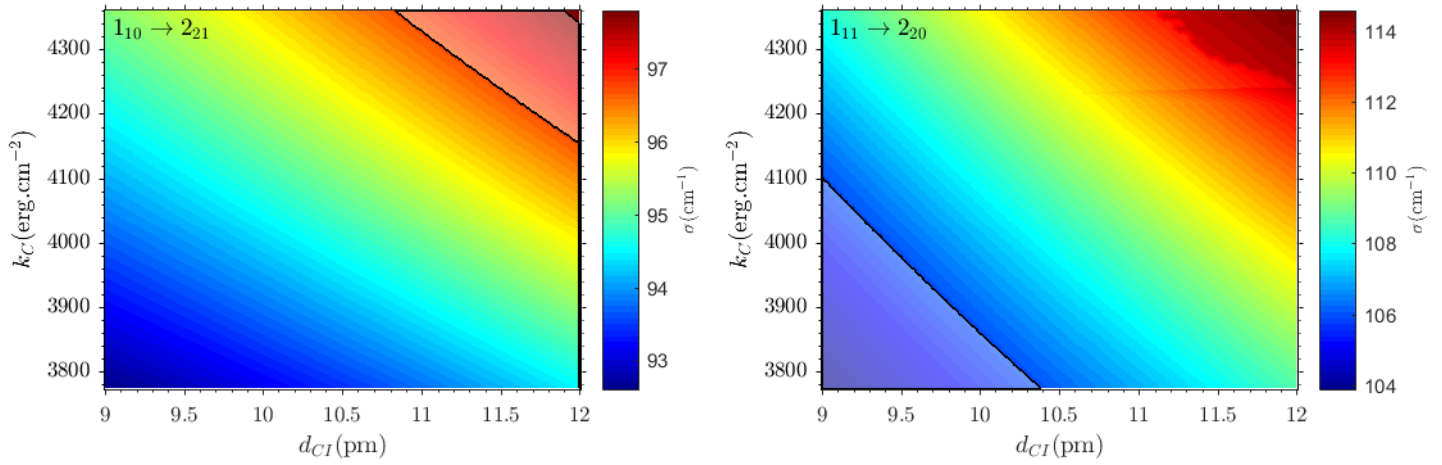


Fig. III.40 Fréquences des transitions chaudes de H_2^{16}O prédites par le modèle pour différentes valeurs de d_{CI} et k_C et comparées aux fréquences mesurées compte tenu de l'incertitude de mesure (plage de modèles encerclée en noir)

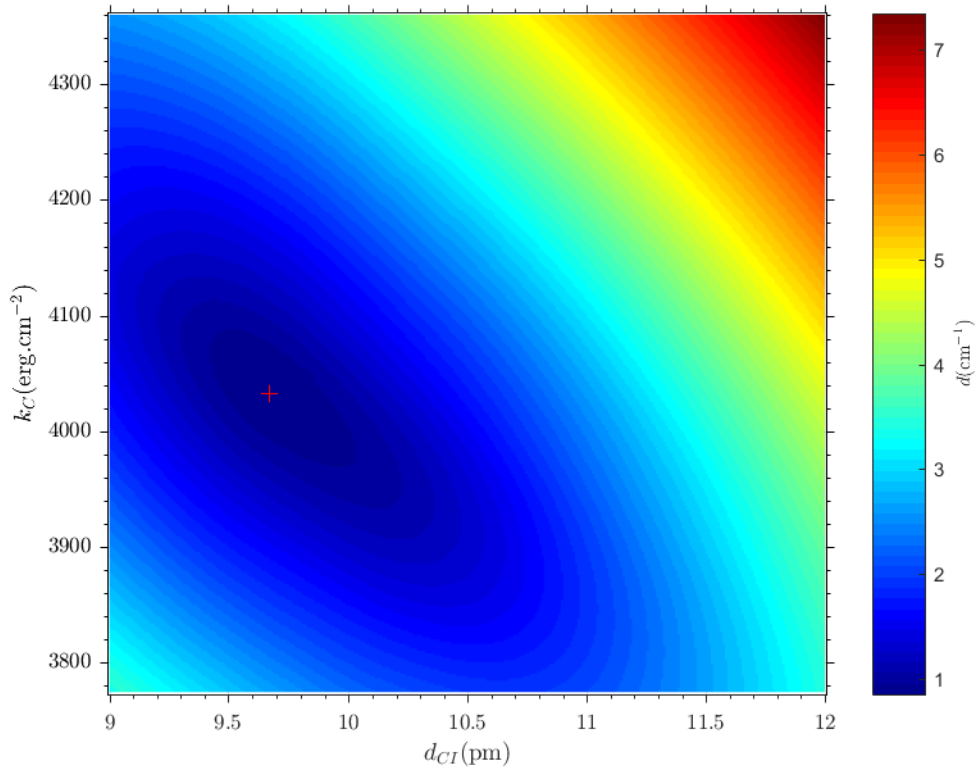


Fig. III.41 Distance quadratique moyenne entre les fréquences prédites par le modèle RTC et les fréquences des transitions fondamentales de H_2^{16}O mesurées en matrice d'argon. La croix rouge indique les paramètres du meilleur modèle $d_{CI} = 9.67$ pm et $k_C = 4032$ erg cm $^{-2}$.

TABLE III.7 – Paramètres du modèle RTC pour les isotopes de l'eau en matrices de gaz rare

	Ar			Kr		
	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O
d_{CI} (pm)	9.7±0.2	10.0±0.2	10.1±0.2	10.4±0.2	10.8±0.3	11.1±0.4
k_C (erg cm ⁻²)	4030±40	4040±40	3970±40	2260±30	2280±30	2320±40

Pour chaque matrice de gaz rare, on observe une tendance à l'augmentation de la distance au centre d'interaction lorsque la masse de l'isotope augmente. En moyenne le centre d'interaction s'éloigne du centre de masse de 0.4 pm entre H₂¹⁶O et H₂¹⁷O et de 0.6 pm entre H₂¹⁶O et H₂¹⁸O. Ces décalages sont de l'ordre de grandeur du déplacement du centre de masse par rapport à l'atome d'oxygène lorsque la masse de l'isotope change (table I.1), avec la distance au centre de masse qui diminue de 0.35 pm en passant de H₂¹⁶O à H₂¹⁷O et de 0.66 pm de H₂¹⁶O à H₂¹⁸O. Les décalages étant de direction opposée, on en déduit que la distance entre l'atome d'oxygène et le centre d'interaction reste constante lorsqu'on change d'isotope. Ainsi, comme les isotopes ont une configuration d'équilibre et une configuration électronique similaires, on peut supposer que la position du centre d'interaction dans la cage formée par les atomes de la matrice de gaz rare reste la même. On observe également une légère différence entre les distances aux centres d'interaction entre les deux matrices de gaz rare. Ceci peut s'interpréter par la force du confinement qui diminue pour une matrice avec des cages plus grandes laissant à la molécule la possibilité de tourner plus loin du centre de la cage. Cette hypothèse est néanmoins en désaccord avec la valeur de $d_{CI} = 10.25$ pm obtenue pour H₂¹⁶O en matrice de néon [73] qui présente une maille encore plus petite que l'argon. Par ailleurs l'évolution de d_{CI} en fonction de la matrice est en désaccord avec l'invariance de ce paramètre annoncée par Ceperkus et col. [73].

III.8.2 Vérification des attributions

En ayant contraint les paramètres du modèle RTC sur les transitions les plus intenses prédites par le modèle, sans aucune autre supposition que leur caractère *ortho* ou *para*, il est possible de vérifier les attributions effectuées précédemment (table III.3) par comparaison avec le spectre prédit. En considérant $d_{CI} = 9.7$ pm, $k_C = 4030$ erg cm⁻² et une température rotationnelle de 20 K, le spectre prédit est superposé au spectre expérimental de H₂¹⁶O en matrice d'argon à 20 K sur la figure III.42. On voit que le spectre prédit reproduit bien le spectre mesuré expérimentalement, avec des attributions qui correspondent à celles proposées dans la table III.3. On confirme ainsi l'attribution des raies autour de 70 cm⁻¹ avec des transitions depuis les états fondamentaux *ortho* et *para* vers des états associés à la translation. Pour la transition *ortho*, l'état d'arrivée a subi une levée de dégénérescence en trois groupes de multiplicité 1 et 3 et 5, et seules les transitions vers le groupe d'états avec une multiplicité égale à 5 semblent être actives en infrarouge.

Le spectre simulé révèle également plusieurs transitions chaudes difficilement observables expérimentalement. La plus notable est la raie à 35.9 cm⁻¹ en bon accord avec $Att_c - 0$ et qui correspond à la transition *para* 1₁₁,0₀ → 2₀₂,0₀ comme on l'avait supposé grâce aux variations des spectres lors de la trempe (Fig. III.22a). De même autour de 50 cm⁻¹, dans le pied de la transition large et asymétrique *ortho* 1₀₁,0₀ → 2₁₂,0₀, on trouve bien la présence de plusieurs raies chaudes que l'on associe à la composante $Att_c - 1$. Enfin, la raie *para* à 124.6 cm⁻¹ noté $Att_p - 0$ est également prédite par le modèle avec un état de départ correspondant au premier

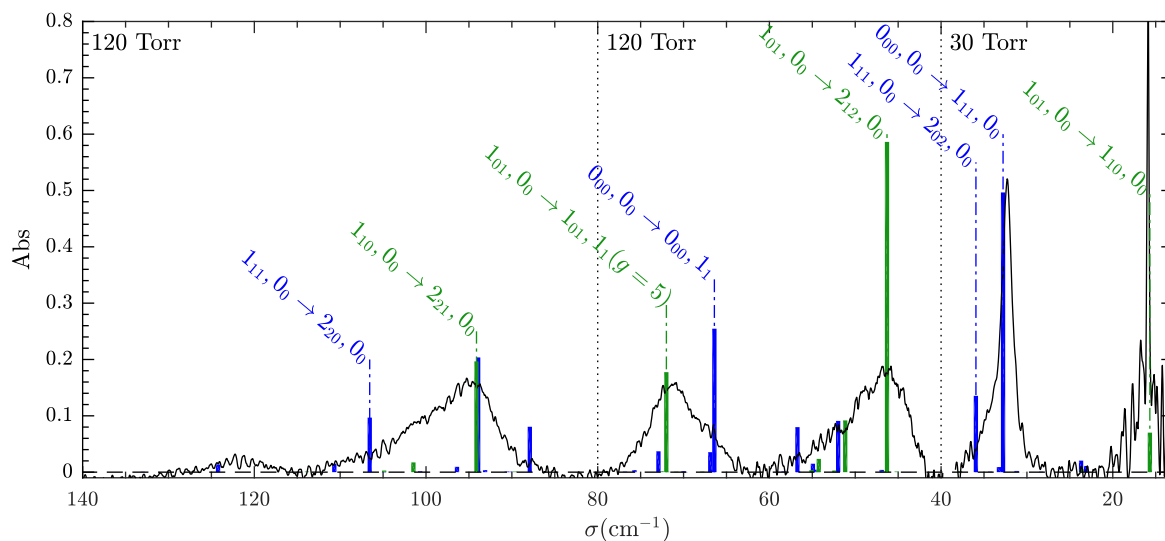


Fig. III.42 Comparaison du spectre de H_2^{16}O mesuré en matrice d'argon à 20 K dans le FIR (trait noir) avec le spectre prédit par le modèle RTC à 20 K pour $d_{CI} = 9.7$ pm et $k_C = 4030$ erg cm^{-2} (barres vertes pour les transitions *ortho* et bleues pour les transitions *para*). Les états de départ et d'arrivée sont donnés dans la limite où $d_{CI} = 0$ pm. Pour les états ayant subi une levée de dégénérescence, la multiplicité de l'état est indiquée entre parenthèses. Les intensités prédites sont normalisées sur la transition *para* fondamentale à 32.3 cm^{-1} et les différences d'épaisseur des échantillons sont prises en compte.

niveau excité *para* $1_{11},0_0$. Cependant la perturbation de ces états est suffisamment importante pour rendre l'identification des états d'arrivée relativement peu précise. Une autre information apportée par le modèle concerne les raies chaudes autour de 100 cm^{-1} et explique l'écart observé entre les intensités prédites par le modèle et celles mesurées à partir des spectres (Fig. III.40). En effet, on constate que cette structure ne peut pas se résumer par deux composantes larges, et semble contenir quatre transitions différentes dont une transition *para* à la même fréquence que la transition *ortho* $1_{10},0_0 \rightarrow 2_{21},0_0$. On notera que l'ajustement par deux gaussiennes effectué sur cette structure s'est révélé difficile à maintenir en suivant la conversion de spin nucléaire à 20 K, ce qui se justifie par les évolutions différentes des transitions *ortho* et *para* superposées.

Pour aller plus loin dans l'attribution des transitions, il faudrait obtenir les règles de sélection des transitions radiatives pour ce système. Plusieurs études se sont confrontées à cette question pour des molécules diatomiques obtenant des règles de sélection sur les quanta de rotation et d'oscillation de translation différentes [139, 141, 127, 128]. La perturbation des fonctions d'onde avec un mélange d'état complique encore le problème.

La comparaison du spectre prédit pour H_2^{16}O en matrice de krypton en prenant $d_{CI} = 10.4$ pm, $k_C = 2260$ erg cm^{-2} confirme également les attributions proposées (Fig. III.43) pour toutes les transitions partant des états fondamentaux *ortho* et *para*. À nouveau, on trouve un bon accord entre la raie $Att_c - 0$ et la transition *para* $1_{11},0_0 \rightarrow 2_{02},0_0$. Le spectre simulé permet d'effectuer l'attribution des raies chaudes. En effet, la raie $Att_o - 1$ est en bon accord avec la fréquence obtenue pour la transition $1_{10},0_0 \rightarrow 2_{21},0_0$ et $Att_p - 2$ avec la transition $1_{11},0_0 \rightarrow 2_{20},0_0$. On retrouve ici le décalage vers les hautes fréquences pour la transition *ortho* observée dans le MIR entre les

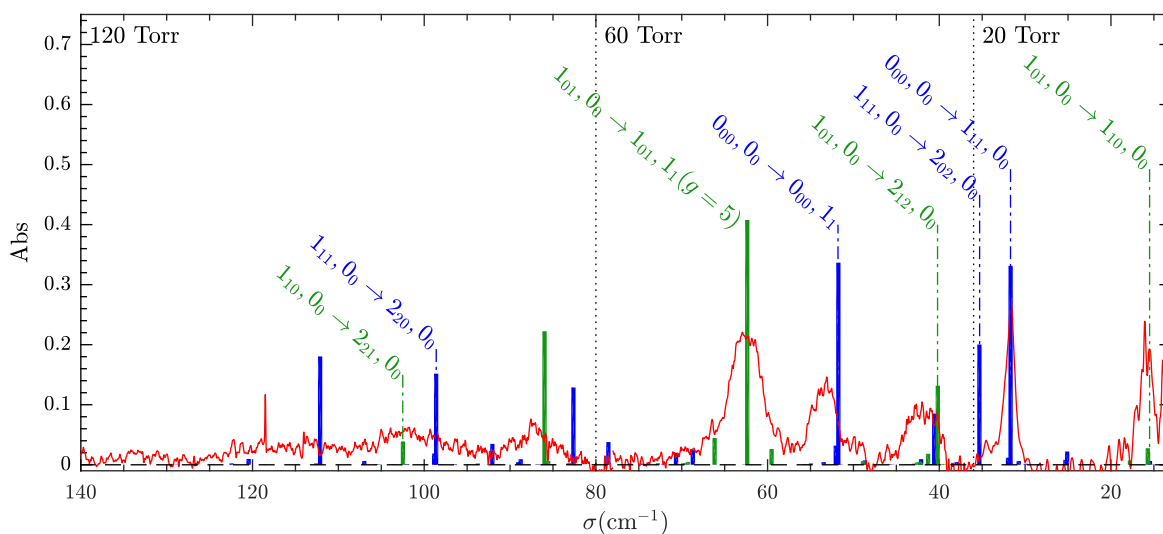


Fig. III.43 Comparaison du spectre de H_2^{16}O mesuré en matrice de krypton à 20 K dans le FIR (trait rouge) avec le spectre prédit par le modèle RTC à 20 K pour $d_{CI} = 10.4$ pm et $k_C = 2260$ erg cm^{-2} (barres vertes pour les transitions *ortho* et bleues pour les transitions *para*). Les états de départ et d'arrivée sont donnés dans la limite où $d_{CI} = 0$ pm. Pour les états ayant subi une levée de dégénérescence, la multiplicité de l'état est indiquée entre parenthèses. Les intensités prédites sont normalisées sur la transition *para* fondamentale à 31.7 cm^{-1} et les différences d'épaisseur des échantillons sont prises en compte.

matrices d'argon et de krypton [298]. On en déduit donc que la raie $Att_p - 1$ à 113 cm^{-1} en matrice de krypton correspond à la raie $Att_p - 0$ en matrice d'argon.

La comparaison des intensités relatives prédites entre la matrice d'argon et la matrice de krypton peut donner une piste sur les niveaux d'arrivée des transitions prédites non attribuées. En effet, on constate une augmentation relative des transitions chaudes non attribuées par rapport à celles de $1_{10,0_0} \rightarrow 2_{21,0_0}$ et $1_{11,0_0} \rightarrow 2_{20,0_0}$ entre la matrice d'argon et la matrice de krypton. Or on a déjà vu que les intensités des transitions associées à des états de translation augmentaient en matrice de krypton à cause de l'accroissement de la force du couplage rotation-translation. On peut ainsi supposer que ces transitions (82.6 cm^{-1} , 86.0 cm^{-1} et 112.1 cm^{-1}), toutes initiées à partir des premiers états excités *ortho* $1_{10,0_0}$ et *para* $1_{11,0_0}$, ont pour état d'arrivée un niveau associé à un mode d'oscillation de translation non nul.

La table III.8 compare les fréquences des transitions prédites par le modèle avec celles observées expérimentalement. Les écarts les plus importants entre le modèle et les mesures sont obtenus pour les raies chaudes et s'expliquent par un ajustement qui ne prend pas en compte toute la complexité des structures révélée par le modèle. On retrouve aussi un écart sur les prévisions des transitions associées à la translation ainsi que sur la transition *para* fondamentale. Ces écarts peuvent s'expliquer par le fait que la contrainte des paramètres du modèle a été effectuée en considérant à la fois les transitions *ortho* et les transitions *para* qui semblent nécessiter des paramètres légèrement différents. Ceci peut provenir de la séparation du calcul des états *ortho* et *para* afin de simplifier la diagonalisation de l'hamiltonien. Cette explication peut également s'appliquer pour comprendre les écarts observés sur l'énergie de l'état fondamental *ortho*. Cette valeur reste

TABLE III.8 – Fréquences des transitions rotationnelles de l'eau en matrices d'argon et de krypton prédites par le modèle RTC. L'énergie du premier état *ortho* $1_{01,0_0}$ est également donnée. Les paramètres du modèles pour chaque matrice et isotope sont donnés dans la table III.7.

	$H_2^{16}O$		$H_2^{17}O$		$H_2^{18}O$	
	Exp	RTC	Exp	RTC	Exp	RTC
Ar						
$1_{01,0_0}^b$	21.9±0.4	23.9	21.4±1.0	23.8	21.0±0.4	23.8
$1_{01,0_0} \rightarrow 1_{10,0_0}$	16.0±0.2 (2.1)	15.7	15.4±0.3	15.3	15.1±0.3	15.1
$0_{00,0_0} \rightarrow 1_{11,0_0}$	32.3±0.1 (1.8)	32.8	31.6±0.1	32.2	31.1±0.1	31.8
$1_{11,0_0} \rightarrow 2_{02,0_0}$ $Att_c - 0$	33.6±0.5 (2.8)	35.9		36.0		36.1
$1_{01,0_0} \rightarrow 2_{12,0_0}$	46.0±0.3 (5.3)	46.3	44.8±0.9	45.2	42.6±0.5	44.2
$(2_{12,0_0})^a$		51.2		52.5		48.4
$(2_{02,0_0})^a$ $Att_c - 1$	51±1 (8.5)	51.9		50.4		48.7
$(1_{11,0_0})^a$		56.7		55.3		53.8
$0_{00,0_0} \rightarrow 0_{00,1_1}$	67.3±0.2 (4.2)	66.4	66.5±0.5	65.3	65.6±0.5	63.5
$1_{01,0_0} \rightarrow 1_{01,1_1} - g=5^c$	71.4±0.2 (4.6)	72.0	70.1±0.7	71.4	70.0±0.4	70.1
$(2_{02,0_0})^a$		87.9		87.8		87.0
$(1_{11,0_0})^a$		93.9		92.2		89.6
$1_{10,0_0} \rightarrow 2_{21,0_0}$	96.2±0.5 (8.3)	94.1	94.6±0.8	93.2	93.3±0.7	91.7
$(1_{10,0_0})^a$		101.5		99.7		97.3
$1_{11,0_0} \rightarrow 2_{20,0_0}$	105±1 (16.5)	106.6	104±3	105.8	102±3	104.3
$(1_{11,0_0})^a$ $Att_p - (0, 2)$	124.6±0.5	124.2		123.2		121.6
Kr						
$1_{01,0_0}^b$	21.4±1.1	23.9	20.8±1.2	23.9	20.7±1.6	23.8
$1_{01,0_0} \rightarrow 1_{10,0_0}$	15.7±0.3 (2.1)	15.7	15.4±0.5	15.3	15.3±0.5	15.0
$0_{00,0_0} \rightarrow 1_{11,0_0}$	31.7±0.1 (1)	31.7	30.8±0.2	31.0	30.3±0.2	30.4
$1_{11,0_0} \rightarrow 2_{02,0_0}$ $Att_c - 0$	33.5±0.5 (3.3)	35.3		35.0		34.6
$1_{01,0_0} \rightarrow 2_{12,0_0}$	40.5±0.3 (1.5)	40.2	39.3±0.3	39.0	38.4±0.3	38.1
$(2_{02,0_0})^a$ $Att_c - 1$	41.9±0.2 (3.3)	40.6		40.2		38.4
$(1_{10,0_0})^a$		42.2		41.0		39.2
$0_{00,0_0} \rightarrow 0_{00,1_1}$	53.5±0.2 (2.5)	51.8	52.6±0.3	51.3	52.3±0.2	51.0
$1_{01,0_0} \rightarrow 1_{01,1_1} - g=5^c$	62.5±0.1 (3.5)	62.4	62.1±0.5	62.3	62.0±0.5	62.2
$(0_{00,1_1})^a$		78.5		69.5		67.7
$(2_{02,0_0})^a$		82.6		83.3		84.1
$(1_{10,0_0})^a$ $Att_o - 0$	87 ±1 (6.8)	86.0		85.1		84.5
$1_{11,0_0} \rightarrow 2_{20,0_0}$ $Att_p - 1$	99 ±1	98.6		98.0		97.5
$1_{10,0_0} \rightarrow 2_{21,0_0}$ $Att_o - 1$	104±1	102.5		102.4		102.5
$(1_{11,0_0})^a$ $Att_p - (0, 2)$	113±1 (5.8)	112.1		111.9		111.8

Notes. Les fréquences sont données en cm^{-1} et la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) est donnée entre parenthèses. (a) État de départ de la transition. (b) Énergie de l'état fondamental *ortho*. (c) g est la multiplicité de l'état d'arrivée.

proche de la phase gazeuse quelles que soient les valeurs de d_{CI} et k_C , c'est-à-dire supérieure de 2 cm^{-1} par rapport à nos estimations et de 1 cm^{-1} par rapport à celle de Langel et col. [228] obtenue par diffusion inélastique de neutrons. La question d'un couplage entre les isomères de spin nucléaire introduit par le couplage rotation-translation est alors à considérer.

III.9 Diagramme rotationnel et fonctions d'onde du rotateur confiné

III.9.1 Structure rotationnelle du rotateur confiné

Le modèle RTC permet de retrouver les décalages des transitions par rapport à la phase gazeuse induit par le confinement des molécules dans les matrices de gaz rare. Ce modèle permet aussi d'expliquer la présence des transitions associées à la translation des molécules dans la cage formée par les atomes de gaz rare. Nous avons ainsi déterminé la structure rotationnelle de l'eau et de ses isotopes en matrices d'argon et de krypton. La table III.9 donne les énergies des états rotationnels de l'eau déduites des spectres infrarouges ainsi que celles données par le modèle. On constate que l'énergie des états *ortho* est généralement surestimée par le modèle de 2 cm^{-1} compte tenu de la différence entre le modèle et les mesures pour l'énergie du niveau fondamental $1_{01,0_0}$. Sans prendre en compte ce décalage, on trouve que les énergies des états *ortho* sont légè-

TABLE III.9 – Énergies des états rotationnels de l'eau observés en matrices d'argon et de krypton. Les paramètres du modèle pour chaque matrice et isotope sont donnés dans la table III.7.

	H_2^{16}O		H_2^{17}O		H_2^{18}O	
	Exp	RTC	Exp	RTC	Exp	RTC
Ar						
$1_{01,0_0}$	21.9 ± 0.4	23.9	21.4 ± 1.0	23.8	21.0 ± 0.4	23.8
$1_{11,0_0}$	32.3 ± 0.1	32.8	31.6 ± 0.1	32.2	31.1 ± 0.1	31.8
$1_{10,0_0}$	37.9 ± 0.4	39.6	36.8 ± 1.0	39.1	36.1 ± 0.5	38.9
$2_{02,0_0}$	65.9 ± 0.5	68.7		68.2		67.9
$0_{00,1_1}$	67.3 ± 0.2	66.4	66.5 ± 0.5	65.3	65.6 ± 0.5	63.5
$2_{12,0_0}$	67.9 ± 0.5	70.2	66.2 ± 1.3	69.0	63.6 ± 0.5	68.0
$1_{01,1_1} - g=5$	93.3 ± 0.4	95.9	91.5 ± 1.2	95.2	91.0 ± 0.6	93.9
$2_{21,0_0}$	134.1 ± 0.6	133.7	131.4 ± 1.3	132.3	129.4 ± 1.3	130.6
$2_{20,0_0}$	137 ± 1	139.4	137 ± 3	138.0	133 ± 3	136.1
Kr						
$1_{01,0_0}$	21.4 ± 1.1	23.9	20.8 ± 1.2	23.9	20.7 ± 1.6	23.8
$1_{11,0_0}$	31.7 ± 0.1	31.7	30.8 ± 0.2	31.0	30.3 ± 0.2	30.4
$1_{10,0_0}$	37.1 ± 1.1	39.6	36.2 ± 1.3	39.2	36.0 ± 1.7	38.8
$0_{00,1_1}$	53.5 ± 0.2	51.8	52.6 ± 0.3	51.3	52.3 ± 0.2	51.0
$2_{12,0_0}$	61.9 ± 0.3	64.1	60.1 ± 1.2	62.9	59.1 ± 1.7	61.9
$2_{02,0_0}$	65.2 ± 0.5	67.0		66.0		65.0
$1_{01,1_1} - g=5$	83.9 ± 1.1	86.3	82.9 ± 1.3	86.2	82.7 ± 1.7	86.0
$2_{20,0_0}$	131 ± 1	130.3		129.3		127.9
$2_{21,0_0}$	141 ± 2	142.1		141.6		141.3

Notes. Les énergies sont données en cm^{-1} .

TABLE III.10 – États d'énergies rotationnels supplémentaires prédits par le modèle RTC. Les paramètres du modèle pour chaque matrice et isotope sont donnés dans la table III.7.

	Ar			Kr		
	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O
1 _{01,1} - g=1	86.5	85.0	82.9	70.7	69.7	69.0
1 _{10,1} - g=3	88.6	87.2	85.3	72.8	72.0	71.4
<i>para</i> - g=5	89.5	87.5	85.5	76.9	75.8	75.1
<i>para</i> - g=1	91.1	88.8	86.2	74.6	72.7	71.2
<i>para</i> - g=5	92.4	92.0	91.7	92.3	91.8	91.4
1 _{10,1} - g=5	93.8	91.7	89.6	81.9	80.2	78.9
<i>para</i> - g=3	99.7	98.0	95.8	83.8	82.6	81.7
1 _{10,1} - g=3	100.5	98.5	96.2	85.0	83.5	82.4
1 _{10,1} - g=1	105.5	103.9	101.7	89.3	88.2	87.4

Notes. Les énergies sont données en cm⁻¹. *g* est la multiplicité de l'état.

rement surestimées par le modèle alors que celles des états *para* sont en moyenne sous-estimées de 1.5 cm⁻¹ et notamment l'état associé à la translation 0_{00,1}. On obtient un écart moyen pour H₂¹⁶O en matrices d'argon et de krypton de l'ordre de 1 cm⁻¹ entre le modèle et les mesures, et de l'ordre de 1.5 cm⁻¹ pour les isotopes H₂¹⁷O et H₂¹⁸O.

À l'instar de la phase gazeuse, les variations isotopiques des niveaux d'énergie restent faible. En revanche, la différence de confinement entre la matrice d'argon et celle de krypton qui modifie par un facteur deux la constante de rappel perturbe sensiblement la structure rotationnelle. On observe notamment que le niveau *para* 0_{00,1}, très proche de l'état *ortho* 2_{12,0} en matrice d'argon, se trouve environ 10 cm⁻¹ plus bas en matrice de krypton. Dans une moindre mesure l'état *para* 2_{02,0} s'est également éloigné d'environ 2 cm⁻¹ de l'état *ortho* 2_{12,0} en passant en matrice de krypton. Ces différences, et notamment celle sur l'état *para* 0_{00,1}, pourront avoir leur importance pour l'analyse des temps de conversion de spin nucléaire puisque le couplage entre les états 0_{00,1} et 2_{12,0} a été annoncé être un des chemins dominants de conversion à haute température [372, 373].

On notera enfin que les états listés dans la table III.9 sont les états ayant une confirmation expérimentale. Néanmoins le modèle RTC prédit d'autres niveaux d'énergie au dessus de 70 cm⁻¹ avec notamment les différentes multiplicités de l'état 1_{01,1}. La perturbation des fonctions d'onde de ces états empêche une identification rapide et certaine de la correspondance de ces états pour $d_{CI} = 0$ pm. La table III.10 donne à titre indicatif les énergies de ces états jusqu'à 100 cm⁻¹.

III.9.2 Fonctions d'onde du rotateur confiné

On s'intéresse enfin à la perturbation des fonctions d'onde de l'eau en matrice de gaz rare afin de déterminer avec quels états elles sont mélangées et dans quelles proportions. Par soucis de clarté, les décompositions des états avec une multiplicité supérieure à 1 seront moyennées sur tous les niveaux dégénérés. Par ailleurs, on ne considérera pas les mélanges d'état en M et M_L qui alourdisent considérablement la décomposition. Enfin, comme les fonctions d'onde du rotateur asymétrique sont symétriques entre $+k$ et $-k$, on simplifiera la notation en considérant la décomposition en fonction de $K = |k|$. Par rapport à la base $|JkM\rangle|K_L M_L\rangle$ utilisée pour

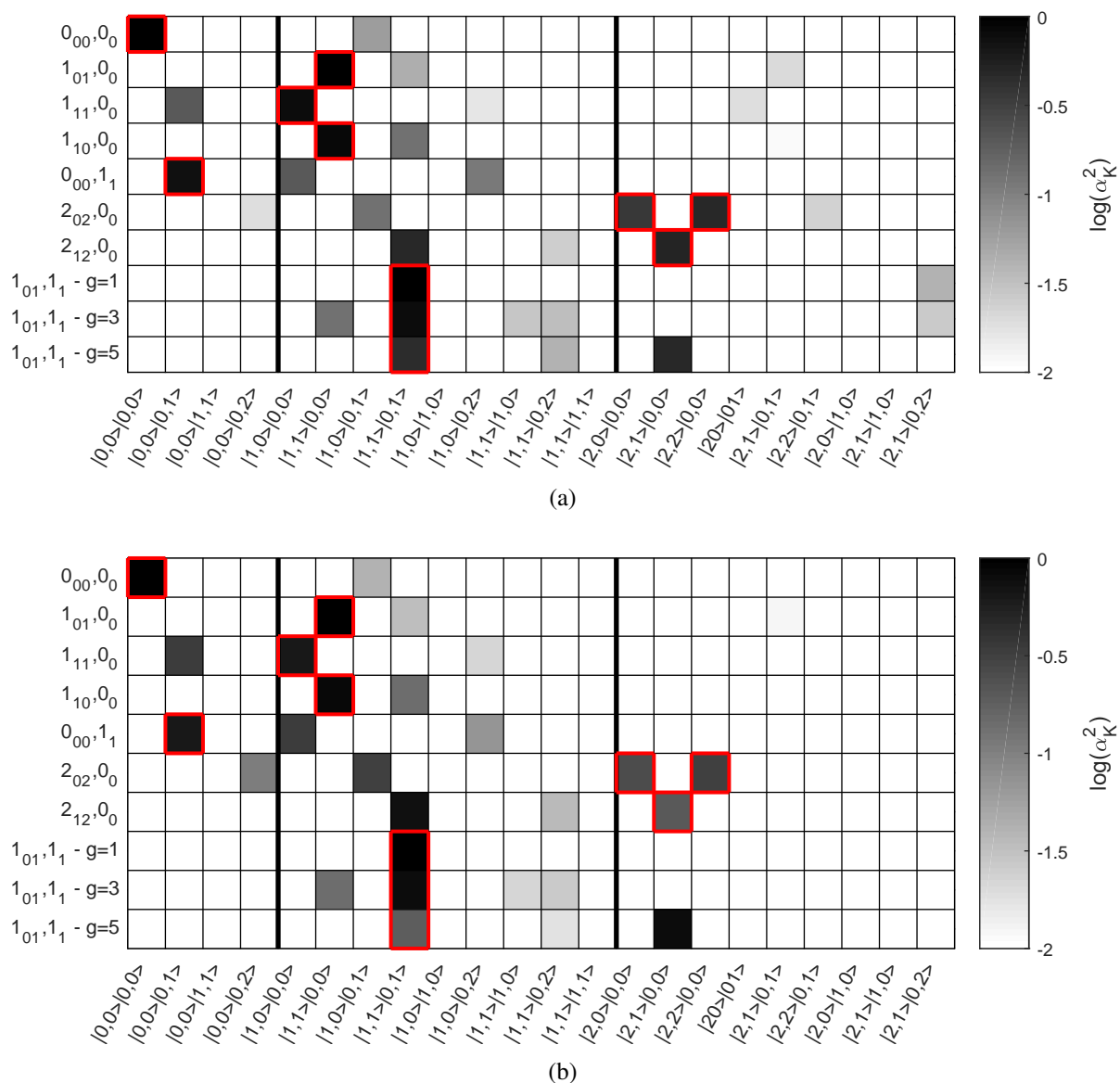


Fig. III.44 Décomposition des fonctions d'onde de $H_2^{16}O$ en (a) matrice d'argon et en (b) matrice de krypton. Les fonctions d'onde $|J, |k|> |K_L L>$ sont données en ligne et les vecteurs de la base de l'hamiltonien de rotation-traduction $J_{K_a K_c} n_L$ en colonne. Les états encadrés en rouge correspondent à la décomposition en $d_{CI} = 0$ pm. Une échelle logarithmique est adoptée pour les coefficients de la décomposition.

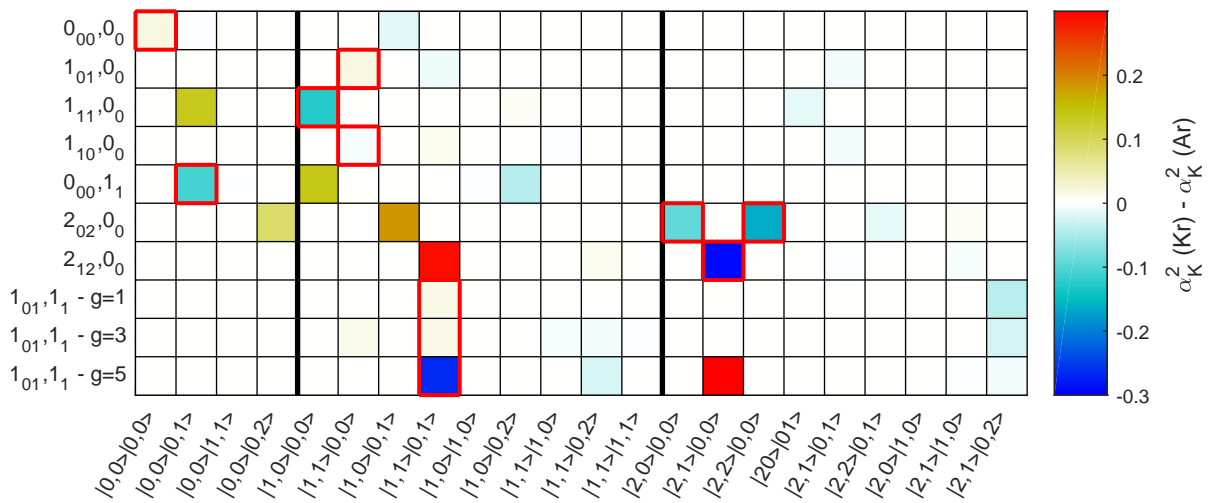


Fig. III.45 Différence entre la décomposition de H_2^{16}O en matrice de krypton et celle en matrice d'argon. On rappelle que les coefficients α_K^2 varient entre 0 et 1. Les fonctions d'onde $|J, |k\rangle |K_L L\rangle$ sont données en ligne et les vecteurs de la base de l'hamiltonien de rotation-translation $J_{K_a K_c} n_L$ en colonne. Les états encadrés en rouge correspondent à la décomposition en $d_{CI} = 0$ pm.

diagonaliser l'hamiltonien de rotation-translation, on écrit les coefficients des fonctions d'onde sous la forme :

$$\alpha_K^2 = \sum_M \sum_{M_L} (\alpha_{(k, M, M_L)}^2 + \alpha_{(-k, M, M_L)}^2) \quad (\text{III.13})$$

où α_K^2 est le poids associé à l'état $|J, K\rangle |K_L, L\rangle$, et $\alpha_{(\pm k, M, M_L)}$ le coefficient associé à $|J \pm kM\rangle |K_L L M_L\rangle$ dans la décomposition du vecteur propre.

La décomposition des états propres de H_2^{16}O en matrice d'argon est donnée dans la figure III.44a. On observe bien une perturbation assez marquée des fonctions d'onde avec des mélanges d'états ayant des moments de rotation ou de translation différents. En particulier l'état fondamental *para* acquiert 6 % d'un état $|1, 0\rangle |0, 1\rangle$ qui ramené dans la base $J_{K_a K_c} n_L$ correspond à $1_{11, 1_1}$. De même l'état fondamental *ortho* est alors composé de 4 % de l'état $|1, 1\rangle |0, 1\rangle$ possédant un moment angulaire de translation non nul. Au niveau des premiers états excités, le mélange avec des états translationnels sont de l'ordre de 20 % pour l'isomère *para* et 12 % pour l'isomère *ortho*. Les états les plus perturbés sont ceux correspondant initialement au mode de translation avec l'état *para* dont la composante de translation ne compte plus que pour 70 % de la décomposition et l'état *ortho* dont le groupe d'état de multiplicité 5, ne possède plus un terme dominant de translation mais l'état $|2, 1\rangle |0, 0\rangle$ à hauteur de 48 %.

La figure III.44b donne la décomposition des états de H_2^{16}O en matrice de krypton. On observe le même type de mélange avec quelques états en $J = 2$ en moins qui proviennent principalement du fait que seuls les coefficients supérieurs à 0.1 % ont été considérés pour la présentation des résultats. On constate également une différence de poids des états en particulier pour les états chauds. Cette différence est bien représentée sur la figure III.45 où on considère la différence des décompositions en matrices d'argon et de krypton. Ainsi, en matrice de krypton, c'est-à-dire, pour une constante de rappel plus faible, les états d'origine ($d_{CI} = 0$ pm) ont un poids plus faible dans la décomposition au profit des autres états. L'ordre de grandeur de ces écarts est de 0.1 pour

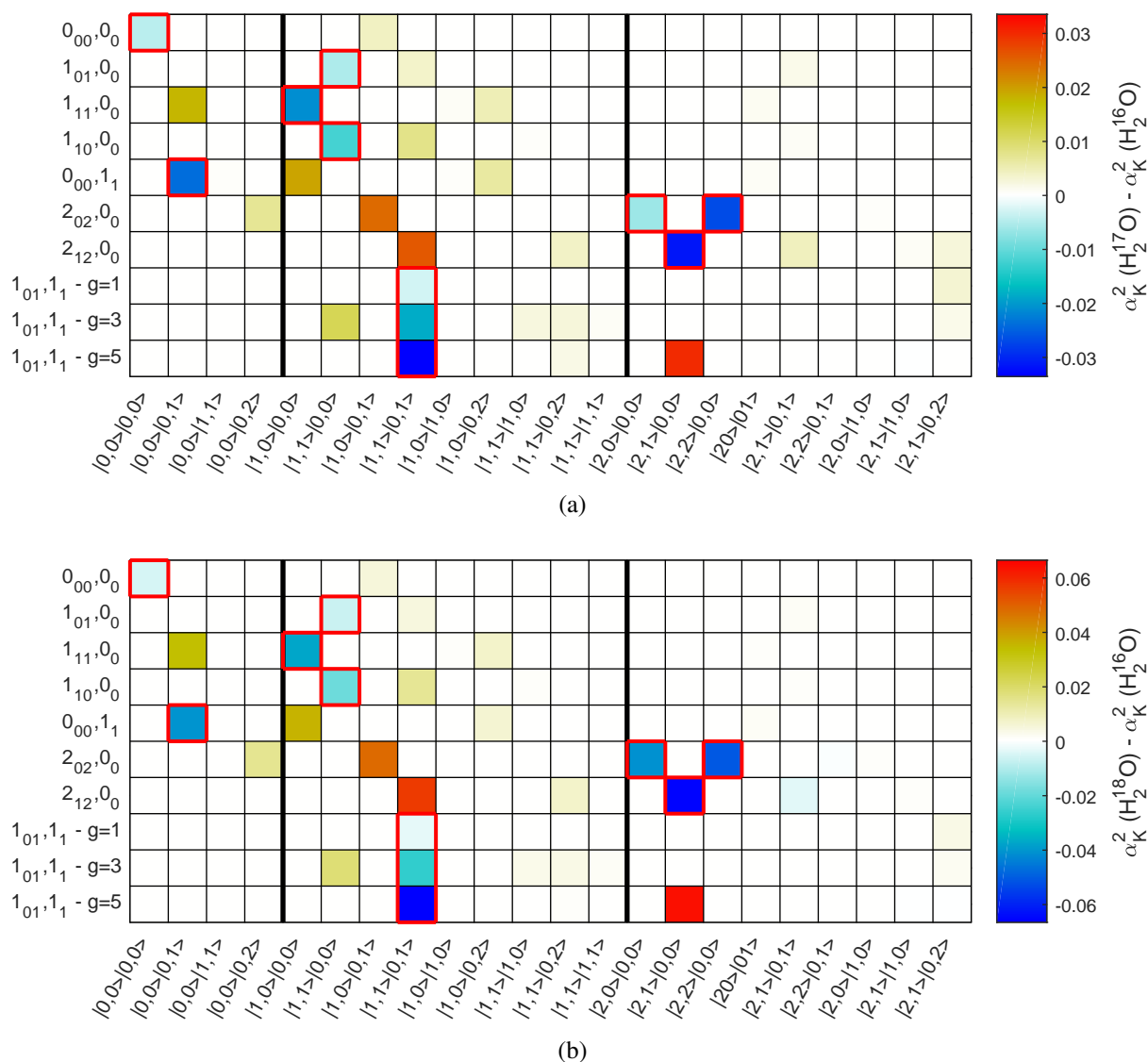


Fig. III.46 Différence entre la décomposition de (a) H_2^{17}O et (b) H_2^{18}O en matrice d'argon par rapport à celle de H_2^{16}O . On rappelle que les coefficients α_K^2 varient entre 0 et 1. Les fonctions d'onde $|J, |k|\rangle |K_L L\rangle$ sont données en ligne et les vecteurs de la base de l'hamiltonien de rotation-translation $J_{K_a K_c} |L\rangle$ en colonne. Les états encadrés en rouge correspondent à la décomposition en $d_{CI} = 0$ pm.

des coefficients dont la somme est normalisée à 1. On retrouve bien le fait que, compte tenu de la dimensions des mailles des cristaux d'argon et de krypton, la diminution du confinement en matrice de krypton, c'est-à-dire la diminution de la constante de rappel, augmente les effets du couplage spin-rotation grâce à des états de translation plus proche de ceux de rotation. Ainsi, avec la décomposition des états liés à la translation qui présentent d'avantage de mélange avec des états de rotation, on explique l'augmentation de l'intensité des transitions associées à ces états dans l'infrarouge lointain.

Les variations des décompositions d'un isotope à l'autre sont plus faibles que celles observées entre la matrice de krypton et celle d'argon puisque le modèle diffère principalement par des petites variations de d_{CI} . La figure III.46 compare les décompositions de $H_2^{17}O$ et $H_2^{18}O$ par rapport à celle $H_2^{16}O$ en matrice d'argon. Les variations sont en accord avec l'augmentation de la distance au centre d'interaction avec un écart plus important d'environ un facteur deux pour $H_2^{18}O$ que pour $H_2^{17}O$. En augmentant la masse de l'isotope on se déplace vers un système plus perturbé avec une diminution du poids des états d'origine. Les variations isotopiques en matrice de krypton sont équivalentes à celles observées en matrice d'argon.

Conclusion : L'étude de la conversion de spin nucléaire de l'eau en laboratoire est limitée par le manque de techniques d'enrichissement en isomère de spin nucléaire. Un environnement permettant la création de déséquilibre dans les populations d'isomères de spin nucléaire est la matrice de gaz rare. Inerte chimiquement et transparente dans l'infrarouge, la matrice de gaz rare laisse la possibilité aux molécules d'eau de tourner quasi-librement dans les cages formées par le réseau cristallin, permettant ainsi la mesure des populations des isomères de spin nucléaire par spectroscopie infrarouge.

La préparation des matrices de gaz rare pour l'étude de la CSN de l'eau et de ses isotopes est réalisée grâce à deux dispositifs expérimentaux permettant de former de manière contrôlée des échantillons d'eau en matrice de gaz rare à basse température ($T < 30$ K). Ces dispositifs consistent en une chambre sous vide dans laquelle on dépose un mélange gazeux d'eau et de gaz rare sur un miroir en cuivre refroidi par un cryostat à hélium. Les matrices ainsi formées sont analysées avec un spectromètre FTIR dans la plage de fréquences comprenant la rotation pure de l'eau (FIR) et la rovibration des premiers modes de vibration (MIR).

L'attribution des transitions dans ces milieux repose fondamentalement sur le comportement en température des spectres et sur la conversion de spin nucléaire. Une comparaison entre les spectres en matrice de gaz rare et en phase gazeuse indique un décalage des transitions vers les basses fréquences dans le MIR avec l'apparition de transitions dans la bande de vibration ν_2 qui ne peuvent s'expliquer par la rovibration pure de l'eau. Ces transitions ont été associées à un couplage entre la translation des molécules d'eau dans les cages de la matrice de gaz rare et leur rotation.

Pour évaluer l'importance de ce couplage sur la structure rotationnelle de la molécule d'eau en matrice de gaz rare, nous avons étudié les spectres de l'eau dans la bande de vibration fondamentale. Grâce à des études en température, nous avons proposé une nouvelle attribution des transitions des isotopes de l'eau en matrices d'argon et de krypton. Nous avons mis en évidence la présence de transitions associées à la translation de la molécule dans la cage formée par les atomes de gaz rare pour chacun des isomères de spin. Le déplacement de ces transitions d'une matrice de gaz rare à l'autre a ainsi permis de quantifier le confinement perçu par les molécules d'eau en comparant les spectres mesurés à ceux prédits par le modèle de rotation-translation. Dans ce modèle, l'hamiltonien décrivant l'énergie de la molécule est la somme de l'hamiltonien de rotation, d'un oscillateur harmonique à trois dimensions et d'un terme de couplage rotation-translation. Cette description revient à considérer que la molécule ne tourne plus autour de son centre de masse mais autour d'un centre d'interaction situé sur l'axe de symétrie de la molécule.

La contrainte de la distance au centre d'interaction et de la constante de rappel de l'oscillateur harmonique a permis de retrouver les spectres mesurés dans l'infrarouge lointain. L'évolution des paramètres entre la matrice d'argon et de krypton justifie le plus fort couplage entre la rotation et la translation des molécules en matrice de krypton. Du point de vue des isotopes de l'eau, seul un décalage du centre d'interaction au centre de masse est observé, en accord avec le déplacement du centre de masse d'un isotope à l'autre. La diagonalisation de l'hamiltonien de rotation-translation a révélé que les fonctions d'onde des états propres de l'eau en matrice de gaz rare sont fortement perturbées par rapport à la phase gazeuse avec des mélanges d'états comportant des moments de rotation et de translation différents. Le poids du mélange d'états varie lorsqu'on change de matrice de gaz rare avec des fonctions d'onde en matrice de krypton plus éloignées de celles en phase gazeuse. Lorsqu'on change l'isotope de l'eau, de faibles variations sont observées avec des fonctions d'onde plus perturbées pour les isotopes lourds.

Chapitre IV

Conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare : Confinement et couplage spin-rotation

Contents

IV.1 Étude des isomères de spin nucléaire en laboratoire	180
IV.1.1 Conversion de spin nucléaire en phase gazeuse	181
IV.1.2 Conversion de spin nucléaire en phase solide	181
IV.1.3 Conversion de spin nucléaire à l'interface solide-gaz	182
IV.1.4 Conversion de spin nucléaire en milieu confiné	183
IV.2 Mesure de la conversion de spin nucléaire	184
IV.2.1 Mesure des temps de conversion	185
IV.2.2 Effet de la température sur la CSN	187
IV.2.3 Effet de la matrice de gaz rare sur la CSN	190
IV.2.4 Effet isotopique sur la CSN	192
IV.3 Conversion de spin nucléaire en milieu dilué	194
IV.3.1 Interaction intramoléculaire spin-rotation	194
IV.3.2 Modèle de relaxation quantique	195
IV.4 Couplage spin-rotation	196
IV.4.1 Règles de sélection	196
IV.4.2 Confinement et conversion	198
IV.4.3 Interaction avec les phonons	200
IV.4.3.a Processus direct et processus d'Orbach	200
IV.4.3.b Ajustement des temps de conversion	201

Afin de pallier le manque de techniques d'enrichissement du milieu en une espèce de spin nucléaire pour l'étude de la conversion de l'eau en phase gazeuse, des études en matrices de gaz rare ont été réalisées. La matrice de gaz rare est un environnement modèle pour l'étude de la conversion de spin nucléaire à basse température en permettant d'avoir un environnement contrôlé et des processus observables en laboratoire. La conversion prenant au minimum plusieurs minutes, un déséquilibre entre les populations des différents isomères de spin nucléaire peut être facilement obtenu en changeant rapidement la température de la matrice ([298] et références citées). La mesure des temps de conversion en fonction de la température permet d'apporter des informations précieuses sur les mécanismes de conversion mis en jeu et déterminer les chemins de changement d'états rotationnels lors de la conversion. Les variations d'autres paramètres, comme la concentration ou le gaz rare utilisé, permettent de quantifier l'importance de chaque interaction magnétique (couplage intramoléculaire spin-rotation, couplage intermoléculaire et couplage spin-spin) dans la conversion observée.

L'extrapolation des résultats obtenus en matrice de gaz rare à la phase gazeuse nécessite la quantification des phénomènes exclusifs à la matrice de gaz rare. Nous avons vu au chapitre III que le confinement des molécules en matrice avait un fort impact sur la structure rotationnelle de la molécule d'eau, aussi bien du point de vue de l'énergie des états rotationnels que de leur fonction d'onde. Nous verrons dans ce chapitre que l'interaction intramoléculaire de couplage spin-rotation est le mécanisme dominant de la conversion de spin nucléaire en milieu dilué. Or pour cette interaction, des modèles théoriques [77, 78] ont montré que la structure rotationnelle de la molécule d'eau était le point central pour l'estimation de l'efficacité des chemins de conversion. Ainsi le mélange des fonctions d'onde du rotateur confiné pourrait amener à l'ouverture de nouveaux canaux de conversion interdits en phase gazeuse.

Les effets du confinement sur l'efficacité du couplage spin-rotation se traduisent sur les temps de conversion mesurés. Dans la continuité du chapitre III, les variations des temps de conversion entre les différents isotopes de l'eau en matrices d'argon et de krypton seront au cœur de l'analyse et de l'interprétation de la dynamique de CSN observée. L'objectif de ce chapitre est d'interpréter les variations des temps de conversion observées en fonction de la température pour les différents isotopes de la molécule d'eau. Ce travail poursuit ainsi les études en température initiées par Cédric Pardanaud [298] et poursuivies par le LERMA en collaboration avec l'équipe de Patrick Ayotte de l'Université de Sherbrooke [372, 373].

Après un aperçu des études réalisées pour la compréhension des mécanismes de conversion de spin nucléaire dans différents environnements, nous présenterons la mesure des temps de conversion de spin nucléaire en fonction de la température pour les isotopes de l'eau en matrices d'argon et de krypton. En se basant sur une description rapide du modèle de relaxation quantique [79, 78], les effets de la matrice de gaz rare, en particulier le confinement, seront brièvement discutés.

IV.1 Étude des isomères de spin nucléaire en laboratoire

La compréhension des mécanismes de conversion de spin nucléaire dans différents environnements a été motivée par la mesure d'OPRs hors équilibre dans le milieu interstellaire, milieu hétérogène présentant de fortes interactions entre la phase gazeuse et les grains interstellaires. Afin de fournir des pistes d'interprétation aux phénomènes observés, différents dispositifs expérimentaux ont été développés. Pour traiter la question de la conservation des répartitions de population des isomères de spin nucléaire, les processus de conversion de spin nucléaire en phase

gazeuse, en phase solide et à l'interface solide/gaz doivent être étudiés.

IV.1.1 Conversion de spin nucléaire en phase gazeuse

L'observation des mécanismes de conversion de spin nucléaire en phase gazeuse, comme le couplage spin nucléaire - spin nucléaire ou le couplage spin nucléaire - rotation, est rendue difficile par la nécessité de créer au préalable un déséquilibre entre les populations des différents isomères de spin nucléaire en phase gazeuse. Néanmoins, quelques techniques efficaces pour un nombre restreint de molécules ont permis d'étudier la conversion de spin nucléaire en phase gazeuse (voir chapitre V).

Ces méthodes d'enrichissement en isomère de spin nucléaire sont particulièrement efficaces pour CH_3F dont la CSN en phase gazeuse a été rapportée dans plusieurs études (voir [277, 278, 59, 58]; [79] et références citées) avec des temps de conversion autour de 15 min et dépendant de la pression du gaz [278]. Ces conversions sont bien expliquées par le modèle de relaxation quantique (QRM) [77, 196, 81, 60] correspondant à des couplages intramoléculaires de type spin-rotation puisque l'ajout de molécules paramagnétiques comme O_2 exacerbant les couplages intermoléculaires n'accélère pas la CSN de CH_3F [277]. L'application d'un champ électrique mettant en coïncidence des niveaux énergétiques associés à des espèces de spin nucléaire différent par effet Stark permet de déterminer l'importance du terme de couplage (eq. I.57) entre ces niveaux [25, 58].

Le décalage en énergie des niveaux rotationnels par l'application d'un champ magnétique a également permis la détection de la conversion de spin nucléaire de CH_4 [293]. Le modèle QRM est à nouveau mis en avant pour expliquer la conversion de spin nucléaire du méthane [63] et révèle des temps de conversion fortement dépendants de la température et de la pression. D'autres conversions de spin nucléaire ont par ailleurs été observées pour H_2CO [338, 310, 30] et C_2H_4 [80, 358].

À notre connaissance, la CSN de l'eau n'a pas été observée en phase gazeuse. Manca Tanner et col. [248] ont rapporté des variations de l'OPR de l'eau dans un jet supersonique moléculaire en l'attribuant à de la conversion qui aurait lieu dans les multimères d'eau formés à la naissance du jet. Cependant, une étude récente n'a observé aucune variation de l'OPR quel que soit le nombre de multimères présents dans le jet [150]. L'absence de résultat pour la CSN de l'eau est principalement due au manque de méthode d'enrichissement efficace pour les isomères de spin de l'eau. La question de l'efficacité de la conversion a été traitée théoriquement à partir du modèle QRM [262, 62], estimant des temps de conversion de spin nucléaire de l'eau en phase gazeuse à température ambiante dépendant de la pression avec une valeur moyenne proche de 2 s entre 0.1 Torr et 200 Torr [62].

IV.1.2 Conversion de spin nucléaire en phase solide

La molécule hydrogénée comportant des isomères de spin nucléaire la plus étudiée en phase solide est la molécule de H_2 . La conversion de spin nucléaire de H_2 pur en phase solide, induite par interaction dipolaire magnétique avec les molécules de H_2 avoisinantes, est lente ($\sim 2\%$ /h) [269, 346, 3]. En ajoutant des impuretés au solide de H_2 pur, comme O_2 ou CH_3F , la conversion est catalysée [3] et accélère lorsque la température augmente [342]. Si les interactions entre les molécules de H_2 et des surface métalliques accélèrent fortement la conversion ([145] et références citées), la CSN des molécules de H_2 reste lente lorsqu'elles sont déposées à la surface d'une glace d'eau amorphe à 10 K [181, 82]. En revanche, en co-déposant 0.2 % de O_2 sur une glace d'eau

amorphe à 10 K, les temps de conversion de spin nucléaire diminuent pour atteindre un temps caractéristique $\tau = (600 \pm 50)$ s [82, 134].

L'interprétation des temps de conversion en phase solide pour H_2 est facilitée par le fait que même en phase solide la molécule peut tourner librement. Ainsi, les processus décrits en phase gazeuse peuvent être raisonnablement extrapolés à la phase solide pour des systèmes simples. Dans le cas du méthane, même si seulement 25 % des molécules peuvent effectuer des rotations, des simulations ont montré que la conversion de spin nucléaire par couplages magnétiques inter et intramoléculaires intervenait aussi bien pour les molécules bloquées que celles en rotation, mais avec un temps de conversion plus court pour les molécules les moins gênées [282]. Ces différentes vitesses de conversion ont été observées expérimentalement (voir [314, 356, 357]; [162] et références citées) et se sont révélées dépendre fortement de la température, avec une accélération d'environ 2 ordres de grandeur entre 2 K et 10 K. Typiquement à 5 K, le temps de conversion pour les molécules bloquées est proche de 7 h et de seulement 22 min pour les molécules en rotation.

Les études de la conversion de spin nucléaire de l'eau en phase solide sont peu nombreuses. La molécule d'eau ne tournant pas en phase solide (sauf par effet tunnel), il n'est pas possible de sonder les populations des isomères de spin nucléaire par spectroscopie infrarouge. Bloom & Jones [43] ont rapporté la conversion d'isomères de spin nucléaire de l'eau en phase solide par RMN⁽¹⁾ en suivant les populations des isomères *ortho*, les isomères *para* ayant un spin nul ne sont pas détectables par RMN. Cependant, cette étude ne donne des valeurs quantitatives que pour C_2H_2 , avec des temps de conversion proches de 5 min entre 1 K et 78 K. Des simulations ont montré qu'il y avait conversion de spin nucléaire de l'eau en phase solide avec un temps caractéristique proche de la milliseconde par des processus d'interaction magnétique intermoléculaire [238, 56].

IV.1.3 Conversion de spin nucléaire à l'interface solide-gaz

Les études à l'interface solide-gaz ont montré que les interactions entre ces deux phases pouvaient modifier les populations d'isomères de spin nucléaire en phase gazeuse et impacter la conversion de spin nucléaire. L'interaction la plus courante est la collision entre une molécule du gaz et une surface. Dans le cas de CH_3F [369] et H_2CO [310, 30], les temps de conversion à basse pression sont légèrement plus faibles que ce qui est prédit par le modèle QRM. Or, en diminuant la pression, la probabilité de collision avec la surface de la cellule contenant le gaz devient plus grande que celle entre deux molécules. Cette accélération du temps de conversion observée a ainsi été attribuée aux collisions avec la surface de la cellule qui provoquent des distorsions des états rovibrationnels pouvant conduire à des états en résonance [369].

Amiaud et col. [11] ont montré que D_2 avait des énergies d'adsorption spécifique différentes d'un état rotationnel $J = 0$ à un état rotationnel $J = 1$ sur de la glace d'eau. Ainsi, l'état $J = 0$ correspondant à un isomère *para* est moins lié à la surface d'une glace d'eau. L'adsorption sélective de l'eau sur différents grains poreux a permis de créer une phase gazeuse avec une répartition de populations d'isomères de spin nucléaire en fort déséquilibre par rapport à l'équilibre thermodynamique [367, 207]. Cependant ces résultats n'ont jamais été reproduits par d'autres groupes [384], et sont mis en doute par l'estimation du temps de conversion de l'eau en phase gazeuse [62].

La désorption des molécules depuis les surfaces froides peut avoir des effets sur l'OPR des molécules d'eau en phase gazeuse [408, 174, 175]. Que l'eau soit déposée sur la surface à 10 K, ou formée par réaction chimique entre O et H directement par chimie de surface, l'OPR des

(1). Résonance Magnétique Nucléaire

molécules désorbées thermiquement ou par interaction avec des photons UV est en accord avec la valeur statistique à haute température égale à 3. L'interprétation des mécanismes menant à cet OPR, en accord avec une température supérieure à 50 K, est rendue difficile par le fait que la répartition de population de spin nucléaire dans la phase solide, si toutefois elle est définie, n'est pas connue. Une étape a été franchie en formant la glace d'eau analysée à partir de molécules d'eau piégées en matrice de gaz rare. Comme on le verra dans la section suivante, les matrices de gaz rare permettent de contrôler aisément la répartition des populations des isomères de spin nucléaire en changeant la température. Ainsi, en évaporant à 11 K la matrice de néon ayant permis l'obtention de molécules d'eau dans un état pratiquement purement *para*, la désorption thermique ou photodésorption de la glace a de nouveau conduit à un OPR en phase gazeuse égal à 3 [176]. On retrouve le même résultat par désorption thermique de l'eau enrichie en isomère *para* en matrice d'argon [349].

IV.1.4 Conversion de spin nucléaire en milieu confiné

La conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare a fait l'objet de nombreuses études [328, 189, 138, 22, 137, 298, 2, 232, 300, 4, 349, 372, 373, 409]. Dans le cas de la molécule d'eau, une étude approfondie a été réalisée par C. Pardanaud [298] qui a mesuré le temps caractéristique de conversion de spin nucléaire pour différentes matrices de gaz rare en fonction de la température et de la concentration. Ainsi pour H_2^{16}O en matrice d'argon, les temps de conversion augmentent lorsque la température diminue [298, 373, 409] de (5.4 ± 2.0) min à 30 K jusqu'à (670 ± 40) min à 4.2 K en milieu dilué ($[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}] < 1/1500$). Cette évolution est en accord avec une conversion par interaction intramoléculaire de type spin-rotation [62]. Turgeon et col. [372, 369] ont proposé que l'écart des temps de conversion par rapport à ceux estimés en phase gazeuse [62] résulte des effets du confinement de la molécule d'eau dans la cage formée par les atomes de gaz rare, perturbant les états rotationnels de la molécule et menant éventuellement à l'ouverture de certains canaux de conversion entre ces états. En moyenne, à basse température ($T \sim 4$ K), la conversion est 1.3 fois plus rapide en matrice de krypton qu'en matrice d'argon pour H_2^{16}O et 6.5 fois plus rapide pour les matrices de néon et xénon [4, 298]. Ces variations sont dues en partie au fait que contrairement à l'argon, ces gaz rares présentent des isotopes magnétiques (isotopes avec un spin nucléaire non nul) qui vont accélérer la conversion par couplage spin-spin. Du point de vue de la concentration, les temps de conversion diminuent pour des systèmes concentrés [298]. À 4.2 K, les temps de conversion vont ainsi de (178 ± 20) min à une concentration d'une molécule d'eau pour 50 atomes d'argon et augmentent jusqu'à un plateau autour de 670 min pour une concentration inférieure à 1/1500. La modélisation des interactions intermoléculaires pour les concentrations élevées permet d'expliquer ces variations [298]. Les effets de divers polluants atmosphériques, comme N_2 , O_2 , CO_2 ou CO , sur les cinétiques de conversion se sont révélés être négligeables. Dans le cas d'une pollution par O_2 pour une matrice diluée à 4.2 K, une diminution du temps de conversion de 15 % est observée lorsque la concentration en O_2 est le double de celle en eau [298, 2]. Une étude réalisée sur les différents isotopes de la molécule d'eau en matrice d'argon a révélé que la conversion en milieu dilué autour de 4 K est deux fois plus rapide pour H_2^{18}O et sept fois plus rapide pour H_2^{17}O que pour H_2^{16}O [372]. En augmentant la température à 20 K, ces rapports de temps de conversion chutent, menant à un temps de conversion pour H_2^{18}O égal à celui de H_2^{16}O tandis que la CSN de H_2^{17}O n'est plus que quatre fois plus rapide que celle de H_2^{16}O . Si un couplage spin-spin entre le spin des atomes d'hydrogène et le spin de ^{17}O permet d'expliquer l'accélération de la conversion pour H_2^{17}O , l'accélération de H_2^{18}O et les variations

observées avec la température font toujours débat. On notera que la conversion de spin nucléaire a également été rapportée pour la molécule d'eau dans le complexe $\text{H}_2\text{O} : \text{N}_2$ en matrice d'argon avec un temps de conversion proche de celui de la molécule d'eau isolée [300].

La conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare a également été observée pour d'autres molécules comme CH_4 [189, 138, 232] et NH_3 [189, 148]. Dans le cas du méthane, une dépendance avec la température équivalente à celle de l'eau a été rapportée [138, 232]. Dans cette même étude, il a été montré qu'en perturbant le système avec 0.2 % de O_2 , la conversion de CH_4 est nettement accélérée. Par ailleurs, la conversion de spin nucléaire de CD_4 est plus rapide que celle de CH_4 due au couplage spin-spin [24]. Comme rapportée pour l'eau, l'augmentation de la concentration réduit les temps de conversion grâce aux interactions intermoléculaires [232].

Un autre type de matrice dans laquelle les molécules sont susceptibles de tourner librement à basse température est la matrice de *para*- H_2 . La conversion de l'eau dans cet environnement a été décrite avec un temps caractéristique de conversion de (1900 ± 100) s à 2.4 K [130]. Des mesures sur le méthane ont également été effectuées [265] et la comparaison avec la conversion de CD_4 donne des résultats similaires à ceux obtenus en matrice de gaz rare avec un temps de conversion de spin nucléaire de CD_4 jusqu'à 100 fois plus rapide que celle de CH_4 [266]. On notera également que même si la rotation de CH_3OH est gênée en matrice de *para*- H_2 , la conversion de spin nucléaire a été observée [231].

Un autre environnement se révèle être intéressant pour l'étude de la conversion de spin nucléaire. Les molécules d'eau piégées à l'intérieur de molécules de fullerène (C_{60}) conservent leur capacité à tourner [256]. Cet environnement apporte ainsi un nouveau confinement dont les effets sur les états rotationnels de la molécule d'eau sont à déterminer. Une des particularités des fullères, est qu'il est possible d'étudier une plage de température plus grande que celle accessible avec les matrices cryogéniques (4 K-300 K). La conversion de spin nucléaire dans le fullerène a été rapportée par RMN [247] et des effets isotopiques ont été observés à température ambiante entre H_2^{16}O ($\tau_{\text{CSN}} = (30 \pm 4)$ s) et H_2^{17}O ($\tau_{\text{CSN}} = (16 \pm 3)$ s) [257].

IV.2 Mesure de la conversion de spin nucléaire

Les premières études de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrice de gaz rare ont révélé des variations des temps de conversion avec la température, les isotopes ou les matrices de gaz rare [264, 298, 372, 373]. Si dans certains cas l'ajout d'une interaction inter ou intramoléculaire de type spin-spin permet en partie d'expliquer les variations observées, l'accélération des temps de conversion pour H_2^{18}O par rapport à H_2^{16}O à basse température reste sans interprétation précise. L'objectif de ce chapitre est de mettre en relation les variations des temps de conversion mesurés pour ces systèmes avec les différents confinements perçus par les molécules révélés au chapitre III.

Pour cela, nous avons complété les mesures des temps de conversion en matrice d'argon pour les différents isotopes réalisées par Cédric Pardanaud [298] et Pierre-Alexandre Turgeon [372, 373] afin de permettre une meilleure analyse des mécanismes liées à la conversion et en particulier à basse température ($T < 10$ K). Nous avons également effectué les premières mesures des temps de conversion des isotopes de l'eau, et en particulier de H_2^{17}O , en matrice de krypton.

IV.2.1 Mesure des temps de conversion

Les mesures des temps de conversion ont été réalisées avec le dispositif expérimental COS-PINU, présenté en section III.2.1. À l'image de ce qui a été effectué pour proposer les attributions des raies des spectres de l'eau, le déséquilibre de populations d'isomères de spin nucléaire est obtenu par une trempe ou un recuit rapide par rapport aux temps de conversion. La figure IV.1 donne l'évolution des spectres de H_2^{16}O en matrice d'argon (1/5000) au cours d'une conversion de spin nucléaire à 5 K après une trempe depuis 21 K et à 19 K après un recuit depuis 5.5 K.

Les temps de conversion sont mesurés à partir du suivi des intensités des raies du monomère d'eau. Il a été montré qu'en milieu dilué, la dynamique de conversion suivait une loi exponentielle du premier ordre [2, 298, 300, 372, 373]. Contrairement aux mesures d'intensité absolue pour l'estimation de l'écart en énergie entre les niveaux *ortho* et *para* (voir section III.6.2), seule une

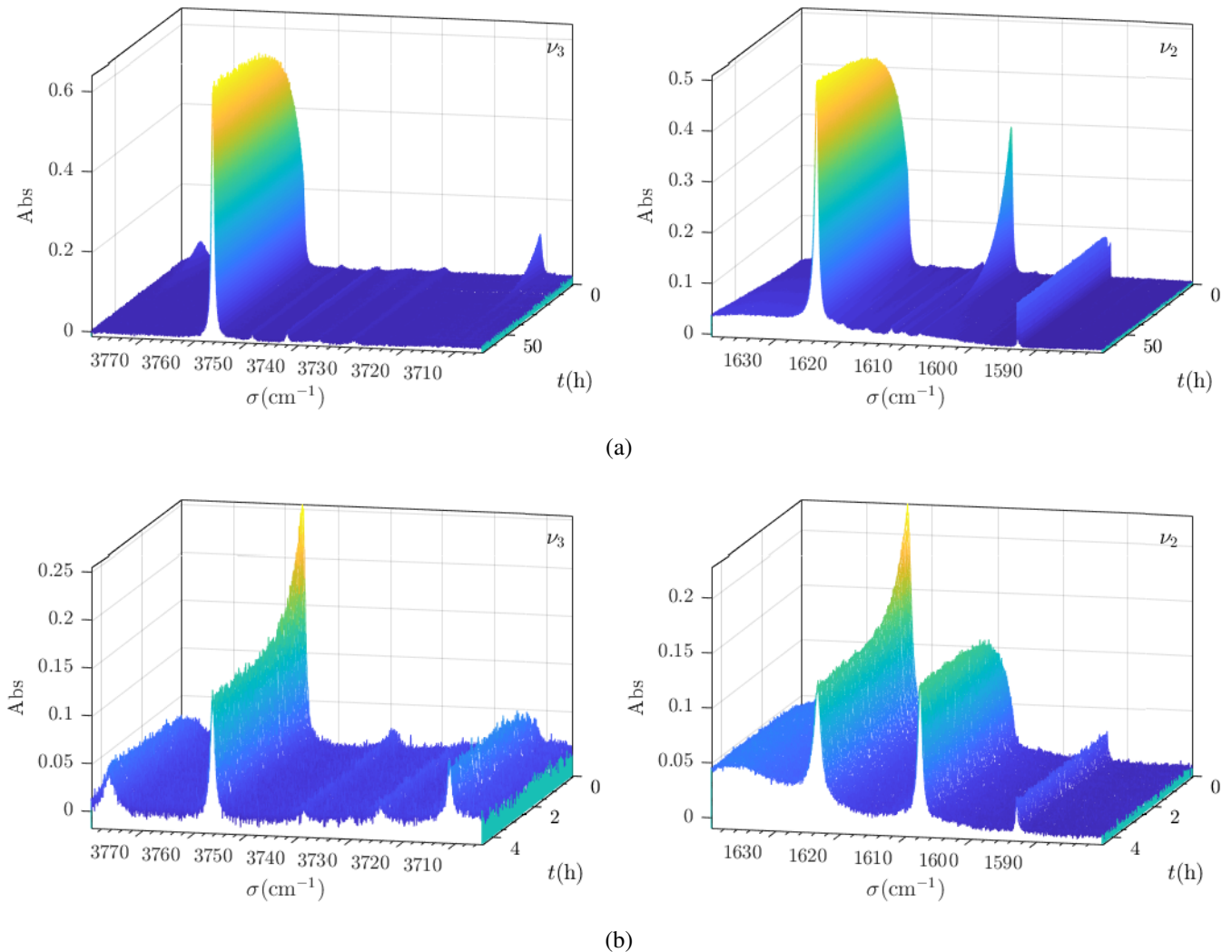


Fig. IV.1 Évolution des spectres dans les bandes de vibration ν_3 (colonne de gauche) et ν_2 (colonne de droite) pendant la conversion de spin nucléaire de H_2^{16}O en matrice d'argon (1/5000) (a) à 5 K après une trempe depuis 21 K et (b) à 19 K après un recuit depuis 5.5 K.

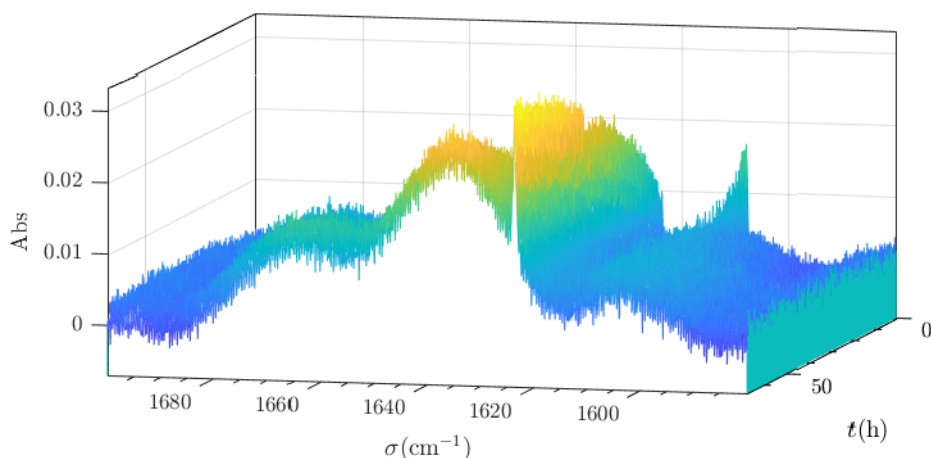


Fig. IV.2 Suivi de la redéposition à 4 K de l'eau résiduelle dans la chambre d'analyse sur un échantillon d'argon de 40 Torr déposé à 20 K. Les raies de l'eau en matrice d'argon à 1623 cm^{-1} et 1607 cm^{-1} sont dues à la pollution du gaz d'argon par les molécules d'eau présentes dans la ligne de gaz.

mesure relative est nécessaire pour la mesure des temps de conversion. Ainsi, si il n'y a pas de variations de la ligne de base pendant la durée des mesures, le choix de la ligne de base n'a pas d'impact sur l'estimation des temps de conversion. L'évolution des intensités en fonction du temps est modélisée par la relation :

$$I(t) = Ae^{-t/\tau} + B \quad (\text{IV.1})$$

où τ est le temps de conversion et A et B des paramètres libres. Nous avons pris soin d'attendre la fin de la conversion afin d'avoir l'évolution exponentielle complète pour effectuer l'ajustement.

Comme déjà mentionné précédemment, la perturbation de la ligne de base observée sur la figure IV.1b dans le mode de vibration ν_2 correspond au spectre d'absorption de la glace d'eau provenant de la redéposition de l'eau résiduelle dans la chambre d'analyse. L'évolution du spectre de la glace d'eau sur un dépôt d'argon est représentée dans la plage spectrale du mode de vibration ν_2 sur la figure IV.2. On observe un spectre large entre 1600 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} . Les oscillations peuvent provenir des franges d'égale épaisseur de l'échantillon. On notera également la présence des transitions fondamentales de l'eau en matrice d'argon provenant des molécules d'eau adsorbées sur les parois de la ligne de gaz et du tube de dépôt. Le taux de redéposition dépend principalement de la quantité d'eau introduit par le mélange gazeux ainsi que du temps écoulé depuis l'évaporation du dernier échantillon. Aussi il peut arriver que le taux de redéposition soit suffisamment important pour que l'absorbance de la glace d'eau perturbe les mesures de l'intensité des raies du monomère d'eau. Dans ce cas, comme une redéposition variant linéairement en fonction du temps est observée, le paramètre B dans l'équation (IV.1) pour la modélisation des intensités devient une fonction affine du temps. La figure IV.3 donne un exemple d'un ajustement des variations d'intensité de H_2^{17}O en matrice d'argon à 4 K en fonction du temps en prenant B égale à une constante ou à une fonction affine. On constate que pour la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_3 , un ajustement avec B constant en fonction du temps permet bien de décrire l'évolution de l'intensité avec un temps de conversion de (98 ± 4) min. En revanche

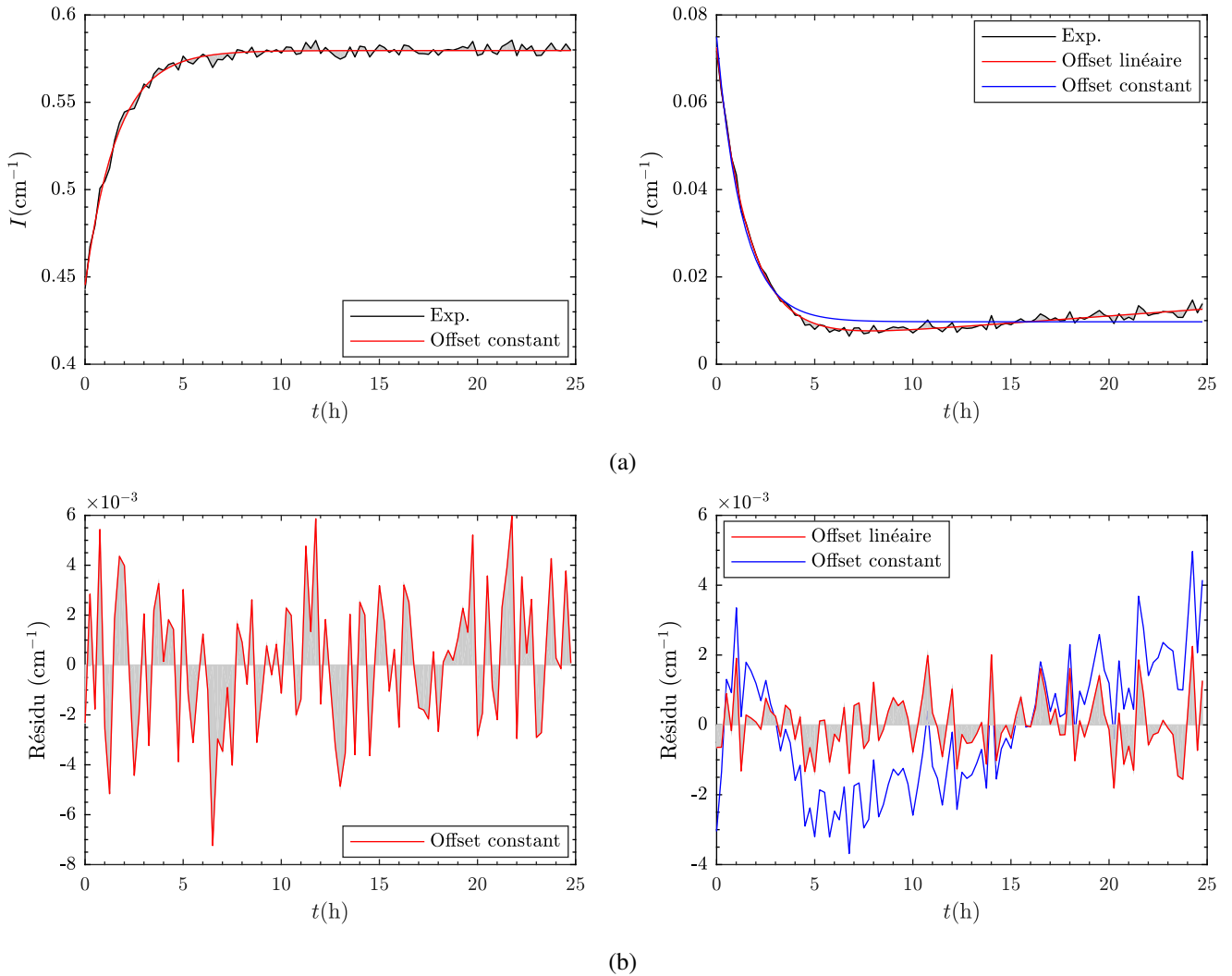


Fig. IV.3 (a) Ajustements exponentiels des évolutions des intensités de H_2^{17}O en matrice d'argon ($1/5000$) à 4 K après une trempe depuis 10 K pour la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_3 (colonne de gauche) et pour la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 (colonne de droite) (b) Résidus de l'ajustement.

pour la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 , l'utilisation d'un paramètre B dépendant linéairement du temps donne un ajustement de meilleure qualité avec un temps de conversion en bon accord avec la transition *para* (98 ± 5 min) alors qu'un ajustement avec B constant sous-estime le temps de conversion (79 ± 7 min).

IV.2.2 Effet de la température sur la CSN

Nous avons mesuré le temps de conversion de H_2^{16}O en matrice d'argon entre 4 K et 30 K dans un échantillon dilué ($1/5000$) en suivant l'évolution de cinq transitions du monomère d'eau dont quatre se trouvent dans le mode de vibration ν_2 ($0_{00} \rightarrow 1_{11}$, $1_{01} \rightarrow 1_{10}$, $1_{10} \rightarrow 1_{01}$, $1_{11} \rightarrow 0_{00}$)

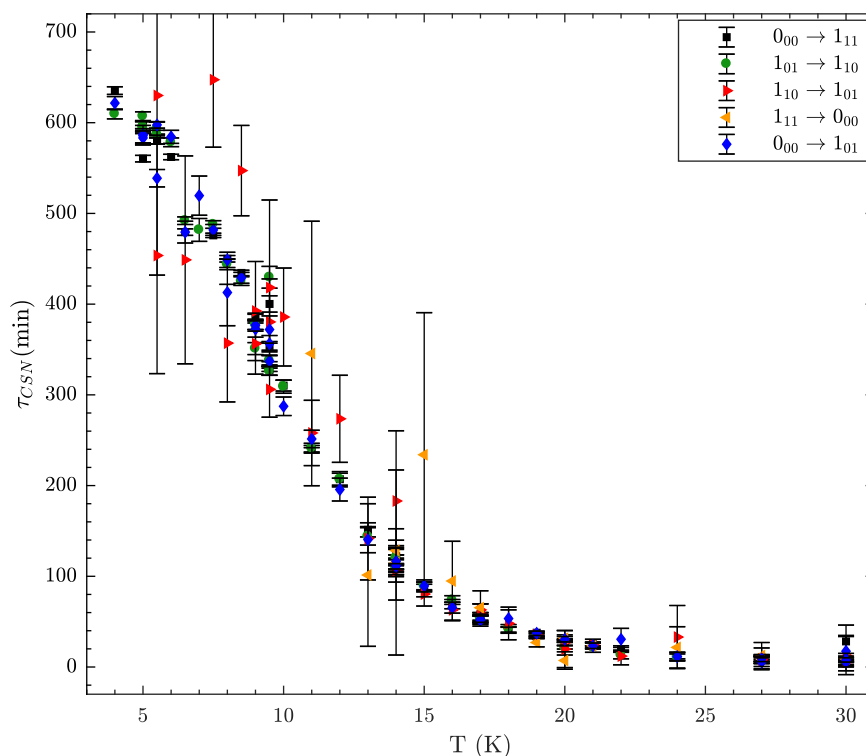


Fig. IV.4 Évolution des temps de conversion en fonction de la température pour H_2^{16}O en matrice d'argon (1/5000) mesurés sur les cinq transitions les plus isolées dans l'infrarouge moyen.

et une dans la bande de vibration ν_3 ($0_{00} \rightarrow 1_{01}$). L'évolution de ces transitions à l'équilibre thermodynamique à différentes températures a déjà été présentée en figure III.29. L'évolution des temps de conversion pour ces transitions est représentée dans la figure IV.4 et les valeurs sont listées dans la table IV.1.

On retrouve ici l'évolution typique des temps de conversion avec la température [298, 372, 373]. Le temps de conversion diminue lorsque la température augmente et on observe un écart du temps de conversion de deux ordres de grandeur entre 4 K et 30 K [298, 372, 373]. On constate que les temps de conversion mesurés pour chaque transition sont en bon accord, à l'exception de ceux mesurés pour les raies chaudes à basse température compte tenu du fait qu'elles sont peu intenses. Entre les trois transitions fondamentales, on observe seulement de légers écarts entre les temps de conversion mesurés pour la transition *ortho*. Le temps de conversion estimé pour cette transition est généralement un peu plus faible que celui déterminé pour les transitions *para*. Un des inconvénients des raies *para* pour la mesure des temps de conversion à basse température est que leur absorbance est proche de 1. Elles sont donc dans la limite de la plage de linéarité du détecteur. Par ailleurs, la transition *para* dans la bande de vibration ν_2 à un profil asymétrique avec des ailes qui s'étendent relativement loin. L'analyse de la CSN à l'aide de cette raie est ainsi perturbée par la proximité de la raie *ortho* $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ mais également par la bande d'absorption de la glace d'eau (Fig. IV.2). Pour la transition dans la bande de vibration ν_3 , le rapport signal-sur-bruit est moins bon du fait de l'augmentation de la diffusion lumineuse de l'échantillon et de la baisse du flux de photons dans cette région spectrale. En conséquence, la mesure du temps de

TABLE IV.1 – Temps de conversion de H_2^{16}O en matrice d'argon (1/5000) en fonction de la température mesurés pour différentes transitions.

T (K)	τ (min)				
	p : $0_{00} \rightarrow 1_{01}^a$	p : $0_{00} \rightarrow 1_{11}^b$	o : $1_{01} \rightarrow 1_{10}^b$	o : $1_{10} \rightarrow 1_{01}^b$	p : $1_{11} \rightarrow 0_{00}^b$
4	622±7	635±4	610±5		
5	585±2	585±21	599±7		
5.5	540±2	565±25	579±20	454±130	
6	584±7	562±3	578±5		
6.5	479±12	479±4	492±4	449±115	
7	520±20	614±15	482±13		
7.5	482±6	476±2	488±4	647±74	
8	449±8	450±4	444±6	357±65	
8.5	429±6	434±3	425±5	547±50	
9	375±3	380±6	364±19	374±25	
9.5	347±14	341±19	332±31	343±53	
10	287±10	310±6	309±7	386±54	
11	251±10	241±4	241±5	258±36	346±146
12	196±13	207±7	207±8	274±48	
13	140±14	151±8	144±10	142±46	101±79
14	113±3	122±2	113±6	132±44	81±71
15	89±7	88±4	89±4	80±13	234±127
16	65±6	68±4	74±5	63±11	95±44
17	52±1	56±3	54±1	61±3	33±46
18	53±10	41±4	43±4	48±18	
19	37±2	38±1	32±1	35±2	27±5
20	31±3	28±1	26±6	23±5	20±17
21	23±3	25±2	22±2	25±3	23±7
22	31±12	20±4	13±4	12±10	
24	11±5	13±4	11±4	33±35	22±23
27	7±3	10±1	9±1	8±1	11±3
30	11±5	17±15	5±2	9±5	5±6

Notes. (a) Mode de vibration ν_3 . (b) Mode de vibration ν_2 .

conversion est moins précise. Par la suite, on ne considérera que le temps de conversion mesuré sur la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 .

Les temps de conversion que nous avons obtenus sont légèrement plus faibles que ceux obtenus par C. Pardanaud [298] et P.-A. Turgeon [372] notamment à basse température. On trouve ainsi un temps de conversion à 8 K environ 8 % plus faible que celui mesuré par C. Pardanaud [298] et 20 % plus faible que celui estimé par P.-A. Turgeon [372]. On notera que des concentrations en eau différentes ont été préparées avec une concentration 1/2000 pour C. Pardanaud [298] et 1/1000 pour P.-A. Turgeon [372] contre 1/5000 dans cette étude. Néanmoins l'évolution des temps de conversion en fonction de la concentration indique que pour une concentration inférieure à 1/1000, les temps de conversion ne sont plus réellement sensibles à la concentration et que la tendance est au ralentissement de la conversion [298]. Un échantillon plus chaud que

la température de consigne dans nos mesures pourrait expliquer les variations observées. Néanmoins, la comparaison des écarts d'énergie entre les niveaux rotationnels mesurés dans le FIR et estimés à partir du rapport d'intensité avec la température (section III.6.2) semble indiquer que notre échantillon est bien à la température du substrat lue par la sonde de température.

IV.2.3 Effet de la matrice de gaz rare sur la CSN

Des variations des temps de conversion en fonction des matrices de gaz rare dans un environnement dilué (1/2000) ont déjà été rapportées avec une diminution du temps de conversion à 4.2 K lorsque la masse du gaz rare augmente à l'exception du néon qui possède un temps de conversion similaire au xénon [298]. Dans le cas du krypton et du xénon, la présence d'isotopes magnétiques (11.5 % et 47.62 % pour le xénon [298]) est un facteur d'accélération de la conversion de spin nucléaire par rapport au cas de l'argon. Dans le cas du néon, où le taux d'isotope magnétique est faible (0.27 % [298]), la matrice étant plus légère, elle peut donc absorber plus efficacement l'énergie rotationnelle de la molécule d'eau et induire une CSN plus efficace (voir section IV.3.2). Le fait que les raies rovibrationnelles soient plus larges dans le néon solide comparativement à l'argon solide abonde dans ce sens.

Afin de voir si d'autres processus peuvent expliquer les accélérations des temps de conversion nous avons mesuré le temps de conversion de H_2^{16}O en matrice de krypton (1/3500) en fonction de la température à partir de la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 . Les résultats

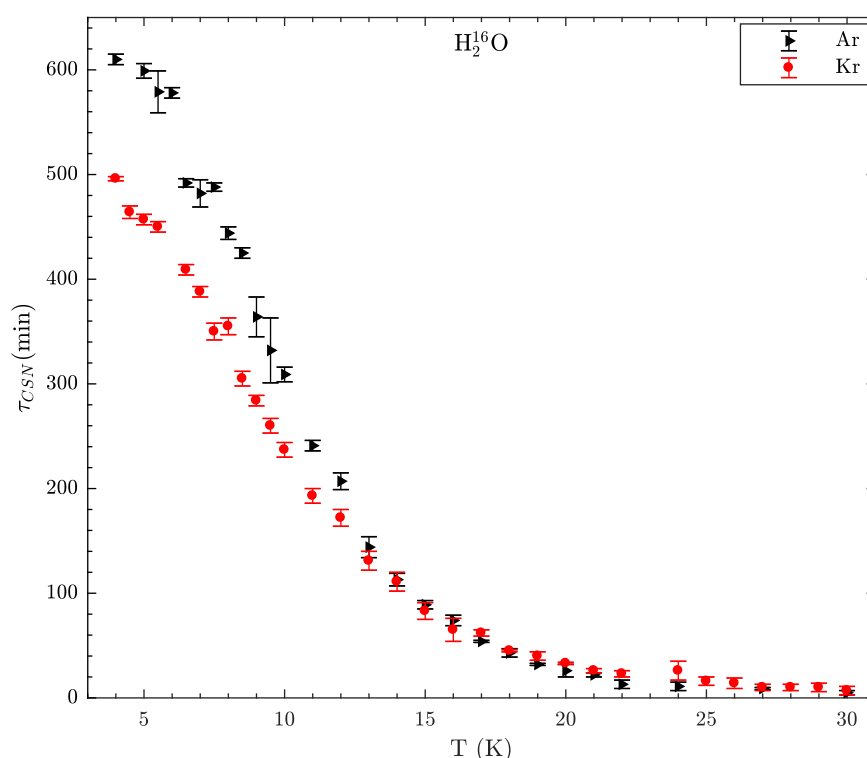


Fig. IV.5 Évolution des temps de conversion en fonction de la température pour H_2^{16}O en matrices d'argon (1/5000) et de krypton (1/3500) mesurés à partir de la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 .

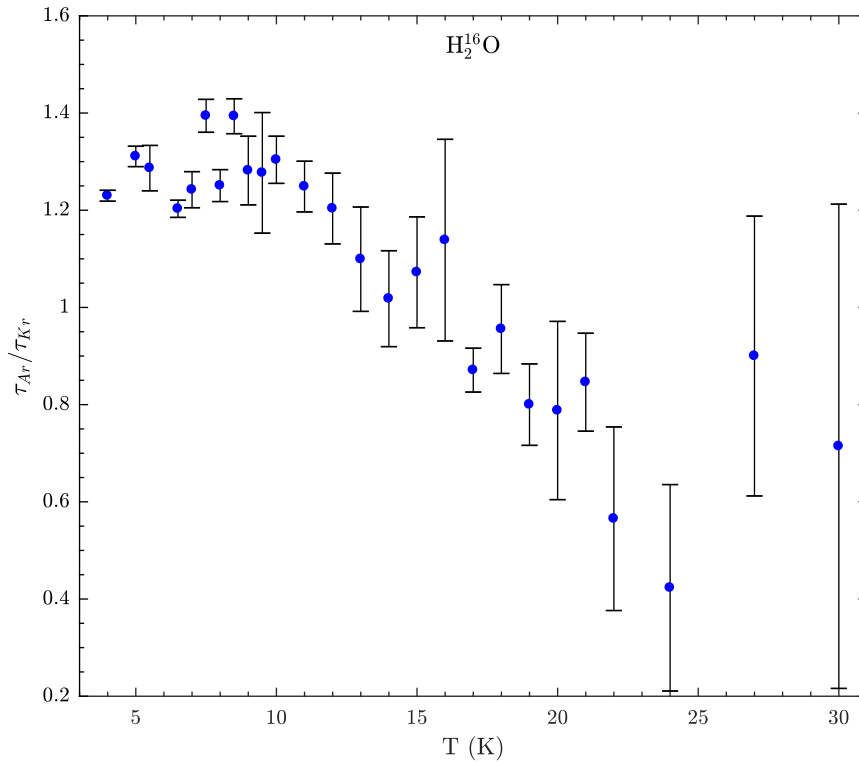


Fig. IV.6 Rapport des temps de conversion de $H_2^{16}O$ en matrices d'argon et de krypton mesurés à partir de la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 .

sont donnés dans la figure IV.5 et les valeurs sont données dans la table IV.2 à la page 193. À nouveau on retrouve l'accélération de la conversion en matrice de krypton à basse température avec un temps de conversion à 4 K en très bon accord avec ce qui a déjà été rapporté [298]. En revanche, si l'évolution globale des temps de conversion en fonction de la température est la même en matrices d'argon et de krypton, on voit que le décalage des temps de conversion entre les deux matrices s'estompe lorsque la température augmente et les temps de conversion des deux matrices deviennent égaux à $T = 14$ K. Nous avons vérifié que la différence de concentration entre les deux matrices n'intervient pas dans les variations de temps de conversion en mesurant un temps de conversion de (487 ± 8) min pour $H_2^{16}O$ en matrice de krypton à la concentration 1/5000, en bon accord avec la valeur (496 ± 2) min obtenue pour une concentration 1/3500. Ceci est cohérent avec le fait qu'on est toujours dans la limite des milieux dilués pour lesquels il n'y a pas de variation du temps de conversion avec la concentration [298].

En considérant le rapport des temps de conversion entre ces deux environnements (Fig. IV.6), on constate deux régimes : (i) en dessous de 10 K, le rapport des temps de conversion est constant avec la conversion en matrice de krypton environ 1.3 fois plus rapide que celle en matrice d'argon puis (ii) on observe une décroissance linéaire du rapport de temps de conversion jusqu'à des temps de conversion en matrice de krypton environ deux fois plus courts qu'en matrice d'argon. Ainsi, si l'accélération de la conversion en matrice de krypton à basse température peut raisonnablement être attribuée à des couplages spin-spin dus à la présence d'isotope magnétique, l'évolution du rapport et le fait qu'on observe une inversion dans les temps de conversion révèlent la présence

d'autres processus qui pourraient être attribués aux états chauds qui se peuplent ou encore à l'augmentation de la densité de phonons à des énergies plus hautes.

IV.2.4 Effet isotopique sur la CSN

On considère à présent l'évolution des temps de conversion en fonction de la température pour les différents isotopes. Une précédente étude a montré qu'en matrice d'argon, les temps de conversion de H_2^{17}O sont sept fois plus courts que ceux de H_2^{16}O et seulement deux fois plus

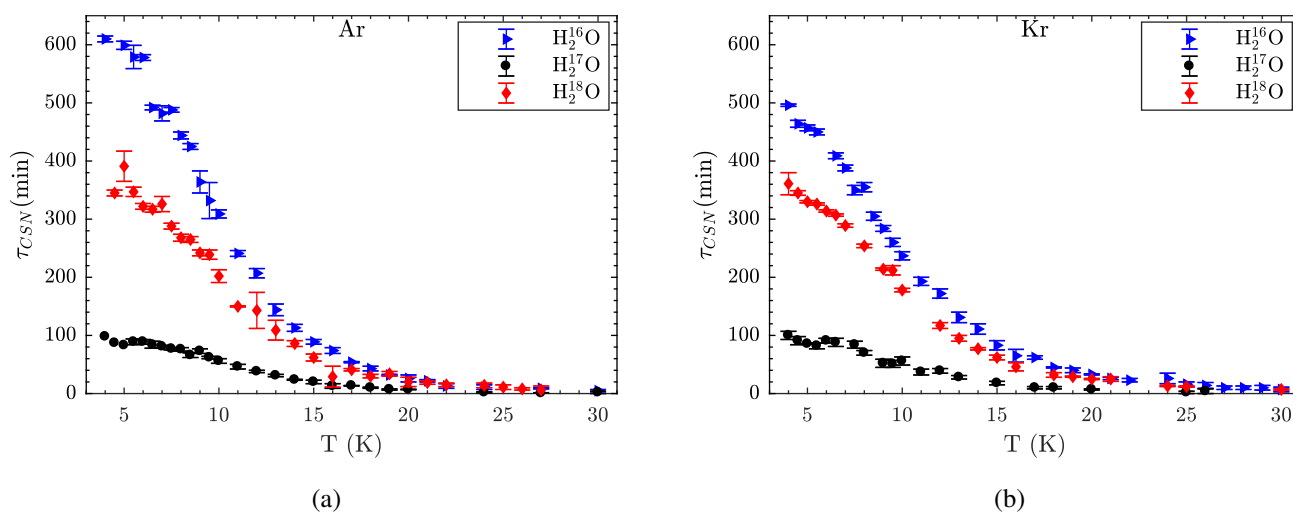


Fig. IV.7 Évolution des temps de conversion en fonction de la température pour H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O (a) en matrice d'argon (1/5000) et (b) en matrice de krypton (1/3500). Les temps de conversion sont mesurés à partir de la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 .

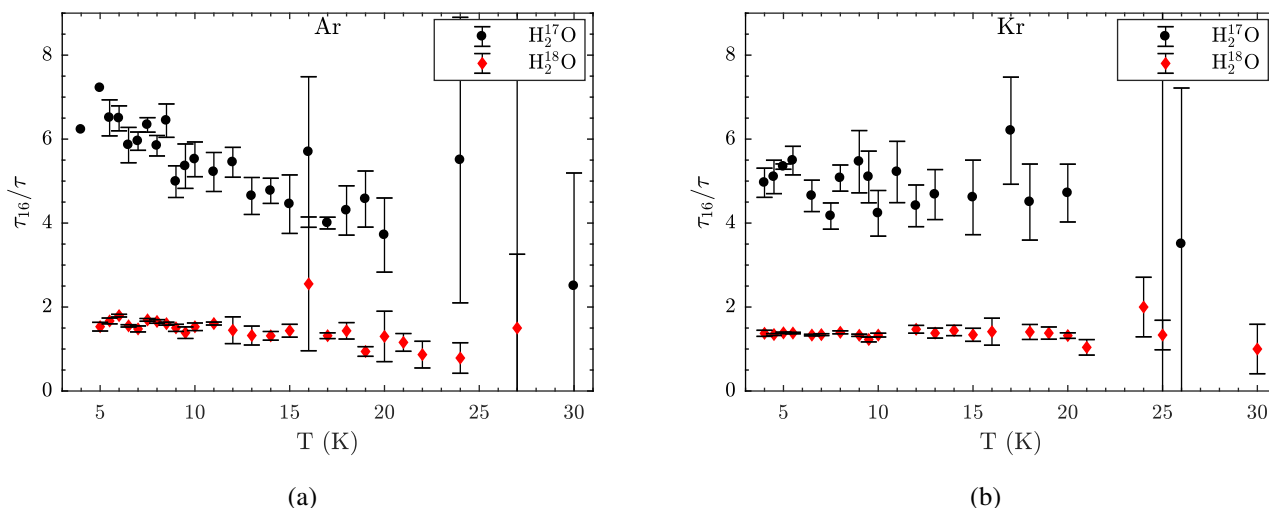


Fig. IV.8 Évolution du rapport des temps de conversion des isotopes H_2^{17}O et H_2^{18}O par rapport à H_2^{16}O en fonction de la température (a) en matrice d'argon (1/5000) et (b) en matrice de krypton (1/3500). Les temps de conversion sont mesurés à partir de la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 .

TABLE IV.2 – Temps de conversion des isotopes de l'eau en matrices d'argon (1/5000) et de krypton (1/3500) en fonction de la température mesurés pour la transition *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ dans la bande de vibration ν_2 .

T (K)	τ (min)					
	Ar			Kr		
	H_2^{16}O	H_2^{17}O	H_2^{18}O	H_2^{16}O	H_2^{17}O	H_2^{18}O
4	610±5	98±5		496±2	100±7	361±19
4.5		87±4	345±5	464±6	91 ±7	345±4
5	599±7	83±6	391±26	457±5	85.5±0.4	330±2
5.5	579±20	89±2	347±8	450±5	82 ±5	326±2
6	578±5	89±2	322±5		91±4	314±2
6.5	492±4	84±3	317±5	409±5	88±7	307±2
7	482±13	81±4	326±13	388±5		289±3
7.5	488±4	77±4	288±5	350±8	84±6	
8	444±6	76±2	268±6	355±8	70±4	254±3
8.5	425±5	66±4	265±5	305±7		
9	364±19	73±4	242±5	284±5	52±7	214±2
9.5	332±31	62±2	239±8	260±7	51±6	212±8
10	309±7	56±2	202±11	237±7	56±7	178±3
11	241±5	46.2±0.8	150±1	193±7	37±5	
12	207±8	38±3	143±31	172±8	39±4	117±5
13	144±10	31±4	109±17	131±9	28±3	95±5
14	113±6	23.7±0.4	86±5	111±9		77±2
15	89 ±4	20±1	62±6	83±8	18±3	62±4
16	74 ±5	13±1	29±18	65±11		46±7
17	54 ±1	13.5±0.4	41±2	62±3	10±2	
18	43 ±4	10±1	30±3	45±1	10±2	32±4
19	32 ±1	7±1	34±4	40±4		29±1
20	26 ±6	7±1	20±8	33±1	7±1	25±1
21	22 ±2		19±3	26±2		25±4
22	13 ±4		15±3	23±3		
24	11 ±4	2±1	14±4	26±9		13±1
25			11±4	16±4	2±2	12±1
26			8±2	14±5	4±4	
27	9 ±1	0.6±0.8	6±7	10±3		
28				10±3		
29				10±4		
30	5 ±2	2±2		7±4		7±1

courts pour H_2^{18}O [372] à 4 K. En augmentant la température ces rapports de vitesse tendent vers 4 pour H_2^{17}O et 1 pour H_2^{18}O à 25 K.

On donne sur la figure IV.8 et dans la table IV.2, les temps de conversion des isotopes de l'eau en fonction de la température en matrices d'argon et de krypton. On observe bien les effets isotopiques en matrice d'argon présentés par P.-A. Turgeon [372], et on constate le même type d'évolution en matrice de krypton. Si on regarde les variations des temps de conversion des isotopes par rapport aux temps de conversion de H_2^{16}O , on obtient des écarts légèrement plus faibles en matrice d'argon à basse température que ceux déjà rapportés [372], avec seulement un facteur 6.5 pour H_2^{17}O et un facteur 1.5 pour H_2^{18}O à 4 K. Avec l'augmentation de la température, on retrouve bien un abaissement de l'écart par rapport à H_2^{16}O à 4 pour H_2^{17}O et à 1 pour H_2^{18}O en matrice d'argon. En revanche, en matrice de krypton, on n'observe pas de variation notable avec la température du rapport des temps de conversion pour les différents isotopes. En moyenne, on obtient un temps de conversion 5.2 ± 0.9 fois plus faible pour H_2^{17}O et 1.3 ± 0.1 fois plus faible pour H_2^{18}O par rapport à H_2^{16}O . Étonnamment, les temps de conversion des isotopes lourds sont en bon accord entre les deux matrices de gaz rare quelle que soit la température.

L'accélération de la conversion de H_2^{17}O peut être interprétée par le fait que ^{17}O possède un spin nucléaire égal à $5/2$. Ainsi, le mécanisme de conversion intramoléculaire de type spin-spin est un autre chemin de conversion possible et réduit les temps de conversion observés. L'accélération de la conversion de H_2^{18}O à basse température ne possède pour le moment aucune interprétation solide. Nous considérerons dans la section IV.4, si les légères différences de structure rotationnelle et de décomposition de la fonction d'onde du rotateur confiné entre H_2^{16}O et H_2^{18}O déduites au chapitre III peuvent expliquer les variations de temps de conversion observées.

IV.3 Conversion de spin nucléaire en milieu dilué

Les molécules d'eau étant piégées dans les cages formées par les atomes de gaz rare, la conversion de spin nucléaire peut uniquement intervenir par des mécanismes d'interaction magnétique inter ou intramoléculaire. Les études des temps de conversion en fonction de la concentration ont montré qu'à forte concentration, la conversion est principalement activée par des processus intermoléculaires de type spin-spin entre deux molécules dans des cages voisines [298]. Afin de se rapprocher des mécanismes de conversion en phase gazeuse, nous nous sommes placés dans un milieu dilué pour lequel le mécanisme magnétique majoritaire permettant la conversion de spin nucléaire est un couplage intramoléculaire de type spin-rotation. Nous allons décrire la dynamique de conversion de spin nucléaire prédite pour ce type d'interaction pour évaluer dans quelle mesure ces interactions peuvent expliquer les temps de conversion mesurés en matrices de gaz rare pour les isotopes de l'eau.

IV.3.1 Interaction intramoléculaire spin-rotation

Le couplage entre isomères de spin nucléaire par une interaction intramoléculaire de type spin-rotation a été introduit par Curl et col. [102]. Dans ce modèle, la rotation de la molécule génère un champ magnétique qui peut interagir avec le spin nucléaire du proton. Comme au premier ordre, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [51], le champ magnétique moyen produit par les électrons est nul [25], le terme de couplage entre le spin d'un proton et le

champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$ généré par le reste des noyaux est alors [196] :

$$V_{SR} = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{H}} \quad (\text{IV.2})$$

où $\vec{\mu}$ est le moment magnétique nucléaire du noyau sur lequel s'exerce le champ magnétique. Le champ magnétique au niveau du noyau n produit par la particule k ayant une charge q_k et une vitesse v_k est défini par la loi de Biot-Savart [25]

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{\mu_0 q_k}{4\pi^n R_k^3} \left[\vec{v}_k \times \vec{R}_k \right] \quad (\text{IV.3})$$

où \vec{R}_k est le vecteur allant du proton n à la charge k . En exprimant la vitesse des noyaux en fonction de la distance au centre de masse et de la vitesse angulaire, on peut réécrire le champ magnétique en fonction du moment angulaire \vec{J} et des moments d'inertie.

D'un autre côté, on a vu au chapitre I, que le moment magnétique nucléaire du noyau était relié à son moment de spin \vec{I} . Il est ainsi possible d'exprimer le terme d'interaction magnétique intramoléculaire sous la forme :

$$V_{SR} = \sum_n {}^n I \cdot {}^n C \cdot J \quad (\text{IV.4})$$

où ${}^n I$ est le moment de spin nucléaire du proton n et ${}^n C$ le tenseur spin-rotation associé au proton n . Dans le cas de la molécule d'eau, seuls les deux atomes d'hydrogène sont pris en compte dans cette somme. La rotation de la molécule d'eau peut ainsi générer un mélange des états rotationnels de chacun des isomères de spin nucléaire.

IV.3.2 Modèle de relaxation quantique

À partir de ce terme de couplage, le modèle de relaxation quantique [77, 78, 25, 79] permet de décrire la dynamique de conversion de spin nucléaire en fonction de la température. D'un point de vue physique, l'interaction spin-rotation va créer un couplage entre les états des deux isomères de spin nucléaire pendant le temps entre deux collisions de la molécule avec son environnement. Ainsi lors de la collision suivante, la fonction d'onde de la molécule a une probabilité non nulle d'être projetée dans un des deux états de spin nucléaire [79]. En considérant une perturbation du premier ordre, il est possible d'écrire la dynamique de conversion sous la forme d'une décroissance exponentielle avec le taux de conversion $\gamma = 1/\tau_{CSN}$ qui s'écrit sous la forme [77] :

$$\gamma(T) = \sum_{o,p} \frac{2T_{op} |\langle \psi_o | V_{SR} | \psi_p \rangle|^2}{T_{op}^2 + \Delta\sigma_{op}^2} (n_o(T) + n_p(T)) \quad (\text{IV.5})$$

où la somme est effectuée sur tous les états rotationnels $|\psi_{o,p}\rangle$ couplés. On rappelle que T_{op} est le taux de décohérence permettant la projection de la fonction d'onde mélangée sur un des états de spin nucléaire. La dépendance en température de ce taux de conversion est reliée aux populations n_o et n_p des états $|\psi_o\rangle$ et $|\psi_p\rangle$ séparés en énergie de $\Delta\sigma_{op}$.

L'efficacité de la conversion dépend donc de trois paramètres : (i) des règles de sélection entre les états couplés qui interviennent dans le calcul du potentiel de couplage spin-rotation, (ii) de la structure rotationnelle de la molécule qui favorisera les chemins de conversion entre des niveaux proches et peuplés à la température considérée et (iii) à la capacité à projeter rapidement les états rotationnels perturbés sur un des isomères de spin nucléaire. Nous avons déjà déterminé

la structure rotationnelle de la molécule d'eau en matrice de gaz rare au chapitre III en révélant les déplacements des états rotationnels par rapport à la phase gazeuse dus au couplage rotation-translation ainsi que les perturbations des fonctions d'onde.

Pour permettre la conversion de spin nucléaire par interaction intramoléculaire de type spin-rotation, le modèle QRM nécessite une interaction entre la molécule et son environnement pour rendre effectif le mélange des états. En phase gazeuse, ces interactions surviennent suite à des collisions entre les molécules du gaz. En matrice de gaz rare, du fait du confinement des molécules, les collisions entre deux molécules d'eau ne sont plus possibles. En revanche les matrices de gaz rare sont parcourues par des phonons avec une fréquence de coupure autour de 50 cm^{-1} (table III.1) en matrices d'argon et de krypton et qui peuvent interagir avec les molécules d'eau. L'interaction avec les phonons de la matrice devient ainsi un bon moyen de relaxer l'énergie des molécules d'eau lors de la conversion [339, 373, 409].

IV.4 Couplage spin-rotation

IV.4.1 Règles de sélection

Le calcul du potentiel d'interaction spin-rotation a fait l'objet de plusieurs études [102, 77, 166, 196, 25, 167, 79, 80, 81, 58, 262, 368, 369, 61, 62, 63]. Compte tenu des différentes bases utilisées pour décrire les fonctions d'onde rotationnelles, l'utilisation de ces résultats n'est pas simple. Par ailleurs, les représentations adoptées ne sont pas toujours indiquées ce qui a un impact direct sur les règles de sélection étant donné que l'écriture des fonctions d'onde rotationnelles dépend de la représentation (voir table I.5).

Dans le but d'analyser les temps de conversion en fonction de la température, nous avons cherché à calculer le potentiel d'interaction spin-rotation. Ces calculs sont toujours en cours de développement en collaboration avec Jonathan Vermette, Clément Wespiser et Yulia Kalugina de l'Université de Sherbrooke. Nous donnons ici l'état d'avancement du calcul et les premiers résultats obtenus.

Pour compléter l'expression du potentiel d'interaction donné dans l'équation (IV.4), il faut le symétriser en lui ajoutant son conjugué hermitien [196]. Le point de départ du calcul correspond donc à :

$$V_{SR} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^2 [J \cdot {}^n C \cdot {}^n I + {}^n I \cdot {}^n \tilde{C} \cdot J] \quad (\text{IV.6})$$

On cherche à obtenir l'intensité du terme de couplage entre un état *ortho* noté $|J_o k_o I_o F_o M_o\rangle$ et un état *para* noté $|J_p k_p I_p F_p M_p\rangle$, avec $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ le moment angulaire total et M sa projection sur un des axes du laboratoire. À la suite d'un calcul relativement long, en utilisant le théorème de Wigner-Eckart et en appliquant les règles sur les produits tensoriels, on trouve une expression de

la forme :

$$\begin{aligned}
\langle J_o k_o I_o F_o M_o | V_{SR} | J_p k_p I_p F_p M_p \rangle &= \frac{3}{4} \sum_n (-1)^{-k_o} \delta_{F_o F_p} \sqrt{(2J_o + 1)(2J_p + 1)} \\
&\times \sum_{l=0}^2 \sqrt{(2l + 1)} (-1)^{nn} C_{\delta,0}^{l0} \begin{pmatrix} J_o & l & J_p \\ -k_o & k_o - k_p & k_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_o & 0 & F_p \\ -M_o & 0 & M_p \end{pmatrix} \\
&\times \left[(-1)^{-M_o+l} \sqrt{2F_p + 1} \begin{Bmatrix} J_o & J_p & 1 \\ I_p & I_o & F_o \end{Bmatrix} \sqrt{J_o(J_o + 1)(2J_o + 1)} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & l \\ J_p & J_o & J_o \end{Bmatrix} \right. \\
&\left. + (-1)^{-M_p} \sqrt{2F_o + 1} \begin{Bmatrix} J_o & J_p & 1 \\ I_p & I_o & F_p \end{Bmatrix} \sqrt{J_p(J_p + 1)(2J_p + 1)} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & l \\ J_o & J_p & J_p \end{Bmatrix} \right]
\end{aligned} \tag{IV.7}$$

Cette expression est assez proche de celle obtenue par Ilisca & Bahloul [196] avec quelques signes et coefficients multiplicatifs différents. On obtient ainsi un terme dépendant des coordonnées du tenseur spin-rotation en coordonnées sphériques ${}^n C_{\delta,0}^{l0}$ et de coefficients 3-j et 6-j. À notre niveau de compréhension du calcul, l'établissement de cette expression ne fait pas intervenir le choix d'une représentation. Les premières règles de sélection qui découlent de ce calcul sont [102, 81, 62, 368] :

$$\begin{aligned}
\Delta F &= 0 \\
\Delta J &= 0, \pm 1 \\
\Delta M &= 0
\end{aligned} \tag{IV.8}$$

Pour aller plus loin et obtenir les règles de sélection sur les k de la fonction d'onde du rotateur asymétrique, il faut considérer les règles annulant le coefficient 3-j. On obtient ainsi [196] :

$$\Delta k = 0, \pm 1, \pm 2 \tag{IV.9}$$

Cependant, en considérant ces règles de sélection et les décompositions des états rotationnels dans les différentes représentations (table I.5), on observe des temps de conversion qui varient d'une représentation à l'autre. Une partie du problème peut résider dans l'expression du tenseur spin-rotation en coordonnées sphériques ${}^n C_{\delta,0}^{l0}$ étant donné que son écriture fait intervenir les représentations.

Plusieurs études ont déterminé des règles de sélection pour le couplage spin-rotation avec une tendance à obtenir $\Delta \mathcal{K} = \pm 1$ [102, 81, 62], avec \mathcal{K} un nombre quantique lié au moment de rotation J mais exprimé dans des bases ou représentations différentes. En se basant sur des considérations de symétrie, Miani & Tennyson [262] et Tudorie et col. [368] ont proposé que les états *ortho-para* couplés dans la base du rotateur asymétrique $J_{K_a K_c}$ correspondaient à des états entre lesquels la parité de K_C était conservée. En appliquant cette règle aux états propres de rotation de l'eau en phase gazeuse, on voit que les états qui peuvent se coupler jusqu'à $J = 2$ sont :

$$\begin{aligned}
0_{00} &\leftrightarrow 1_{10} \\
\mathbf{1}_{11} &\leftrightarrow \mathbf{1}_{01} \\
1_{11} &\leftrightarrow 2_{21} \\
2_{02} &\leftrightarrow 1_{10} \\
\mathbf{2}_{02} &\leftrightarrow \mathbf{2}_{12} \\
2_{11} &\leftrightarrow 1_{01} \\
2_{11} &\leftrightarrow 2_{21} \\
2_{20} &\leftrightarrow 2_{12}
\end{aligned} \tag{IV.10}$$

Les couples indiqués en gras sont ceux qui sont le plus proches en énergies et donc, d'après le modèle QRM, les plus susceptibles de participer à la conversion. On constate notamment qu'à basse température, il n'y a pas d'états couplés sans barrière d'énergie de moins de 15 cm^{-1} , ce qui limite fortement la conversion de spin nucléaire à basse température.

En revanche, en matrice de gaz rare, nous avons vu en section III.9.2 que les fonctions d'onde des états propres de l'hamiltonien de rotation-translation sont fortement perturbées. En particulier, l'état fondamental *para* $0_{00}, 0_0$ acquiert une composante correspondant à un état $1_{11}, 1_1$. Les règles de sélection pour ces états couplés à la translation sont à déterminer, mais en extrapolant les règles de la phase gazeuse sur la parité de K_C , on voit qu'un couplage direct est possible entre les états $0_{00}, 0_0$ et $1_{01}, 0_0$. Ce couplage permet ainsi de relaxer directement les populations *ortho* vers l'état *para* fondamental et ce même à basse température, ce qui justifie le fait que la conversion reste "rapide" autour de 4 K.

IV.4.2 Confinement et conversion

L'efficacité de la conversion de spin nucléaire prédite par le modèle QRM est grandement dépendante des chemins de couplage possibles obtenus par le calcul du potentiel d'interaction spin-rotation. Si un couplage est permis, son efficacité va principalement dépendre de l'écart en énergie entre les niveaux. Ainsi plus les états susceptibles de se coupler sont proches, plus la conversion sera efficace. Comme les règles de sélection du couplage spin-rotation en milieu confiné ne sont pas établies, on suppose que, compte tenu du mélange important des états dans la décomposition des fonctions d'onde, un couplage entre chaque couple d'état *ortho-para* existe. Ce modèle très simplifié a pour but de tester la capacité du modèle QRM à retrouver l'évolution de la dynamique de CSN en fonction de la température. En se basant sur la structure rotationnelle expérimentale du rotateur confiné (table III.9) et en supposant un terme de couplage spin-rotation

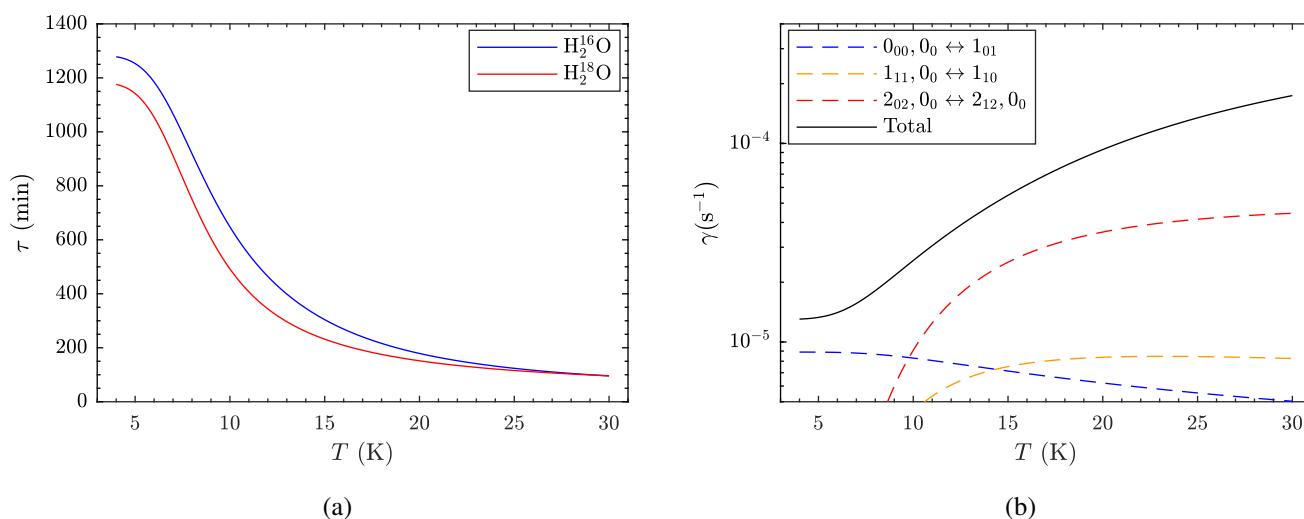


Fig. IV.9 (a) Évolution des temps de conversion estimés par le modèle QRM de H_2^{16}O et H_2^{18}O en matrice d'argon en fonction de la température. (b) Évolution des constantes de conversion estimées par le modèle QRM pour H_2^{16}O en matrice d'argon en fonction de la température. Le modèle simple utilisé considère un couplage égal entre tous les états rotationnels, les états liés à la translation n'étant pas pris en compte.

toujours égal à 1 quel que soit le couple d'état rotationnel considéré, on a calculé le temps de conversion prédit par le modèle QRM en fonction de la température. Des valeurs pour Γ_{op} de 0.04 cm^{-1} [62] et de 40 kHz [69] pour les composantes du tenseur spin-rotation ont été adoptées.

La figure IV.9a donne l'évolution du temps de conversion en fonction de la température. Compte tenu de la structure rotationnelle et des populations déterminées à l'équilibre de Maxwell-Boltzmann, on reconnaît l'évolution typique des temps de conversion de spin nucléaire en fonction de la température, avec un temps de conversion qui augmente rapidement en dessous de 15 K avec une amplitude de deux ordres de grandeur. On représente dans la figure IV.9b l'évolution des constantes de couplages en fonction de la température pour les trois couples d'états participant le plus à la conversion compte tenu de leurs énergies. Ainsi, on s'aperçoit qu'à basse température le processus de conversion majoritaire implique directement les deux états fondamentaux *ortho* et *para* et que l'accélération de la conversion est provoquée par le couplage entre les états en $J = 2$ séparés uniquement de 2 cm^{-1} .

Du point de vue quantitatif, on remarque cependant que les temps de conversion prédits par le modèle QRM avec ces paramètres sont environ deux fois plus long que ceux observés à basse température. Cet écart peut s'expliquer par les grosses approximations utilisées pour appliquer ce modèle avec notamment un couplage possible entre tout les états avec la même probabilité au niveau du tenseur spin-rotation. Le calcul du potentiel d'interaction spin-rotation devrait permettre de mieux contraindre les paramètres du modèles et d'avoir un accord en valeur absolue avec les temps de conversion observés.

Cependant, cette méthode permet de déterminer les effets de la variation isotopique de la structure rotationnelle de la molécule d'eau sur les temps de conversion prédits. En considérant la variation d'environ 1 cm^{-1} obtenue sur la position de l'état $1_{01}, 0_0$, on voit que le modèle QRM prédit une accélération de la conversion pour H_2^{18}O par un facteur 1.1 à 4 K (Fig. IV.9a). Pour retrouver l'ordre de grandeur des variations observées entre H_2^{16}O et H_2^{18}O à 4 K en matrice d'argon (environ 1.5 fois plus rapide pour H_2^{18}O que pour H_2^{16}O), il faudrait également prendre en compte la variation des coefficients dans la décomposition des fonctions d'onde ou du terme de couplage spin-rotation via l'expression du tenseur spin-rotation. Par ailleurs, pour la partie haute température, nous n'avons pas considéré le couplage de l'état $2_{12}, 0_0$ avec l'état $0_{00}, 1_1$. Comme ces deux niveaux sont pratiquement en coïncidence pour H_2^{16}O , la prise en compte de ce couplage accélère suffisamment la conversion (environ un facteur 6 à 30 K) pour qu'elle devienne plus rapide que celle de H_2^{18}O . Cet effet pourrait être atténué si on appliquait le modèle QRM avec des états du rotateur confiné ayant une largeur énergétique non nulle. On voit donc qu'en considérant uniquement les variations de la structure rotationnelle des isotopes, le modèle QRM pourrait prédire une conversion de H_2^{18}O plus rapide à basse température car son état fondamental *ortho* est de plus basse énergie, et que lorsque la température augmente la coïncidence des états $2_{12}, 0_0$ et $0_{00}, 1_1$ de H_2^{16}O accélère sa conversion et réduit donc l'écart par rapport à H_2^{18}O . La comparaison par cette méthode des temps de conversion pour H_2^{17}O ou en matrice de krypton n'est pas possible car le modèle actuel ne prend pas en compte les interactions entre le spin des protons avec celui de ^{17}O ni ceux des atomes magnétiques (^{83}Kr) dans le voisinage proche de la molécule d'eau.

IV.4.3 Interaction avec les phonons

IV.4.3.a Processus direct et processus d'Orbach

En matrice de gaz rare, l'énergie libérée par la conversion de spin nucléaire est relaxée par le bain de phonons. Scott & Jeffries [339] ont décrit trois mécanismes de relaxation en matrice faisant intervenir un ou deux phonons. Le mécanisme le plus simple est un processus direct de passage entre deux états de spin nucléaire différents par émission ou absorption d'un phonon. Les deux autres mécanismes font intervenir un état intermédiaire nécessitant l'absorption ou l'émission de deux phonons et connus sous le nom de processus d'Orbach [290, 135] et d'effet Raman. L'effet Raman correspondant à un ordre de perturbation supérieure à celui du processus d'Orbach, on ne le considérera pas par la suite. Afin d'estimer l'évolution de la dynamique de conversion en matrice de gaz rare en fonction de la température, on peut écrire le bilan de populations des états *ortho* et *para* dont les populations sont relaxées par les processus phononiques [372, 373, 409].

Le processus direct est analogue au système à deux niveaux présenté en section I.5.1 pour l'absorption ou l'émission d'un photon entre deux états rotationnels séparés en énergie par δ (voir figure IV.10). Le nombre de phonons p d'énergie δ en fonction de la température est donné par la statistique de Bose-Einstein [339, 409] :

$$p(\delta, T) = \frac{1}{e^{-\delta/kT} - 1} \quad (\text{IV.11})$$

En écrivant, l'équation différentielle décrivant les variations des populations des deux états par absorption, émission spontanée et émission stimulée d'un phonon, on obtient une variation exponentielle des populations des états *ortho* ou *para*. Si on considère que la probabilité de réalisation de ces processus est égale, le taux de conversion par processus direct γ_D est directement proportionnel au nombre de phonons. On écrira le processus direct sous la forme [339] :

$$\gamma_D = a \coth\left(\frac{\delta}{2kT}\right) \quad (\text{IV.12})$$

Dans le cas du processus d'Orbach à deux phonons, la conversion entre les deux états rotationnels séparés en énergie par δ est assurée par le passage par un niveau intermédiaire fortement couplé entre les deux isomères de spin nucléaire. On note Δ (voir figure IV.10), l'écart en énergie entre ce niveau intermédiaire et le niveau de départ de plus haute énergie. L'équation différentielle du bilan des processus d'absorption et d'émission d'un phonon pour ce système est un peu plus compliquée, et on obtient :

$$\gamma_O = \beta \left(e^{-\frac{\Delta}{kT}} + e^{-\frac{\Delta+\delta}{kT}} \right) \quad (\text{IV.13})$$

Cette expression est plus complète que celle donnée par Scott & Jeffries [339], qui s'était limité au cas $\delta \ll \Delta$ leur permettant de s'affranchir du deuxième terme exponentiel. Ainsi, en considérant les deux processus, on obtient une constante de réaction qui fait intervenir l'énergie des trois phonons couplant ces états. Yamakawa et col. [409] ont également étendu l'expression du processus d'Orbach à des cas où δ n'est plus négligeable devant Δ et ont de plus considéré un second point intermédiaire permettant de mieux rendre compte de la structure rotationnelle de l'eau avec trois couples d'états proches en énergie.

IV.4.3.b Ajustement des temps de conversion

Le modèle simplifié du modèle de relaxation quantique que nous avons appliqué semble indiquer que la conversion ferait intervenir trois couplages principaux : (i) $0_{00}, 0_0 \leftrightarrow 1_{01}, 0_0$ (ii) $2_{12}, 0_0 \leftrightarrow 2_{02}, 0_0$ et (iii) $2_{12}, 0_0 \leftrightarrow 0_{00}, 1_1$. Comme on peut le voir sur le diagramme rotationnelle de la figure IV.10, le modèle de relaxation par les phonons pourrait s'appliquer en considérant le processus direct entre $0_{00}, 0_0$ et $1_{01}, 0_0$ et le processus d'Orbach faisant intervenir l'état $2_{12}, 0_0$ [372, 373]. En utilisant la structure rotationnelle expérimentale (table III.9), nous avons ajusté les paramètres α et β sur les constantes de conversion des isotopes ($\gamma = 1/\tau$) en matrices d'argon et de krypton. La figure IV.11 représente les ajustements pour H_2^{16}O en matrices d'argon et de krypton et les valeurs des paramètres ajustés sont données dans la table IV.3.

Les constantes de conversion expérimentales en fonction de la température sont bien retrouvées par la somme d'un processus direct et d'un processus d'Orbach en matrices d'argon et de krypton compte tenu de la structure rotationnelle. La prise en compte du terme en $\Delta + \delta$ aide sensiblement à l'ajustement pour les hautes températures. On remarque cependant que pour la plage de températures entre 7 K et 10 K, le modèle phononique sous-estime la constante de conversion, en particulier en matrice de krypton. Ceci peut venir du fait qu'il manque un chemin de couplage qui serait efficace à des températures intermédiaires, comme par exemple un couplage

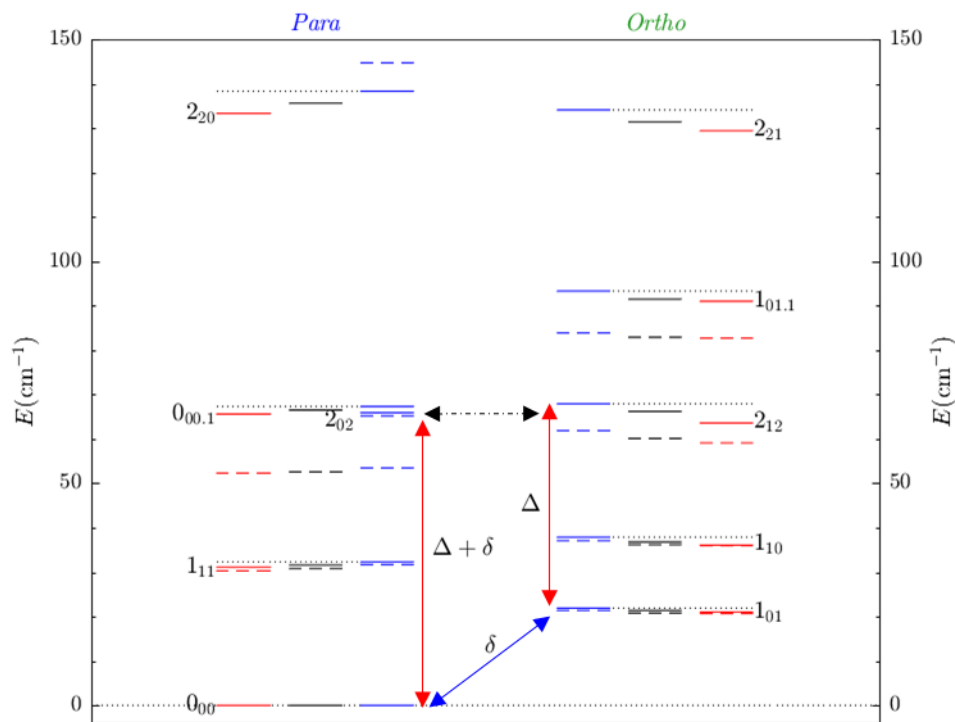


Fig. IV.10 Diagramme rotationnelle de l'eau en matrice d'argon (trait plein) et de krypton (trait tiret). Les énergies des phonons considérés dans le processus direct (bleu) et d'Orbach (rouge) sont représentées par des flèches. La flèche en pointillé noir donne le chemin de couplage supposé à haute température. On rappelle que l'état para à 50 cm^{-1} est l'état $0_{00}, 1_1$ en matrice de krypton.

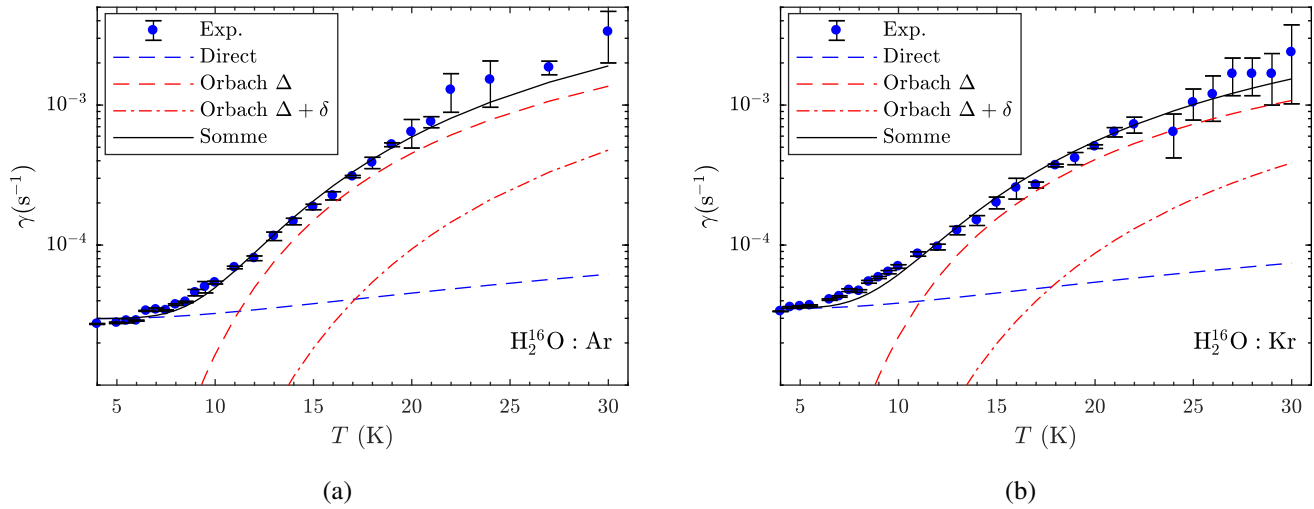


Fig. IV.11 Ajustement de l'évolution de la constante de conversion par un modèle de relaxation prenant en compte un processus à un phonon (Direct) et un processus à deux phonons (Orbach) pour H_2^{16}O en (a) matrice d'argon et (b) de krypton. La somme en noir est la somme du processus direct γ_D et des deux exponentielles du processus d'Orbach γ_O aux énergies Δ et $\Delta + \delta$. Les énergies des phonons impliqués sont fixées en accord avec la structure rotationnelle de l'eau dans chaque matrice.

faisant intervenir les premiers niveaux chauds. La prise en compte de ce couplage a été étudiée par Yamakawa et col. [409]. L'analyse montre qu'un modèle avec quatre états permet de mieux modéliser la plage de températures entre 5 K et 17 K. On notera cependant que leur jeu de données n'inclut pas de temps de conversion pour des températures élevées, ce qui empêche de déterminer l'impact de cette ajout sur l'ajustement à haute température.

Grâce à la mise en évidence de ces chemins de couplage, on peut ainsi proposer une interprétation aux variations des temps de conversion observées en fonction de la température entre les matrices d'argon et de krypton. On a vu que l'accélération de la conversion en matrice de krypton par rapport à la matrice d'argon, due à la présence d'isotopes magnétiques, était compensée par l'augmentation de la température. Or, on a vu qu'à haute température, les temps de conversion étaient compatibles avec des processus de relaxation et d'excitation à deux phonons permettant d'obtenir une conversion de spin nucléaire via les états autour de 65 cm^{-1} , c'est-à-dire probablement via l'état *ortho* $2_{12}, 0_0$. Ainsi, si on compare les structures rotationnelles déterminées expérimentalement en matrices d'argon et de krypton pour H_2^{16}O (table III.9), on constate que les variations du confinement entre les deux matrices font passer les écarts entre le niveau $2_{12}, 0_0$ et $2_{02}, 0_0$ de 1.5 cm^{-1} en matrice d'argon à 2.9 cm^{-1} en matrice de krypton et de 3.8 cm^{-1} à 12.3 cm^{-1} pour l'état $0_{00}, 1_1$. Compte tenu du modèle de relaxation quantique qui pondère le couplage entre les états par l'écart en énergie au carré, on en déduit qu'en matrice de krypton un couplage vers l'état $0_{00}, 1_1$ est nettement défavorisé par rapport à la matrice d'argon. Aussi, si la conversion fait bien intervenir ces états, les molécules d'eau en matrice d'argon à haute température ont deux voies de conversion semblables entre l'état $2_{12}, 0_0$ et les états $2_{02}, 0_0$ et $0_{00}, 1_1$ contre seulement une voie entre $2_{12}, 0_0$ et $2_{02}, 0_0$ en matrice de krypton. Cette différence justifierait ainsi l'accélération de la conversion en matrice d'argon par rapport à la matrice de krypton à haute

TABLE IV.3 – Paramètres des processus direct et d’Orbach pour les isotopes H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O de l’eau en matrices d’argon et de krypton.

	Ar			Kr		
	H_2^{16}O	H_2^{17}O	H_2^{18}O	H_2^{16}O	H_2^{17}O	H_2^{18}O
α^a	$3.0(1) \cdot 10^{-5}$	$1.9(7) \cdot 10^{-4}$	$5.0(5) \cdot 10^{-5}$	$3.5(5) \cdot 10^{-5}$	$1.9(1) \cdot 10^{-4}$	$5.1(2) \cdot 10^{-5}$
β^a	$1.2(1) \cdot 10^{-2}$	$3.8(6) \cdot 10^{-2}$	$1.3(1) \cdot 10^{-2}$	$7.5(1) \cdot 10^{-3}$	$2.7(5) \cdot 10^{-2}$	$8.7(2) \cdot 10^{-3}$
δ^b	21.9	21.4	21.0	21.4	20.8	20.7
Δ^b	46.0	44.8	42.6	40.5	39.0	38.4
$\Delta + \delta^b$	67.9	66.2	63.6	61.9	59.8	59.1

Notes. Les incertitudes sur les paramètres ajustés sont données entre parenthèses. (a) Paramètres ajustés et exprimés en s^{-1} . (b) Paramètres fixes et exprimés en cm^{-1} .

température.

Le développement du calcul du couplage spin-rotation en milieu confiné, en collaboration avec l’Université de Sherbrooke, devrait nous permettre de vérifier les chemins de conversion proposés ci-dessus. Si ces hypothèses sont justes, les résultats que nous avons présentés semblent indiquer que les perturbations de la structure rotationnelle de la molécule d’eau en milieu confiné permettraient de reproduire les variations observées sur les temps de conversion.

Conclusion : L'étude expérimentale des processus de conversion de spin nucléaire directement dans les milieux d'intérêt astrophysique est rendue difficile par le manque de techniques efficaces d'enrichissement en un isomère de spin nucléaire et de suivi de leurs populations. En revanche, confiner les molécules dans des environnements modèles comme les matrices de gaz rare est un bon moyen d'obtenir une bonne description des mécanismes de conversion.

Afin d'extrapoler les résultats obtenus en matrice de gaz rare à la phase gazeuse, il faut quantifier les phénomènes propres à ces environnements et en particulier les effets du confinement des molécules. Pour cela la mesure des temps de conversion en fonction de la température a été réalisée en matrices d'argon et de krypton pour les trois isotopes de l'eau. On observe ainsi qu'en augmentant la température, les temps de conversion en matrice de krypton raccourcis par rapport à la matrice d'argon par couplage spin-spin dû à la présence d'isotopes magnétiques ne parviennent pas à suivre l'accélération de la conversion en matrice d'argon. Au niveau des isotopes, on observe les variations typiques déjà rapportées avec la particularité que les temps de conversion en matrices d'argon et de krypton sont les mêmes, dans la limite de la précision de nos mesures, pour les isotopes rares. Par ailleurs si des variations des rapports de temps de conversion entre les isotopes rares et H_2^{16}O sont observées en matrice d'argon, on n'en détecte aucune en matrice de krypton.

L'interprétation de ces variations par le modèle de relaxation quantique, faisant intervenir des interactions magnétiques intramoléculaires par couplage spin-rotation, est en cours. Le but est de déterminer les chemins de couplage possibles entre les états rotationnels des deux isotopes. Avec les perturbations des fonctions d'onde dues au confinement de la molécule, la recherche de nouveaux chemins de conversion par rapport à la phase gazeuse nécessite la prise en compte de la translation dans le couplage spin-rotation, ce qui pourrait ouvrir des canaux de conversion inexistantes en phase gazeuse. Néanmoins, en se basant sur la structure rotationnelle de la molécule d'eau en matrice de gaz rare et compte tenu du fait que l'efficacité des mécanismes de conversion dépend de l'écart en énergie au carré des états couplés, nous avons vu que le modèle de relaxation quantique peut retrouver l'évolution des temps de conversion avec la température. Par ailleurs, grâce à ce modèle, les différences de structures rotationnelles entre H_2^{16}O et H_2^{18}O font apparaître les écarts de temps de conversion observés entre ces deux isotopes à basse température.

Enfin, en considérant les processus de relaxation d'énergie associée à la conversion par le bain de phonons, nous avons pu proposer deux chemins de couplage : (i) un processus direct entre les deux états fondamentaux et (ii) un processus à deux phonons faisant intervenir l'état $2_{12}, 0_0$. Ces chemins de conversion sont en accord avec les précédentes études réalisées sur l'eau en milieu confiné [373]. L'interprétation du ralentissement de la conversion en matrice de krypton par rapport à celle en matrice d'argon à haute température peut se faire à la lumière de ce résultat en considérant l'augmentation de l'écart en énergie entre les états *para* proches de l'état *ortho* $2_{12}, 0_0$, par lequel la conversion est supposée être efficace, due à un plus faible confinement en matrice de krypton.

Chapitre V

Enrichissement en un des isomères de spin nucléaire par pompage optique infrarouge en matrice de gaz rare

Contents

V.1	Techniques d'enrichissement en isomère de spin nucléaire	206
V.2	Enrichissement par pompage optique infrarouge	208
V.2.1	Modèle de pompage optique	208
V.2.2	Dispositif expérimental	209
V.3	Irradiation infrarouge de $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O}$ en matrice d'argon	210
V.4	Perspectives	215

Un des éléments qui fait de la matrice de gaz rare un environnement idéal pour l'étude de la conversion de spin nucléaire est la facilité d'y créer un déséquilibre des populations des différents isomères de spin nucléaire. En effet, nous avons vu que sur la plage de températures accessible, l'OPR des molécules d'eau varie fortement et compte tenu des temps typiques de conversion, une modification suffisamment rapide de la température permet de mettre le système hors équilibre. Cependant, si ces environnements sont confortables pour l'étude des mécanismes de conversion qui peuvent être extrapolés à la phase gazeuse, ils ne sont pas adaptés à l'étude des interactions à l'interface solide-gaz.

Nous avons vu au chapitre II que la question de l'interprétation de la température de spin en tant que température des grains au moment où les molécules se sont formées est remise en cause par la mesure d'un OPR égale à 3 après désorption thermique ou induite par les photons depuis une surface froide [175, 176]. Un point gênant de cette étude est l'impossibilité de quantifier l'OPR de l'eau avant désorption depuis la surface. Ainsi, si on considère le cas où l'OPR des molécules d'eau condensées sur la surface froide ou formées par chimie de surface correspond à 3, la conclusion sur l'effet de la photodésorption sur l'OPR des molécules d'eau est radicalement différente. Afin de s'assurer des effets du passage en phase condensée, il faut pouvoir créer un OPR hors équilibre dans la glace ou dans la phase gazeuse avant condensation. À notre connaissance, il n'existe pas de technique d'enrichissement en isomère de spin nucléaire en phase solide. Par ailleurs, la définition même d'isomère de spin nucléaire telle qu'on l'a présentée au chapitre I n'est plus valable puisqu'en phase solide les molécules d'eau ne tournent plus qu'à travers un effet tunnel et la rotation est alors fortement gênée. En revanche, l'interaction avec les grains pourrait être traitée de manière complète en créant une phase gazeuse hors équilibre thermodynamique, avant de la laisser se condenser sur la surface froide. Ainsi, si l'OPR des molécules désorbées est toujours égal à 3, la conclusion d'un OPR réinitialisé par le passage en phase solide sera confirmée.

Dans ce chapitre, après un aperçu de quelques techniques d'enrichissement en phase gazeuse, nous présentons les premiers tests réalisés sur une nouvelle technique d'enrichissement en un des isomères de spin nucléaire par pompage optique infrarouge proposée par Il'ichov et col. [195]. Afin de se placer dans un système connu permettant une analyse efficace des phénomènes observés, nous avons commencé l'étude de la faisabilité de cette technique d'enrichissement en matrice d'argon.

V.1 Techniques d'enrichissement en isomère de spin nucléaire

Il existe trois grandes façons de réaliser un enrichissement en isomère de spin nucléaire : (i) par dissociation sélective, (ii) par séparation spatiale (iii) par conversion de spin nucléaire. La première méthode s'est révélée efficace pour l'obtention d'un enrichissement en isomère de spin nucléaire *para* de H_2CO par photolyse UV sélective des isomères *ortho* [102, 338]. Cette technique relativement simple à mettre en place possède l'inconvénient de former des fragments de photolyse qui peuvent perturber l'analyse de la conversion de spin nucléaire en initiant des réactions chimiques.

La séparation spatiale des isomères de spin nucléaire en utilisant les différentes propriétés intrinsèques de chaque isomère est la méthode qui a été principalement considérée. La diffusion induite par laser est une technique de séparation qui repose sur la variation de la section efficace de la molécule lorsqu'elle est placée dans un état vibrationnel excité [149, 224, 178]. Ainsi en

propageant un signal laser continu le long d'une enceinte contenant du gaz et en accordant la fréquence du laser sur une transition d'un des deux isomères de spin nucléaire, il est possible d'augmenter la section efficace d'un des deux isomères [178, 79]. La subtilité de cette technique repose sur le fait que seule une classe de vitesse des molécules est excitée en calant la fréquence du laser sur le décalage Doppler correspondant. Ainsi, les molécules d'un isomère se déplaçant dans un sens vont voir leur section efficace augmenter et donc leur libre parcours moyen diminuer. Ces molécules auront tendance à moins se déplacer créant en moyenne une séparation entre ces molécules "lentes" et les autres molécules. Cette technique a principalement été utilisée pour enrichir CH_3F compte tenu du temps de conversion relativement long de cette molécule même à température ambiante [224, 76, 26, 178]. L'inconvénient de cette technique est le faible nombre de molécules dans l'échantillon enrichi.

Une autre technique de séparation spatiale consiste à focaliser ou dévier les isomères de spin nucléaire dans un jet supersonique sous l'action d'un champ électrique inhomogène [213, 268, 190]. Le principe étant que les états fondamentaux *ortho* et *para*, majoritairement peuplés grâce au refroidissement rotationnel dû à l'expansion supersonique du jet, ne vont pas subir la même déviation par effet Stark compte tenu de leur dipôle électrique rotationnel effectif moyen dépendant des valeurs de J et M . Horke et col. [190] ont ainsi rapporté la préparation d'un gaz enrichi à 97 % en molécules d'eau *ortho*. Cette technique a par exemple été utilisée pour étudier l'efficacité de la réaction pour les deux isomères de spin nucléaire de l'eau avec NH_2^+ révélant une réactivité pour l'isomère *para* supérieure de $(23 \pm 9) \%$ par rapport à l'isomère *ortho* [215]. Dans la même idée, le couplage d'un jet supersonique avec un champ magnétique inhomogène permet de focaliser ou dévier les molécules d'eau en fonction de leur état rotationnel [225]. L'avantage du champ magnétique est que la déviation des molécules dans le jet est basée sur leur état de spin nucléaire permettant de focaliser en un même point un plus grand nombre d'états rotationnels. En bloquant la trajectoire des molécules non déviées par le champ magnétique ($M_I = 0$), un échantillon pur en eau *ortho* a pu être préparé [371, 372, 385].

Si ces techniques de séparation spatiale permettent d'avoir une bonne pureté au niveau de l'enrichissement, le principe même implique une diminution du nombre de molécules dans l'échantillon (typiquement au moins 25 % pour la préparation d'un échantillon pur *ortho*) puisqu'on écarte par principe les molécules n'ayant pas le bon état de spin nucléaire. Pour ne pas perdre de molécules, il faut considérer un enrichissement par conversion de spin nucléaire. Il'ichov et col. [195, 340] ont ainsi proposé une méthode d'enrichissement en un isomère de spin nucléaire par pompage optique. Cette technique tire pleinement profit du modèle de relaxation quantique pour la conversion par interaction magnétique intramoléculaire de type spin-rotation [77]. Le but du pompage optique est de se placer dans un état excité (rotationnel, vibrationnel ou électronique) qui est fortement couplé avec un état de l'autre isomère de spin nucléaire. Ainsi si le taux de conversion dans l'état excité est supérieur à celui dans l'état fondamental, un enrichissement par conversion de spin nucléaire est créé. On notera que la déplétion d'un état fondamental fortement couplé vers un état excité isolé va également induire un enrichissement compte tenu du défaut de population dans l'état fondamental [195]. À notre connaissance, cette technique d'enrichissement n'a jamais été mise en œuvre expérimentalement.

V.2 Enrichissement par pompage optique infrarouge

V.2.1 Modèle de pompage optique

Grâce au développement de sources laser infrarouge de forte puissance et de faible largeur spectrale, il est possible d'appliquer la méthode d'enrichissement par pompage optique [195, 340] à la molécule d'eau. La difficulté est de trouver un couple d'état dans un mode de vibration excité avec un couplage spin-rotation plus important que celui existant dans l'état fondamental. Dans un premier temps, nous avons voulu profiter de l'inversion des états *ortho-para* dans la bande de vibration ν_3 (voir figure I.7). Ainsi, en excitant une transition *para*, par exemple la transition $0_{00} \rightarrow 1_{01}$, on va créer un excès de molécule *para* dans un mode de vibration où les molécules *ortho* sont les plus stables. On peut donc s'attendre à voir une conversion de spin nucléaire dans l'état vibrationnel excité en faveur des isomères *ortho*. En fonction de la différence de dynamique de conversion entre les états de rotation pure et ceux dans la bande de vibration ν_3 , et en prenant en compte les temps caractéristiques de relaxation vibrationnelle, on peut espérer créer un enrichissement en maintenant le pompage optique.

Pour estimer l'efficacité de l'enrichissement par pompage optique, on considère un système froid ($T \approx 5$ K) où seuls les deux premiers états rotationnels (0_{00} et 1_{01}) sont peuplés. On cherche à écrire l'équation différentielle régissant les populations d'un système à quatre niveaux comprenant les deux états fondamentaux (notés P_g pour l'état *para* et O_g pour l'état *ortho*) et les deux états excités couplés (notés P_e et O_e) en considérant les probabilités d'effectuer une transition par absorption et émission de photons liées aux coefficients d'Einstein A , B_{ge} et B_{eg} (section I.5.1 et figure I.11), la relaxation vibrationnelle des états excités Γ_o et Γ_p et le taux de conversion entre les états *ortho* et *para* excités et fondamentaux. Afin de pouvoir décrire le système, il faut séparer le taux de conversion $\gamma = 1/\tau$ obtenu à partir des mesures des temps de conversion en la probabilité de transition *ortho* vers *para* (γ_{op}) et *para* vers *ortho* (γ_{po}). En considérant un retour à l'équilibre entre un système *ortho* et *para* et en utilisant la conservation du nombre total de molécules, on peut montrer que :

$$\begin{aligned} \gamma_{op} &= \frac{1}{\tau_{\text{CSN}}(\text{OPR} + 1)} \\ \gamma_{po} &= \frac{\text{OPR}}{\tau_{\text{CSN}}(\text{OPR} + 1)} \end{aligned} \quad (\text{V.1})$$

Comme les niveaux rotationnels sont inversés dans la bande de vibration ν_3 , on inversera également l'expression des probabilités de conversion. Ainsi, l'équation différentielle pour ce système à 4 niveaux s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{dP_g}{dt} = (B_{eg}\rho(\nu_0) + A + \Gamma_p)P_e - (B_{ge}\rho(\nu_0) + \gamma_{po})P_g + \gamma_{op}O_g \\ \frac{dP_e}{dt} = -(B_{eg}\rho(\nu_0) - A + \Gamma_p + \Gamma_{po})P_e - B_{ge}\rho(\nu_0)P_g + \Gamma_{op}O_e \\ \frac{dO_g}{dt} = \gamma_{po}P_g + \Gamma_o O_e - \gamma_{op}O_g \\ \frac{dO_e}{dt} = \Gamma_{po}P_e - (\Gamma_{op} + \Gamma_o)O_e \end{cases} \quad (\text{V.2})$$

où $\rho(\nu_0)$ est la densité spectrale volumique d'énergie définie à partir de la puissance P du laser de largeur spectrale $\Delta\nu$ irradiant une surface S :

$$\rho(\nu_0) = \frac{P}{\sqrt{\pi}cS \Delta\nu} \quad (\text{V.3})$$

On estime l'efficacité de l'enrichissement en considérant le système en régime stationnaire, les populations des quatre niveaux s'écrivent alors :

$$\begin{cases} P_e = \gamma_{op} P_u (\Gamma_o + \Gamma_{op}) \\ O_e = \gamma_{op} P_u \Gamma_{po} \\ P_g = \gamma_{po} \left((P_d + \Gamma_p + \Gamma_{po})(\Gamma_o + \Gamma_{op}) - \Gamma_{op} \Gamma_{po} \right) \\ O_g = \gamma_{op} \left((P_d + \Gamma_p + \Gamma_{po})(\Gamma_o + \Gamma_{op}) - \Gamma_{op} \Gamma_{po} \right) + \Gamma_{po} \Gamma_o P_u \end{cases} \quad (\text{V.4})$$

Si on considère un échantillon de H_2^{16}O en matrice d'argon à 5 K, irradié par un laser de puissance 5 W et de largeur spectrale 1 cm^{-1} sur une surface de 1 mm^2 , on peut estimer l'OPR à l'équilibre. Les coefficients d'Einstein sont calculés à partir des coefficients A pour l'émission spontanée fournis par la base de données HITRAN [161]. Ici on supposera que la dynamique de conversion est la même entre les états fondamentaux et les états excités et on adoptera $\Gamma_o = \Gamma_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ en accord avec la mesure obtenue pour HCl en matrice d'argon à 9 K [397]. On obtient ainsi un OPR de 0.46 soit un enrichissement par un facteur 23 par rapport à la valeur de 0.02 attendue à cette température.

Ce modèle est très sensible au taux de relaxation vibrationnel de l'état vers lequel on effectue le pompage, c'est-à-dire au temps passé par les molécules dans l'état excité. Ainsi une diminution d'un ordre de grandeur de ce paramètre double l'OPR obtenue alors qu'une augmentation du même ordre de grandeur l'abaisse d'un facteur 5. On notera également que la prise en compte de la largeur spectrale du laser est un point sensible compte tenu de la largeur des transitions.

V.2.2 Dispositif expérimental

Pour tester l'efficacité de cette technique d'enrichissement, nous avons couplé le dispositif expérimental COSPINU à un laser $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnS/Se}$ pompé par un laser Er fibré (IPG Photonics CLT-2450-1100-5 et ELR-20-1567). Ce laser continu à réseau est accordable entre 3268 cm^{-1} et 5020 cm^{-1} (1992 nm-3060 nm) avec une puissance maximale de 8.5 W à 4550 cm^{-1} (2200 nm) avec une largeur spectrale inférieure à 0.5 cm^{-1} à 3300 cm^{-1} (0.5 nm à 3000 nm). Le diamètre du faisceau laser est typiquement 1.3 mm avec une divergence de 0.6 mrad. La pompe fournit une puissance de 20 W à 1567 nm. Le laser est aligné sur la zone d'observation du spectromètre FTIR avec un angle d'incidence de 45° . Un schéma du couplage est donné dans la figure V.1. Un point important pour l'observation d'un éventuel enrichissement est que la zone d'observation doit être entièrement irradiée pour ne pas perturber les mesures avec un signal d'absorption dû à des molécules non pompées. En pratique, pour les premières mesures présentées ici et afin de conserver un bon rapport signal-sur-bruit, nous nous plaçons dans une configuration où le diamètre de la zone d'observation est le double de celui de la zone irradiée. Dans cette configuration, l'effet réel du pompage optique sera atténué par une moyenne avec le spectre des molécules d'eau présentes dans la zone sans irradiation. L'alignement est effectué en optimisant le signal diffusé détecté par le spectromètre, ce qui permet également de réaliser la calibration en fréquence du laser.

Afin de ne pas subir d'atténuation du laser dans l'atmosphère par les raies d'absorption de l'eau, le laser est placé dans une caisson purgé à l'azote gazeux. Un taux d'humidité inférieur à 5 % peut être atteint en typiquement une heure. On notera qu'il subsiste environ 25 cm de parcours optique dans l'atmosphère pour passer du caisson jusqu'à un des hublots d'entrée de COSPINU.

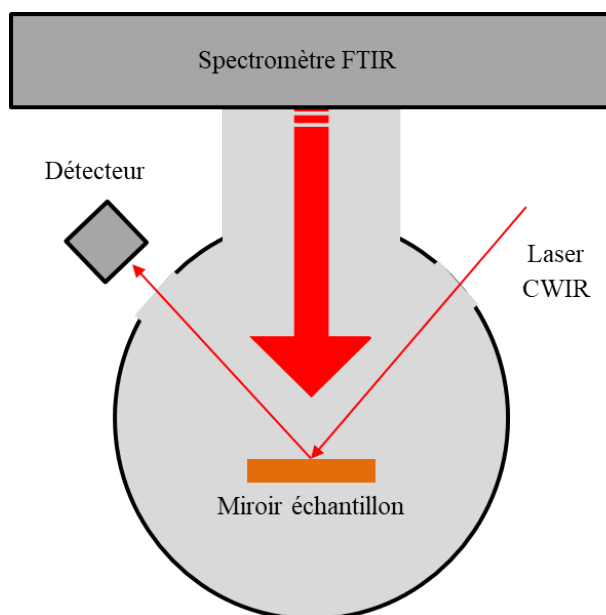


Fig. V.1 Schéma du dispositif expérimental d'enrichissement dans COSPINU

La mesure du suivi de la puissance laser pendant le pompage est assurée par un détecteur infrarouge à thermopile (Gentec UP12E-10S-H5-D0). Pour ne pas perturber la mesure des spectres par la lumière laser diffusée par l'échantillon, un filtre passe-bande entre 1250 cm^{-1} et 2750 cm^{-1} est utilisé dans le spectromètre, permettant la mesure des spectres dans la bande de vibration ν_2 .

V.3 Irradiation infrarouge de $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O}$ en matrice d'argon

Un des risques de cette méthode est que les effets observés peuvent être simplement dus à un chauffage de la matrice par l'absorption du rayonnement laser. Afin de pouvoir discriminer les effets thermiques et les effets liés au pompage, nous avons considéré une matrice contenant un mélange de H_2^{16}O et H_2^{18}O dans les mêmes proportions. Ainsi en effectuant le pompage sur une des deux molécules, l'autre pourra servir de référence pour quantifier les processus thermiques.

Nous avons préparé un échantillon de $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O}$ en matrice d'argon (0.5/0.5/3500) à 20 K que nous avons laissé équilibrer pendant 15 h à 6.5 K. En dessous de cette température, le chauffage provoqué par l'absorption des photons infrarouges par les molécules d'eau est trop important pour permettre au cryostat, via la régulation de puissance du four, de le compenser. Afin de déterminer comment réagit la matrice d'argon à une irradiation laser infrarouge, nous avons réalisé une irradiation de cet échantillon à une fréquence où les molécules d'eau n'absorbent pas. Le résultat du pompage hors résonance à $\sim 4200\text{ cm}^{-1}$ avec une puissance de 5 W est donné sur la figure V.2. Les variations du spectre pour le pompage hors résonance sont minimales, avec juste une légère diminution des intensités des transitions *para* fondamentales autour de 1615 cm^{-1} qui indiquerait une très faible augmentation de la température non ressentie au niveau du porte-échantillon.

Nous avons ensuite réalisé une irradiation des molécules d'eau sur les transitions *para* $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_3 de H_2^{16}O (3756.6 cm^{-1}) et H_2^{18}O (3742.3 cm^{-1}) à une puissance de 3.1 W et 3.2 W pour le pompage sur H_2^{16}O et H_2^{18}O respectivement. Lors du pompage sur les

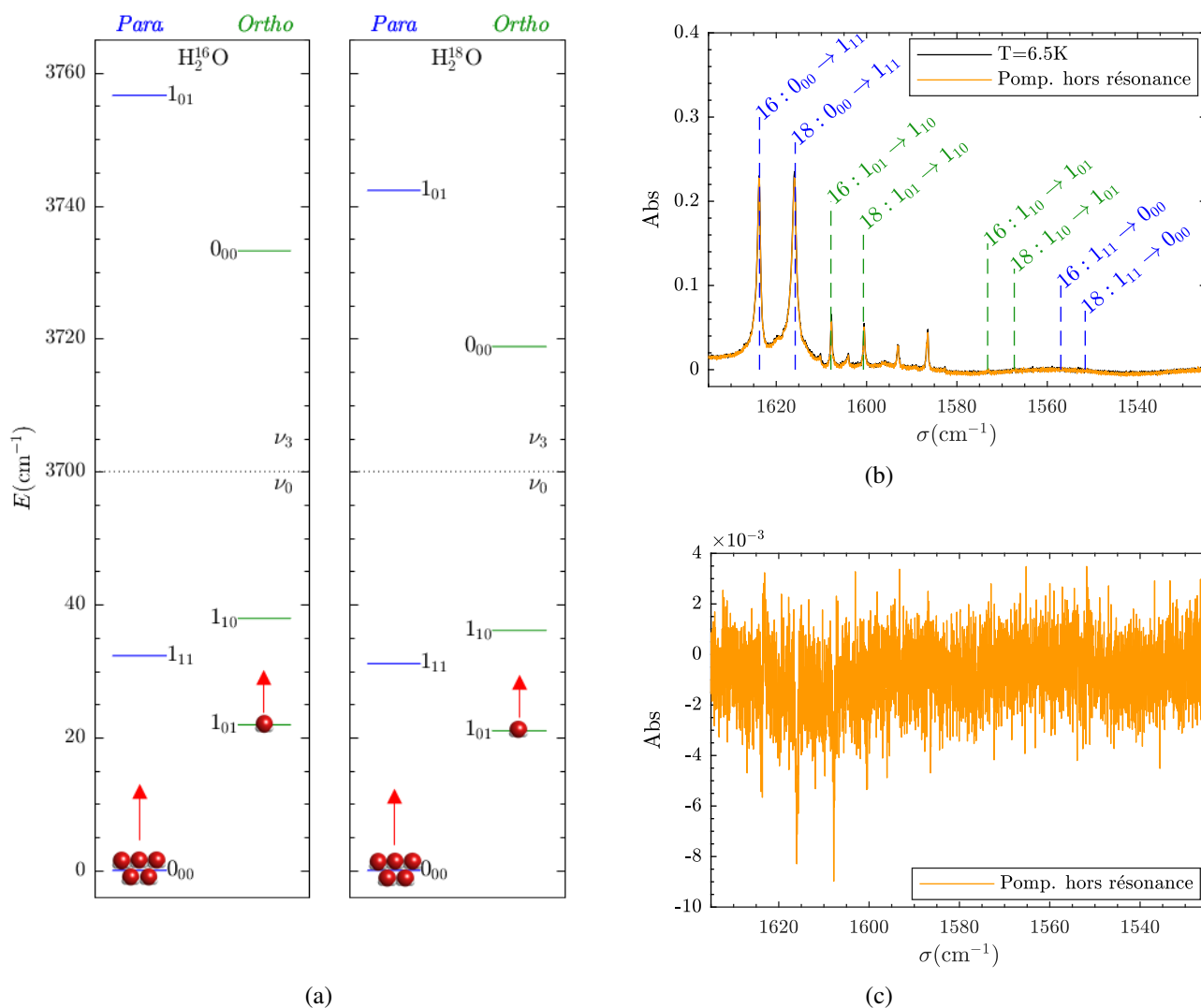


Fig. V.2 (a) Populations rotationnelles du système $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O}$ en matrice d'argon à 6.5 K. Les flèches rouges indiquent une très légère augmentation de la température lors de l'irradiation modifiant à peine les populations des états fondamentaux. (b) Spectres de $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O}$ en matrice d'argon à 6.5 K avec un pompage hors résonance et (c) différence entre le spectre sous irradiation et celui sans irradiation. La puissance du laser hors résonance est de 5 W.

transitions *para* des isotopes de l'eau, on voit sur la figure V.3, une nette diminution de l'intensité des transitions fondamentales *ortho* et *para* des deux isotopes et une augmentation des raies chaudes et en particulier de la raie chaude *para* de l'isotope pompé. Dans le cas du pompage sur H_2^{16}O , le four finit par parvenir à réguler à la température de consigne après avoir enregistré une température maximale de 6.9 K alors que pour H_2^{18}O le porte-échantillon passe par une température maximale de 7.4 K et se stabilise à 6.9 K. Comme la diminution de l'intensité des transitions fondamentales n'est pas corrélée à l'isotope pompé, et qu'elle survient à la fois sur les raies *ortho* et *para*, on en déduit qu'elle est due à l'augmentation locale de la température. Cependant, l'évolution des raies chaudes est plus intéressante. En effet on n'observe qu'une très légère

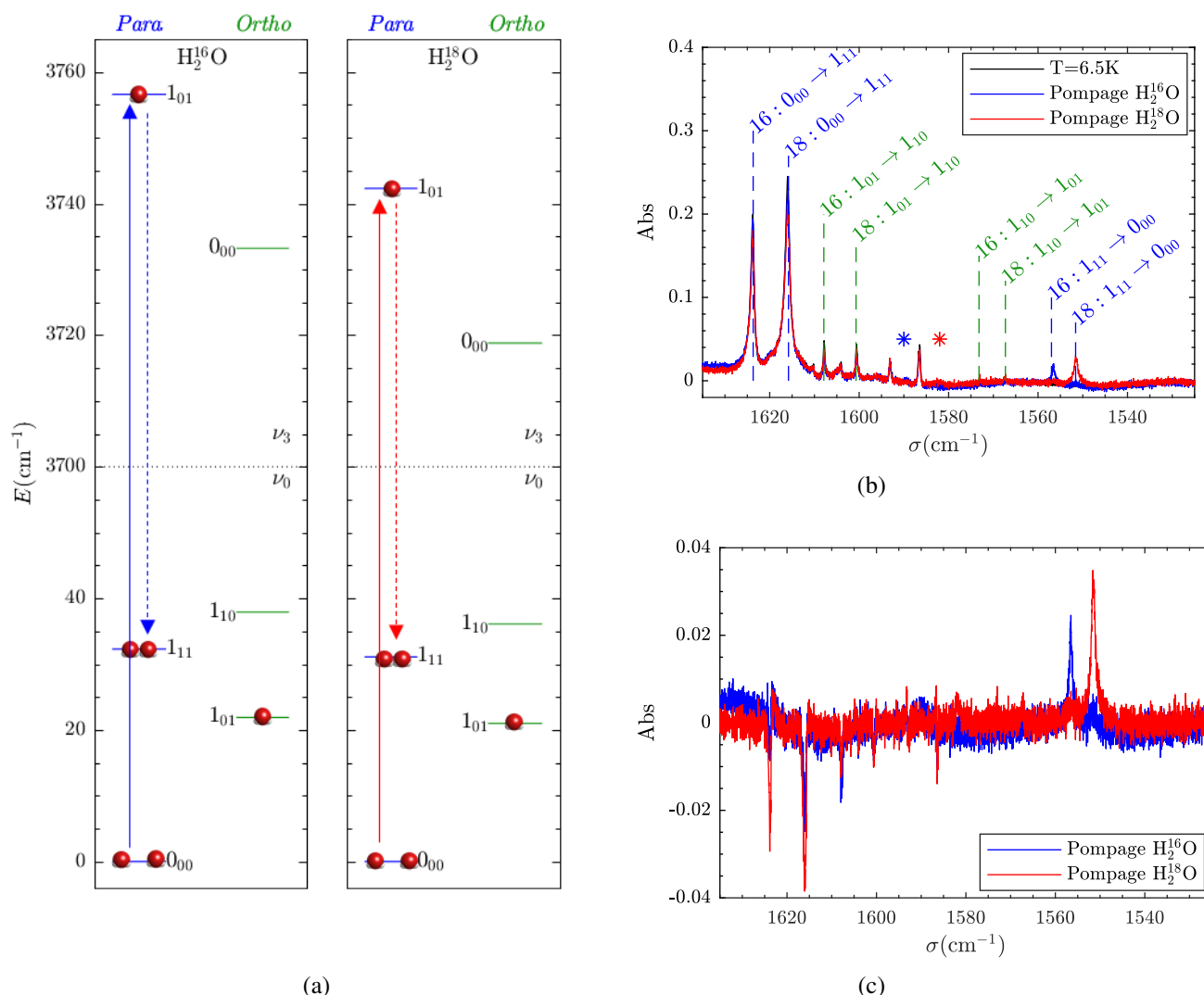


Fig. V.3 (a) Populations rotationnelles du système $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O}$ en matrice d'argon à 6.5 K après irradiation sur la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_3 de H_2^{16}O (en bleu) et de H_2^{18}O (en rouge). Les flèches en trait continu indiquent les changements de population liés au pompage et celles en trait tiret ceux liés à une relaxation rapide. (b) Spectres de $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O}$ en matrice d'argon à 6.5 K juste après irradiation sur la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_3 de H_2^{16}O (en bleu) et de H_2^{18}O (en rouge) et (c) différence entre le spectre sous irradiation et celui sans irradiation. Les étoiles bleue (pompage sur H_2^{16}O) et rouge (pompage sur H_2^{18}O) marquent la position des raies apparaissant lors de l'irradiation et qui correspondent probablement aux transitions $|0, 0, 1, 1_{01}\rangle \rightarrow |0, 1, 1, 1_{10}\rangle$ entre la bande de vibration ν_3 et la bande de combinaison $\nu_3 + \nu_2$. La puissance du laser est de 3.1 W et 3.2 W pour le pompage sur H_2^{16}O et H_2^{18}O .

augmentation de l'intensité des raies chaudes sauf pour celle correspondant à l'isomère *para* de l'isotope pompé (Fig. V.3c). On en déduit alors que cette augmentation peut être attribuée à des molécules ayant été excitées dans la bande de vibration ν_3 et qui auraient ensuite subi une désexcitation rapide vers le premier état chaud *para* 1_{11} . Cette désexcitation rapide est sans doute due

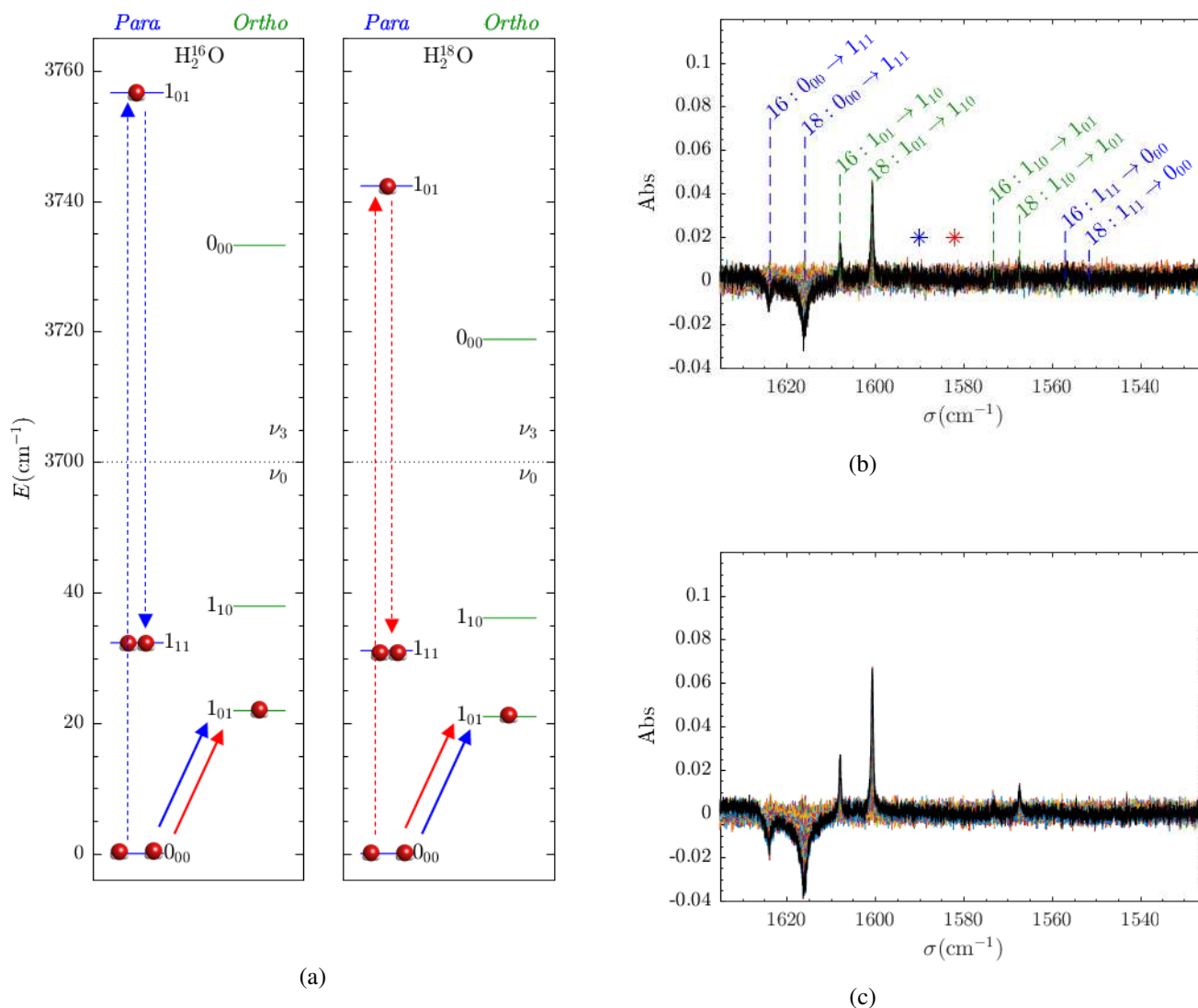


Fig. V.4 (a) Populations rotationnelles du système $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O}$ en matrice d'argon à 6.5 K sous irradiation sur la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_3 de H_2^{16}O (en bleu) et de H_2^{18}O (en rouge) pendant la conversion de spin nucléaire. Les flèches en trait tiret indiquent les changements de population liés au pompage et à la relaxation en régime stationnaire et celles en trait continu ceux liés à la conversion de spin nucléaire. (b) Spectres de $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O}$ en matrice d'argon à 6.5 K pendant la conversion de spin nucléaire sous irradiation sur la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_3 de H_2^{16}O et (c) de H_2^{18}O . Les spectres sont soustraits par le premier spectre de la conversion. Les étoiles bleue (pompage sur H_2^{16}O) et rouge (pompage sur H_2^{18}O) marquent la position des raies apparaissant lors de l'irradiation et qui correspondent probablement aux transitions $|0, 0, 1, 1_{01}\rangle \rightarrow |0, 1, 1, 1_{10}\rangle$ entre la bande de vibration ν_3 et la bande de combinaison $\nu_3 + \nu_2$. La puissance du laser est de 3.1 W et 3.2 W pour le pompage sur H_2^{16}O et H_2^{18}O .

TABLE V.1 – Effet de l’irradiation de la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans le mode de vibration ν_3 des deux isotopes sur les températures du système. La température de consigne est à 6.5 K

Irradiation	$T_{subs}(K)^a$	$T_{CSN}(K)^b$	$T_{rot}K$
$H_2^{16}O$	6.5 (6.9)	13 ((2.0 \pm 0.4) h)	30 ± 5^c
$H_2^{18}O$	6.9 (7.4)	13 ((1.9 \pm 0.4) h)	40 ± 5^d

Notes. (a) Température du porte-échantillon. La valeur en parenthèses correspond à la température maximale au début de l’irradiation. (b) Température donnant le temps de conversion mesuré entre parenthèses à partir des transitions *ortho* $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ des deux isotopes. (c) Température rotationnelle mesurée pour l’isomère *para* de $H_2^{16}O$. (d) Température rotationnelle mesurée pour l’isomère *para* de $H_2^{18}O$.

à une émission radiative spontanée de l’état ν_3 vers les états rotationnels du niveau vibrationnel fondamental [104, 75]. Pour confirmer cette hypothèse, des expériences doivent être réalisées sans le filtre passe-bande du spectromètre éliminant le signal diffusé du laser. Compte tenu de la précision du spectromètre, on devrait pouvoir observer une fluorescence décalée par rapport à la fréquence du laser de pompe. Le couplage avec les phonons de la matrice doit également jouer un rôle dans le bilan énergétique car les fréquences des modes de phonons sont proches des transitions rotationnelles pures. Ils doivent ainsi participer au réchauffement global de la matrice. On notera qu’on détecte la présence d’une raie à 1589 cm^{-1} lors du pompage sur l’isotope $H_2^{16}O$ et à 1582 cm^{-1} pour l’isotope $H_2^{18}O$. En considérant les structures rotationnelles du niveau vibrationnel fondamental et du mode de vibration ν_3 ainsi que celle de la bande de combinaison $\nu_3 + \nu_2$ [307], on estime que la transition de $H_2^{16}O$ et de $H_2^{18}O$ $|0, 0, 1, 1_{01}\rangle \rightarrow |0, 1, 1, 1_{10}\rangle$ entre la bande vibration ν_3 et celle de combinaison $\nu_3 + \nu_2$ devraient être à 1587 cm^{-1} et 1581 cm^{-1} . L’accord avec les fréquences des raies observées indique qu’il y a suffisamment de molécules pompées vers le niveau de la bande de vibration ν_3 pour qu’une transition depuis cet état soit visible. La répartition schématique des populations après le pompage est donnée sur la figure V.3a. Nous avons vérifié qu’en arrêtant le laser, les intensités des raies revenaient à la normale.

En laissant l’irradiation pendant environ 7 h, on observe des variations d’intensités des raies correspondant à de la conversion de spin nucléaire (Fig. V.4). On observe une augmentation des raies de l’isomère *ortho* et une diminution des raies de l’isomère *para* pour les deux isotopes avec pour seule différence des amplitudes de variations plus élevées lors du pompage sur $H_2^{18}O$. La différence d’amplitude entre les deux isotopes témoigne de la différence de vitesse de conversion entre $H_2^{18}O$ et $H_2^{16}O$ (voir Fig. IV.7a). On notera qu’on n’observe pas de conversion sur la raie chaude *para*. Les temps de conversion pour les raies *ortho* fondamentales des deux isotopes sont donnés dans la table V.1. En comparant aux temps de conversion mesurés en matrice d’argon avec la température (table IV.2), on estime que la température qui permet cette dynamique de conversion est autour de 13 K. En revanche si on mesure la température rotationnelle des isomères *para* en prenant le rapport d’intensités des deux transitions et en supposant que le rapport de force de raie en matrice de gaz rare est le même qu’en phase gazeuse [115, 298], on obtient une température rotationnelle de (30 ± 5) K pour $H_2^{16}O$ lorsque le laser est accordé sur une de ses transitions et (40 ± 5) K pour $H_2^{18}O$ lorsque le pompage est effectué sur l’isotope rare. Si on considère que la conversion de spin nucléaire observée est due à une élévation de température de la matrice, l’augmentation de l’intensité de la transition *para* est bien supérieure à ce qu’elle serait pour une température locale de 13 K. Les différences observées entre $H_2^{16}O$ et $H_2^{18}O$ proviennent majoritairement du fait que l’échantillon possède plus d’isotopes rares et que l’absorption du laser est plus forte.

V.4 Perspectives

Les premières expériences que nous avons réalisées semblent indiquer qu'il n'y a pas d'enrichissement en un isomère de spin nucléaire dû au pompage optique. En revanche, l'échantillon chauffe localement et de la conversion de spin nucléaire est observée. Néanmoins un point important révélé par cette étude est l'augmentation importante de l'intensité de la transition *para* chaude de l'isotope pompé. L'augmentation de population de l'état sondé par cette transition semble ainsi indiquer qu'une excitation du niveau vibrationnel a bien été effectuée et qu'une relaxation rapide est observée vers l'état 1_{11} .

Du point de vue expérimental, il reste beaucoup de mesures à réaliser et d'améliorations à apporter au dispositif. On peut notamment penser au recouvrement entre la zone observée par le spectromètre et la zone irradiée. Nous avons ainsi prévu la mise en place d'une lunette sur le trajet optique pour augmenter la surface irradiée par le laser et assurer une observation d'une région totalement irradiée. Par ailleurs, une étude en température peut être effectuée. Elle permettrait soit de limiter le réchauffement de l'échantillon en se plaçant à une température élevée pour laquelle le cryostat a une plus grande capacité à absorber l'énergie de la matrice, soit de pouvoir effectuer une irradiation sur les raies chaudes donnant ainsi accès à d'autres états couplés, ou encore pour tester l'effet des phonons sur la relaxation. Un changement de matrice de gaz rare peut aussi être envisagé.

Le fait qu'il n'y ait pas d'enrichissement peut provenir du fait que les temps de conversion sont plus longs dans l'état excité que dans l'état fondamental. En effet, si on considère la structure rovibrationnelle de la bande de vibration ν_3 , un écart entre les états *ortho* et *para* fondamentaux de 23.4 cm^{-1} est obtenu. Ainsi d'après le modèle de relaxation quantique (section IV.3.2), les temps de conversion dans ce mode de vibration seraient 10 % plus long à basse température que dans l'état vibrationnel fondamental correspondant à la rotation pure. Le fait que la conversion soit plus lente dans l'état excité pourrait également être utilisé pour réaliser un enrichissement en effectuant un pompage sur l'isomère de spin nucléaire *ortho* vers un état non couplé. Le défaut de population *ortho* serait alors compensé et un enrichissement en isomère *ortho* pourrait être obtenu.

Néanmoins le fait que la relaxation semble rapide est une difficulté assez importante compte tenu du modèle que nous avons établi. Pour estimer ce temps de relaxation pour l'eau en matrice d'argon, il est prévu d'effectuer des mesures pompe-sonde sur ce système en utilisant le laser continu en tant que sonde et un laser impulsif en tant que pompe.

Si dans cet environnement simple un enrichissement est déjà difficile à obtenir, l'adaptation de cette méthode à la phase gazeuse semble compromise. Cependant, en couplant cette méthode avec l'application d'un champ électrique déplaçant les états d'énergie par effet Stark, il serait possible de placer des états en coïncidence et de les cibler par le pompage optique ce qui en ferait un canal de conversion important selon le modèle de relaxation quantique.

Une perspective inattendue de l'irradiation laser résulte du fait que lorsque les molécules se relaxent elles ne retournent pas directement dans l'état fondamental. Ainsi dans notre cas, le niveau 1_{11} est fortement peuplé et pourtant on n'observe pas de conversion de spin nucléaire alors que l'état 1_{10} est pratiquement dépeuplé. Ceci peut alors s'interpréter par le fait que le niveau 1_{11} est peu couplé par couplage spin-rotation en bon accord avec ce qui a été déterminé en section IV.4. Il serait ainsi possible de tester les canaux de conversion dans la rotation pure de manière quasi individuelle.

Conclusion : Quelques techniques d'enrichissement en isomères de spin nucléaire en phase gazeuse se sont révélées être efficaces pour l'étude de la conversion de spin nucléaire. Notamment la focalisation par lentille magnétique d'un jet supersonique permet d'obtenir des échantillons avec un enrichissement important. Ces techniques d'enrichissement possèdent l'inconvénient de consister à séparer les isomères et donc à diminuer le nombre de molécules dans l'échantillon enrichi.

Nous avons proposé de tester une méthode d'enrichissement par pompage optique infrarouge dont le principe repose sur la recherche d'états couplés permettant une plus forte conversion dans un état excité que dans un état fondamental. Les premiers tests réalisés sur de l'eau en matrice d'argon n'ont pas permis de conclure à un réel enrichissement en un isomère de spin nucléaire même si de la conversion de spin nucléaire est observée. Cette conversion est probablement due à une augmentation locale de la température de la matrice par l'absorption des photons infrarouges. En revanche, des effets liés au pompage ont toutefois été observés avec l'observation d'une transition sondant l'état de vibration ν_3 et une relaxation vibrationnelle rapide vers le premier état chaud *para*. Des expériences restent alors à être effectuées pour conclure quant à l'efficacité du pompage optique en tant que technique d'enrichissement en isomère de spin nucléaire.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement des isomères de spin nucléaire de l'eau et de ses isotopes (H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O) dans différents environnements, afin de déterminer les processus permettant la modification de leur répartition de populations. Cette étude est motivée par le développement de modèles de plus en plus sophistiqués pour l'analyse des observations du milieu interstellaire. En effet, dans ces modèles, l'approximation du premier ordre consistant à considérer les isomères de spin nucléaire comme des molécules distinctes devient limitante pour décrire des systèmes avec une chimie développée et une forte hétérogénéité. Ces considérations sont au cœur des débats pour l'interprétation des mesures des répartitions des populations d'isomères de spin nucléaire dans différents objets du milieu interstellaire. L'exemple des OPRs de l'eau mesurés dans les atmosphères cométaires permet d'avoir un aperçu de la complexité et de la variété des phénomènes qui peuvent intervenir dans ces environnements. Dans ces milieux l'interprétation la plus commune était une conservation de la température de spin depuis la formation des molécules au cours de leur résidence dans le cœur solide des comètes et après désorption dans la phase gazeuse. La quantification expérimentale des processus micro-physiques qui peuvent modifier l'état de spin des molécules dans ces milieux et notamment à l'interface solide-gaz est alors capitale pour fournir des interprétations aux OPRs mesurés dans les différents objets du milieu interstellaire.

Dans l'optique de répondre aux attentes et aux besoins de la communauté astrophysique pour l'interprétation des observations de plus en plus nombreuses, complètes et résolues, une partie de ce travail a été consacrée à l'analyse des observations des raies d'émission infrarouge de H_2^{16}O et H_2^{18}O dans la Barre d'Orion. Cet environnement possède la particularité d'avoir un des OPRs les plus bas de l'eau (H_2^{18}O) rapporté dans le milieu interstellaire [86]. Cette région dominée par les photons étant une des plus proches de la Terre et vue quasiment de côté, elle est un environnement idéal pour comprendre l'évolution des processus physico-chimiques dans les nuages moléculaires. Une prise en compte détaillée de la distribution spatiale d'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion a été entreprise afin de reproduire le plus précisément possible les intensités des sept transitions de H_2^{16}O et de la transition de H_2^{18}O détectées.

La recherche des populations et par conséquent de l'OPR dans un milieu non contrôlé est soumise à de nombreuses hypothèses. Pour s'affranchir du caractère optiquement épais des transitions fondamentales de H_2^{16}O , les intensités mesurées ont été analysées avec le modèle de transfert radiatif du code PDR de Meudon développé au LERMA. Ce modèle permet de déterminer la structure physico-chimique du nuage due à l'atténuation des photons UV par absorption et diffusion par les molécules et les grains interstellaires, en prenant en compte un bilan chimique et thermique en phase gazeuse détaillé dans un milieu décrivant un fort gradient de température

et de densité. Une description simple des isomères de spin est adoptée avec un OPR en accord avec la température cinétique du milieu en tout point du nuage. Une première étape a consisté à introduire les paramètres permettant la modélisation de la chimie et du transfert radiatif de H_2^{18}O . Les intensités observées des transitions de l'eau ont ainsi pu être retrouvées avec des paramètres comme l'intensité du champ UV incident et la pression thermique en accord avec d'autres études de la Barre d'Orion [204].

Dans un second temps, comme l'eau est formée principalement dans les parties froides du nuage, une version plus raffinée du modèle a été prise en compte afin de sonder les effets liés aux processus d'adsorption des molécules d'eau sur les grains interstellaires ainsi que leur désorption thermique ou induite par les photons. Étant donné que le modèle ne prend pas encore en compte la chimie de surface, la forte déplétion des molécules d'eau induite par l'adsorption a dû être compensée en maximisant les divers processus de production de l'eau en phase gazeuse via notamment une augmentation du taux d'ionisation par les rayons cosmiques et du taux de photodésorption UV de l'eau. Cette étude a ainsi permis une bonne compréhension de la chimie de l'eau et de sa stratification dans le nuage. Avec la production de l'eau maximisée, il est ainsi possible d'approcher les intensités des transitions de l'eau dans la Barre d'Orion sans déséquilibre apparent entre les isomères *ortho* et *para*. Ainsi l'OPR permettant de retrouver l'intensité des transitions des molécules d'eau dans la Barre d'Orion est égal à 2.8 ± 0.1 , en accord avec la température cinétique du gaz de (36 ± 2) K.

Pour obtenir une meilleure description des mécanismes de formation de l'eau dans la Barre d'Orion et réduire les paramètres maximisés pour compenser la déplétion, il est nécessaire de prendre en compte d'autres processus modifiant l'abondance de l'eau dans la Barre. L'implémentation de ces processus dans le code, comme la chimie de surface, la désorption directe des molécules par interaction avec les rayons cosmiques ou encore la photodésorption par les rayons X, requiert l'étude expérimentale de ces phénomènes afin d'en quantifier l'efficacité. Il en va de même avec les mécanismes de conversion de spin nucléaire qui ne sont généralement pas pris en compte puisqu'ils sont mal contraints en phase gazeuse et très peu compris en phase solide ou à l'interface solide-gaz.

La difficulté de l'étude de la conversion de spin nucléaire en laboratoire réside dans la nécessité de créer au préalable un déséquilibre dans la répartition des populations des isomères de spin nucléaire. Quelques techniques d'enrichissement en isomères de spin nucléaire par séparation spatiale sont en cours de développement avec des résultats encourageants pour l'étude de la conversion de spin nucléaire de l'eau à l'interface solide gaz. Un des objectifs expérimentaux de ce travail était de tester la faisabilité d'une nouvelle technique d'enrichissement par pompage optique [195] en se plaçant dans un environnement modèle pour l'étude de la conversion de spin nucléaire, à savoir la matrice de gaz rare. Cette technique repose sur une mise en compétition de la conversion de spin nucléaire entre les états fondamentaux et des états excités peuplés par pompage optique infrarouge.

Les précédentes études réalisées au LERMA sur la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrice de gaz rare [298] ont montré l'intérêt de cet environnement pour la compréhension des mécanismes de conversion de l'eau en phase gazeuse en se plaçant dans un milieu dilué. Une grande partie de l'étude expérimentale de ce travail a ainsi été centrée sur la mise en évidence des mécanismes de conversion dans un milieu dilué et sur la quantification des effets du confinement des molécules dans les cages formées par les atomes de gaz rare sur la dynamique de conversion

de spin nucléaire.

Le confinement des molécules d'eau dans les matrices d'argon se traduit par une perturbation des spectres infrarouges de l'eau. En considérant les trois isotopes de l'eau (H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O) confinés en matrices d'argon et de krypton, nous avons observé les effets de différents confinements sur les spectres de l'eau dans l'infrarouge moyen et lointain en collaboration avec le laboratoire MONARIS. Une nouvelle attribution des transitions de l'eau en matrice de gaz rare dans l'infrarouge lointain a été ainsi proposée en faisant intervenir des états d'oscillation de translation couplés avec la rotation. En se basant sur le modèle de couplage rotation-translation [73], les spectres de l'eau confinée ont été modélisés et un bon accord avec les observations a été obtenu. Les décalages en fréquence des transitions dans l'infrarouge lointain ont ainsi permis de contraindre la force du confinement dans les différents systèmes que nous avons considérés. Ce modèle a également montré une forte perturbation des fonctions d'onde du rotateur confiné provoquée par le couplage rotation-translation. Un des résultats les plus marquant est l'acquisition par l'état fondamental *para* d'un caractère de translation correspondant à l'état $1_{11}, 1_1$. La structure rotationnelle de l'eau en matrice de gaz rare dévoilée par les mesures dans l'infrarouge lointain a été complétée par des mesures dans l'infrarouge moyen pour déterminer l'écart en énergie entre les isomères *ortho* et *para*. Cette mesure repose sur l'évolution du rapport d'intensité entre une transition *ortho* et une transition *para* en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique, et on trouve un état *ortho* fondamental $1_{01}, 0_0$ avec une énergie de $(21.9 \pm 0.4) \text{ cm}^{-1}$.

L'identification des mécanismes de conversion de spin nucléaire peut être réalisée en observant la dynamique de conversion en fonction de la température. Nous avons ainsi complété les mesures effectuées au LERMA [298] en collaboration avec l'Université de Sherbrooke [372] afin d'obtenir les évolutions des temps de conversion en fonction de la température (4 K-30 K) pour les trois isotopes de l'eau en matrices d'argon et de krypton. Nous avons ainsi observé une augmentation du temps de conversion lorsque la température diminue. Des variations isotopiques ont été révélées avec un temps de conversion pour H_2^{18}O 1.5 fois plus court que celui de H_2^{16}O à basse température en matrice d'argon et 6.5 fois plus rapide pour H_2^{17}O . En matrice de krypton, la conversion de H_2^{16}O est environ 1.3 fois plus rapide à basse température puis devient plus lente que celle en matrice d'argon à haute température. Les interactions proposées permettant la conversion de spin nucléaire en milieu dilué sont des interactions magnétiques intramoléculaires de type spin-rotation. La recherche des règles de sélection régissant le couplage entre deux états propres du rotateur confiné est en cours de développement. Comme les fonctions d'onde de ces états sont fortement perturbées par le confinement, nous avons supposé que le couplage entre chaque état était possible et que la force du couplage dépendait uniquement de l'écart en énergie entre les niveaux. Ainsi, en considérant la structure rotationnelle que nous avons obtenue, l'évolution typique des temps de conversion avec la température a été retrouvée. Ce modèle simpliste prédit également l'accélération de la conversion de spin nucléaire à basse température observée expérimentalement entre H_2^{18}O et H_2^{16}O en matrice d'argon. D'autres informations peuvent être apportées par la prise en compte des processus de relaxation de l'énergie par le bain de phonons parcourant les matrices de gaz rare. Ainsi les temps de conversion se sont révélés être en accord avec un processus à un phonon à basse température dont l'énergie correspond à l'écart entre les états fondamentaux *ortho* et *para* et par un processus à deux phonons à hautes températures faisant intervenir l'état $2_{12}, 0_0$ comme canal de couplage majoritaire. Le passage par ce canal de couplage pourrait expliquer le ralentissement de la conversion de spin nucléaire en matrice de krypton par rapport à la matrice d'argon au dessus de 15 K. En effet, l'établissement de la structure rotationnelle a révélé la présence de deux niveaux *para* proche de l'état *ortho* $2_{12}, 0_0$ en matrice d'argon

contre seulement un en matrice de krypton, l'état $0_{00}, 0_0$ étant largement abaissé en énergie du fait du confinement.

Enfin, nous avons étudié la faisabilité de la technique d'enrichissement en un isomère de spin nucléaire par pompage optique infrarouge en matrice d'argon en utilisant un laser infrarouge continu de forte puissance. L'efficacité de l'enrichissement a été évaluée en irradiant la transition *para* $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ dans la bande de vibration ν_3 . En considérant une molécule témoin grâce à la préparation d'un mélange d'isotopes, nous avons pu voir que l'absorption des photons infrarouges par les molécules entraînait une légère augmentation de la température de la matrice. Néanmoins, les effets du pompage optique sont réels et se traduisent par une augmentation significative de l'intensité de la transition de la raie chaude associée à l'isomère de l'isotope pompé du fait d'une relaxation rapide depuis l'état vibrationnel excité. En revanche, aucune preuve d'un enrichissement en un isomère de spin nucléaire provoqué par le pompage optique n'a été observée.

Le développement des modèles pour l'analyse de la conversion de spin nucléaire est toujours en cours en collaboration avec l'Université de Sherbrooke. Les perturbations des fonctions d'onde révélées dans cette étude sont alors à prendre en compte ce qui nécessite l'ajout du moment angulaire de translation dans le modèle de couplage spin-rotation.

Du point de vue expérimental, la mesure des temps de conversion pour des environnements présentant un confinement différent permettrait d'améliorer la compréhension des processus liés au confinement. Prochainement, une adaptation du dispositif expérimental COSPINU est prévue pour l'étude de la conversion de spin nucléaire de l'eau encapsulée dans des molécules de fullerène. Par ailleurs, divers paramètres peuvent être explorés pour permettre l'obtention d'un enrichissement en un isomère de spin nucléaire par pompage optique, comme par exemple le choix de la transition irradiée ou des effets en température. Pour aider à caractériser le système et estimer l'efficacité de l'enrichissement des mesures pompe-sonde sont prévues pour déterminer le temps caractéristique de relaxation de l'eau en matrice de gaz rare. À long terme, l'application de cette technique d'enrichissement à la phase gazeuse pourra être envisagée en la couplant avec un champ électrique qui permettrait la mise en coïncidence par effet Stark des états rotationnels ciblés par le pompage, ce qui augmenterait considérablement son efficacité.

Un nouveau dispositif expérimental, baptisé COSPINU2, est en cours de développement. Correspondant à une enceinte ultra-vide munie d'un cryostat, ce dispositif aura pour but l'étude de la conversion de spin nucléaire à l'interface solide-gaz en couplant au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier utilisée sur COSPINU, un spectromètre REMPI⁽¹⁾ permettant la caractérisation de l'état rotationnel des molécules désorbées depuis une surface froide. Dans cet environnement sous ultra-vide limitant la redéposition de H_2 , la conversion de spin nucléaire de H_2 à la surface de glace d'eau pourra également être revisitée.

La description et la quantification des processus de conversion de spin nucléaire obtenues en laboratoire ont pour vocation à être implémentées dans les modèles simulant le milieu interstellaire. Ces modèles avec des mécanismes de conversion de spin nucléaire plus complets permettront peut être de lever le doute sur les interprétations des températures de spin et des répartitions de populations des isomères de spin nucléaire observés et conclure sur la capacité des isomères de spin nucléaire à être des traceurs de l'histoire physico-chimique de l'eau dans le milieu interstellaire.

(1). *Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization*

Annexe A

The water line emission and ortho-to-para ratio in the Orion Bar photon-dominated region

The water line emission and ortho-to-para ratio in the Orion Bar photon-dominated region

T. Putaud¹, X. Michaut¹, F. Le Petit¹, E. Roueff¹, and D. C. Lis^{2, 1}

¹ Sorbonne Université, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, LERMA, F-75014, Paris, France

² Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 4800 Oak Grove Drive, Pasadena, CA 91109, USA

©2019. All rights reserved. Received date / Accepted date

ABSTRACT

Context. The ortho-to-para ratio (OPR) of water in the interstellar medium (ISM) is often assumed to be related to the formation temperature of water molecules, making it a potentially interesting tracer of the thermal history of interstellar gas.

Aims. A very low OPR of 0.1–0.5 was previously reported in the Orion Bar photon-dominated region (PDR), based on observations of two optically thin H₂¹⁸O lines which were analyzed by using a single-slab large velocity gradient (LVG) model. The corresponding spin temperature does not coincide with the kinetic temperature of the molecular gas in this UV-illuminated region. This was interpreted as an indication of water molecules being formed on cold icy grains which were subsequently released by UV photodesorption.

Methods. A more complete set of water observations in the Orion Bar, including seven H₂¹⁶O lines and one H₂¹⁸O line, carried out using *Herschel*/HIFI instrument, was reanalyzed using the Meudon PDR code to derive gas-phase water abundance and the OPR. The model takes into account the steep density and temperature gradients present in the region.

Results. The model line intensities are in good agreement with the observations assuming that water molecules formed with an OPR corresponding to thermal equilibrium conditions at the local kinetic temperature of the gas and when solely considering gas-phase chemistry and water gas-grain exchanges through adsorption and desorption. Gas-phase water is predicted to arise from a region deep into the cloud, corresponding to a visual extinction of $A_V \sim 9$, with a H₂¹⁶O fractional abundance of $\sim 2 \times 10^{-7}$ and column density of $(1.4 \pm 0.8) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ for a total cloud depth of $A_V = 15$. A line-of-sight average ortho-to-para ratio of 2.8 ± 0.2 is derived.

Conclusions. The observational data are consistent with a nuclear spin isomer repartition corresponding to the thermal equilibrium at a temperature of $(36 \pm 2) \text{ K}$, much higher than the spin temperature previously reported for this region and close to the gas kinetic temperature in the water-emitting gas.

Key words. ISM: molecules – ISM: individual objects: Orion Bar – (ISM:) photon-dominated region (PDR) – ISM: lines and bands – Submillimeter: ISM

1. Introduction

Photon-dominated regions (PDRs) are surface layers of molecular clouds irradiated by a strong UV photon flux, such as those present in star-forming regions. Studies of the physical and chemical properties of molecules in such regions are of great interest for understanding the feedback of young stars on their surrounding medium.

The Orion Molecular Cloud 1 (OMC-1) contains two embedded star-forming regions: Orion BN/KL and Orion South, as well as a group of young massive stars known as the Trapezium Cluster. The Trapezium, and in particular the brightest O6 type star Θ^1 Ori C, has irradiated the surrounding molecular cloud creating an HII region, which is bordered by the Orion Bar on its southeastern side and by the Orion Ridge on its western side (Rodríguez-Franco et al. 1998). Close to Earth (414 pc; Menten et al. 2007) and with a nearly edge-on geometry (Hogerheijde et al. 1995; Jansen et al. 1995) explained by the blister model (see for example Wen & O’Dell 1995 and references therein), the Orion Bar is an excellent place to test PDR models (Tielens & Hollenbach 1985; Sternberg & Dalgarno 1989; Le Petit et al. 2006; Hollenbach et al. 2009; Andreev-Labsch et al. 2017).

The Orion Bar has been observed extensively in multiple gas tracers (Fuente et al. 1996; Larsson et al. 2003; Leurini et al. 2006; van der Tak et al. 2012, 2013; Cuadrado et al. 2015, 2017;

Nagy et al. 2017; Joblin et al. 2018). Previous studies have led to a UV flux of $G_0 = 1 - 4 \times 10^4$ in Habing units (Tielens & Hollenbach 1985; Marconi et al. 1998) impinging upon a molecular cloud with a mean H₂ density of about $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ (Wyrowski et al. 1997) and a kinetic temperature of 85 K (Hogerheijde et al. 1995). A model of the Orion Bar with a clumpy medium, based on high-density clumps ($n_H = 10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$) embedded in an interclump medium ($n_H = 5 \times 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$), was proposed to explain the following: the excitation of atomic lines, some excited CO lines, and warm H₂ observations (Parmar et al. 1991; Tauber et al. 1994; van der Werf et al. 1996). The presence of high-density clumps was also suggested by observations of H₂CO, HCO⁺, and HCN (Hogerheijde et al. 1995; Young Owl et al. 2000; Lis & Schilke 2003). However, the clumpy model is challenged by the very high resolution observations provided by the Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA) radiotelescope (Goicoechea et al. 2016, 2017), which show that, to the first order, the structure of the PDR is a compressed layer at high-pressure where a warm chemistry takes place, leading to the presence of molecules such as SH⁺ and high-J excited CO (Joblin et al. 2018). This structure is also observed in other PDRs, such as Trumpler 14 in the Carina nebula (Wu et al. 2018). High-density structures exist inside the PDR, as seen in OH (Goicoechea et al. 2011; Parikka et al. 2017) and H¹³CN maps (Lis & Schilke 2003), as well as in ALMA

Table 1: Observations used for the analysis of water line emission in the Orion Bar.

Molecule	S ^a	Transition	ν^b (GHz)	E_{up}^b (K)	g_{up}^c	HPBW ^d (")	η_{mb}^d	HIFI band	Observing mode	t_{int}^e (sec)	Observation Id.						
H ₂ ¹⁶ O	o	1 ₁₀ – 1 ₀₁	556.936	60.96	9	37	0.62	1B	Load Chop	103.3	1342215923 ^f						
								1A	Load Chop	126.3	1342218527 ^g						
								1B	On-The-Fly	4.0	1342215922						
	p	1 ₁₁ – 0 ₀₀	1113.343	53.43	3	19	0.63	4B	Load Chop	105.8	1342217720						
								4B	On-The-Fly	2.9	1342215970						
	o	2 ₁₂ – 1 ₀₁	1669.905	114.38	15	12	0.58	6B	Fast DBS	1274	1342229840 ^h						
								6B	Fast DBS	134.6	1342218426 ⁱ						
								6B	On-The-Fly	4.0	1342251054						
	p	2 ₀₂ – 1 ₁₁	987.927	100.85	5	21	0.64	4A	Load Chop	105.8	1342218628						
								4A	On-The-Fly	2.9	1342218217						
								2B	Load Chop	94.0	1342216378						
								2B	On-The-Fly	3.9	1342190848						
2B								On-The-Fly	4.9	1342190849							
o	2 ₂₁ – 2 ₁₂	1661.008	194.09	15	13	0.58	6B	Fast DBS	1274	1342229840							
							o	3 ₁₂ – 3 ₀₃	1097.365	249.44	21	19	0.63	4B	Load Chop	105.8	1342217720
							H ₂ ¹⁸ O	o	1 ₁₀ – 1 ₀₁	547.676	60.46	9	38	0.62	1A	Freq. Switch	5278
1A	On-The-Fly	3.96	1342216355														
p	1 ₁₁ – 0 ₀₀	1101.697	52.87	3	19	0.63	4B	Load Chop	105.8	1342217720 ^j							

Notes. ^(a) Nuclear spin state, o stands for ortho and p for para. ^(b) Frequency of the transition (up-down) and rotational energy of the upper level in relation to the para 0₀₀ level from the HITRAN2016 database (Gordon et al. 2017) ^(c) Statistical weight of the upper level. ^(d) Half-power beam width and main-beam efficiency of the *Herschel* telescope, averaged between H and V polarizations, at the water line frequency (Mueller et al. 2014). ^(e) Integration time from FITS header. ^(f) Hereafter, this line is labeled H₂¹⁶O 1₁₀ – 1₀₁-a. ^(g) Hereafter, this line is labeled H₂¹⁶O 1₁₀ – 1₀₁-b. ^(h) Hereafter, this line is labeled H₂¹⁶O 2₁₂ – 1₀₁-a. ⁽ⁱ⁾ Hereafter, this line is labeled H₂¹⁶O 2₁₂ – 1₀₁-b. ^(j) H₂¹⁸O 1₁₁ – 0₀₀ para line is not unambiguously detected.

maps (Goicoechea et al. 2016). The high-pressure layer can be interpreted by the photo-evaporation effect as explained by Bron et al. (2018) with the PDR hydrodynamical code Hydra.

An important tracer for studying the physical and chemical evolution of the interstellar medium (ISM) is H₂O. This molecule (like other hydrides) has two identical protons and exists in two nuclear configurations, called nuclear spin isomers, where the hydrogen nuclear spins are either parallel (ortho) or antiparallel (para). At the thermal equilibrium, the ortho-to-para ratio (OPR) of gas-phase water molecules is determined by the kinetic temperature of the gas. Some non-thermal equilibrium OPRs have been reported in different regions (Hogerheijde et al. 2011; Lis et al. 2013; Choi et al. 2014). In particular, Choi et al. (2014) derived a very low OPR of 0.1–0.5 in the Orion Bar, based on observations of two H₂¹⁸O emission lines. With such a low OPR, the so-called spin temperature does not exceed 10 K, which is much lower than the gas kinetic temperature in this region.

To explain the discrepancy between kinetic and spin temperatures, it was suggested that the spin temperature might reflect the temperature of the grains at the time the molecules formed. Indeed, a PDR model which considers oxygen grain chemistry has shown that the photodesorption of water molecules formed on grains could be an efficient pathway for gas-phase water production (Hollenbach et al. 2009). After desorption from grains, the non-thermal equilibrium OPR could have been preserved due to the very low pressure of the ISM (Cacciani et al. 2012). However, a recent laboratory study of water molecules photodesorbed from cold surfaces using a UV laser produced a gas-phase water with an OPR in agreement with the high thermal equilibrium value of three (Hama et al. 2016).

Further studies of the impact of grains on the abundance and quantum state of gas-phase molecules have yet to be carried out. However, the reanalysis of the observational data, using more sophisticated models, has sometimes modified the reported OPR of hydride molecules in the ISM. Better calibrated observational data and improved computational models have indeed shown that the low OPR value measured in TW Hydrae protoplanetary disk (Hogerheijde et al. 2011) is very model-dependent (Salinas et al. 2016). Furthermore, the observations are consistent, within the observational uncertainties, with the high-temperature equilibrium value.

We present a new analysis of the H₂¹⁶O and H₂¹⁸O lines observed toward the Orion Bar with *Herschel*/HIFI, which are reduced using the latest pipeline and with the latest calibration (Mueller et al. 2014). Careful corrections are applied to the spectra to account for the spatial offsets and beam coupling effects. The Meudon PDR code (Le Petit et al. 2006) is used to constrain the physical conditions inside the Orion Bar and derive the gas-phase water OPR. The impact of grain processes, such as water adsorption and thermal or photo-induced desorption, is also investigated.

2. Observations

Observations of the Orion Bar discussed here were carried out at the CO⁺ peak position (Stoerzer et al. 1995) ($\alpha_{2000} = 05^{\text{h}}35^{\text{m}}20.61^{\text{s}}$, $\delta_{2000} = -05^{\circ}25'14.0''$) as part of the HEXOS¹ (Bergin et al. 2010) guaranteed time key program (GTKP). The Heterodyne Instrument for the Far-Infrared (HIFI,

¹ *Herschel* observations of the EXtra-Ordinary Sources

de Graauw et al. 2010) aboard the *Herschel* Space Observatory (Pilbratt et al. 2010), operating with the wide-band spectrometer (WBS) as a backend, provided spectra at 1.1 MHz resolution for H and V orthogonal polarizations. The data were reduced with the *Herschel* Interactive Processing Environment (HIPE, Ott 2010) version 14.1.0. Within the whole HIFI's frequency range (480–1250 GHz and 1410–1910 GHz), seven rotational emission lines of H_2^{16}O and one of H_2^{18}O were detected from March 2011 to October 2011, either in load chop, fast dual beam switch (DBS), or frequency switch observing mode. The upper limit of the ground state para H_2^{18}O line was also included in the analysis. Observations used in this article are listed in Table 1. Most of these lines were already presented in an extensive spectral survey carried out by Nagy et al. (2017).

In addition to the spectral scan observations, nine on-the-fly (OTF) HIFI maps using the WBS as a backend were also analyzed (see Table 1). Within the HEXOS GTKP (Bergin et al. 2010), Habart (2011) proposal, and calibration programs², observations were obtained from February 2010 to September 2012. The total field of view is roughly $50'' \times 100''$ (except for H_2^{16}O $1_{10} - 1_{01}$ and $2_{12} - 1_{01}$ where only a $100''$ perpendicular strip through the Bar was performed) with a position angle perpendicular to the Bar. The maps were regridded using the GILDAS³ software leading to a spatial resolution typically 5% lower than the *Herschel* telescope half-power beam width (HPBW). All water spectra and water maps are shown in the Appendix A.

Further calibration corrections must be applied to the data. First, the antenna temperature on the T_A^* scale, given by the pipeline, should be corrected by the ratio of the forward efficiency ($\eta_l = 0.96$, Roelfsema et al. 2012) and the main-beam efficiency (η_{mb}) to produce spectra on the main-beam brightness temperature scale T_{mb} (Mueller et al. 2014).

$$T_{mb} = \frac{\eta_l}{\eta_{mb}} T_A^* \quad (1)$$

This correction only considers the main detection lobe of the telescope. The latest values of η_{mb} and the HPBW, derived from Mars observations and complete optical model of the *Herschel* telescope (Mueller et al. 2014; Shipman et al. 2017), were used in the analysis. These numbers differ up to 20% from the previous estimates assuming a simplified Gaussian beam shape (Roelfsema et al. 2012). The exact values used for each H and V observations are listed in Table A.1 in the Appendix A.

Furthermore, owing to the variation in the HPBW with frequency, the beam coupling correction has to be carefully considered, as discussed below. To quantify this effect, three high angular resolution CO maps were convolved to the beam widths corresponding to the various water transitions. The beam coupling factor Ω is defined as the ratio between the convolved intensity at the targeted coordinates and the maximum intensity toward the Bar at high resolution. The CO $1 - 0$ map is part of the CARMA-NRO Orion Survey (Kong et al. 2018) and was obtained by combining the CARMA⁴ interferometric data with NRO45⁵ single-dish observations leading to a resolution of $9''$ over a $2^\circ \times 2^\circ$ field of view. The ^{12}CO $6 - 5$ and ^{13}CO $6 - 5$ maps were obtained using the Caltech Submillimeter Observatory (CSO) (Lis & Schilke 2003) at $11''$ resolution and cover respectively a $3' \times 4'$ and $3' \times 2.5'$ regions.

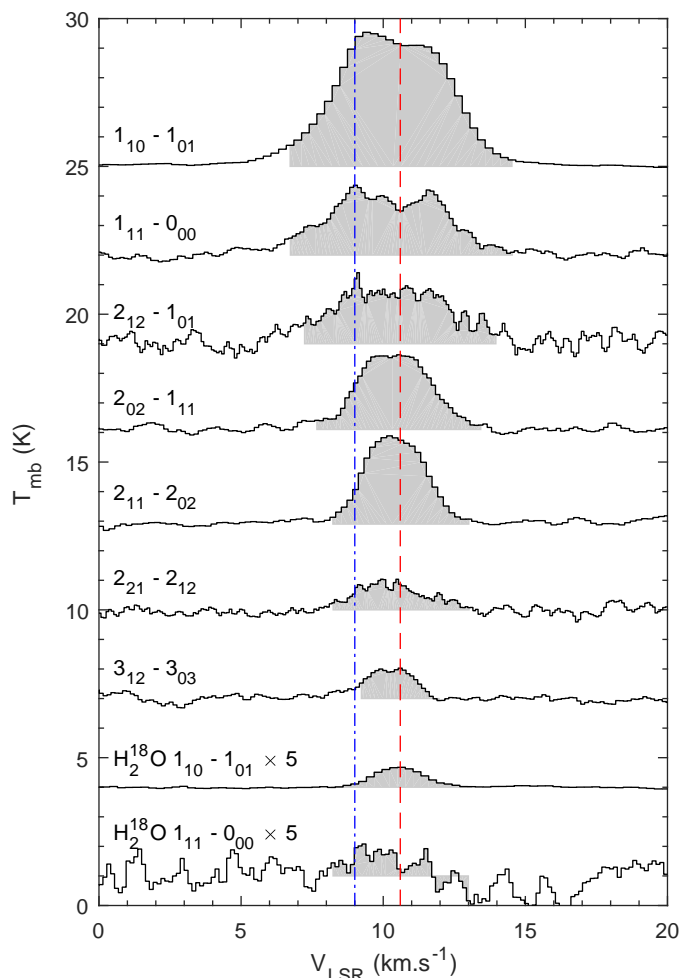


Fig. 1: Averaged spectra of H_2^{16}O and H_2^{18}O lines toward the Orion Bar on the main-beam brightness temperature scale, not corrected for the beam coupling factor. The gray areas represent the velocity integration range. The blue dash-dotted line and red dashed line are the expected velocity components from Orion Ridge (9.0 km s^{-1}) and Orion Bar (10.6 km s^{-1}). H_2^{18}O lines were multiplied by a factor of 5.

3. Results

Integrated line intensities of the water spectra shown in Fig. 1 are given in Table 2. On average, the integration was performed from a local standard of rest velocity (V_{LSR}) of 7.7 km s^{-1} to 13.5 km s^{-1} . Precise integration ranges for each line are listed in Table A.1. Linear baseline subtraction was carefully applied except for frequency switch observation mode where a fourth order polynomial baseline was used because of residual standing waves. The uncertainties of the integrated line intensities, in units of K km s^{-1} , are computed as

$$\Delta I = \sqrt{\frac{N_{\text{int}}}{N} \sum_i T_{mb,i}^2 \Delta V} \quad (2)$$

where the summation runs over all the channels N outside the line integration velocity range, N_{int} is the number of channels inside the integration velocity range and ΔV is the width of a velocity channel.

The average intensities of the H and V polarizations agree with the values previously reported (Nagy et al. 2017; Choi

² calibration_pvhifi_37 and calibration_pvhifi_85

³ <https://www.iram.fr/IRAMFR/GILDAS/>

⁴ Combined Array for the Research in Millimeter Astronomy

⁵ Nobeyama Radio Observatory 45 m telescope

2015), but are a factor of two higher than the intensities derived from SPIRE observations averaged along the Bar (Habart et al. 2010). The ortho H_2^{18}O line intensity is also very close to the one derived by Choi et al. (2014). However the para H_2^{18}O line (a 4.7σ detection in Choi et al. 2014) is not clearly detected in our data set given the noise level in the spectrum.

3.1. Line profiles

Figure 1 shows the line profiles of the eight detected lines, and the spectrum in the para H_2^{18}O $1_{11} - 0_{00}$ line region. Some of the lines have a profile inconsistent with a single Gaussian, in particular the H_2^{16}O ground state lines ($1_{11} - 0_{00}$, $1_{10} - 1_{01}$, and $2_{12} - 1_{01}$) exhibit two velocity components around 9.5 km s^{-1} and 11.5 km s^{-1} . Previous studies of tracers arising close to the CO^+ peak reported velocity components from the Orion Bar at 10.6 km s^{-1} , as well as features from the Orion Ridge at 9 km s^{-1} (van der Tak et al. 2013; Goicoechea et al. 2015; Nagy et al. 2017; Cuadrado et al. 2017). Moreover lines between $V_{LSR} = 8 \text{ km s}^{-1}$ and $V_{LSR} = 9 \text{ km s}^{-1}$ were attributed to OMC-1 as suggested by IRAM 30 m telescope observations of small hydrocarbons (Cuadrado et al. 2015). Strips across the Bar have shown that CH^+ peak velocity shifts from 9 km s^{-1} in front of the Bar to 11 km s^{-1} behind (Parikka et al. 2017).

In the case of water emission, the two-component line profiles are more likely explained by self-absorption in the low-energy lines, which are expected to be optically thicker than the excited lines (Choi 2015). Such an explanation is supported by the fact that excited lines exhibit a single component at an intermediate velocity, close to the expected velocity of the Bar (Nagy et al. 2017). The self-absorption dip also matches this velocity. Furthermore, a full width at half maximum (FWHM) of $\sim 4.5 \text{ km s}^{-1}$ is measured for the lines showing a self-absorption dip in good agreement with optically thick lines in the Orion Bar (Hogerheijde et al. 1995; Nagy et al. 2017) and $\sim 2.5 \text{ km s}^{-1}$ for the other ones which is close to the typical line width observed in this region (Choi et al. 2014; Cuadrado et al. 2015; Nagy et al. 2017). The FWHM line widths are reported in Table A.1.

Nevertheless, CO lines (Joblin et al. 2018) show a weak asymmetry at low velocities that could represent signal coming from the Orion Ridge or OMC-1. Assuming a peak velocity of 10.6 km s^{-1} and considering a symmetric line profile, velocity integration range is derived for each line from the half width measured at high velocity (see Table A.1). Even if a possible contamination of the line by surrounding features could still lead to an overestimate of the intensity, the resulting intensities are our best-estimates, because the optically thick character of the lines makes a fitting method unreliable.

3.2. Beam dilution

The observed water lines cover a wide range of frequencies, leading to a significant variation in the *Herschel* telescope beam width. Extreme beam sizes at the spectral scan coordinates are shown as white circles in the H_2^{16}O $2_{02} - 1_{11}$ map in Fig. 2. In this map, corresponding to an intermediate frequency, the maximum HIFI beam size is larger than the spatial width of the Bar. Thus the coupling of the beam to the water-emitting region has to be considered when comparing the observed line intensities at different frequencies with model predictions. In addition, Figure 2 clearly shows that water emission peaks deeper in the molecular cloud with respect to the CO^+ peak position. Thus the observa-

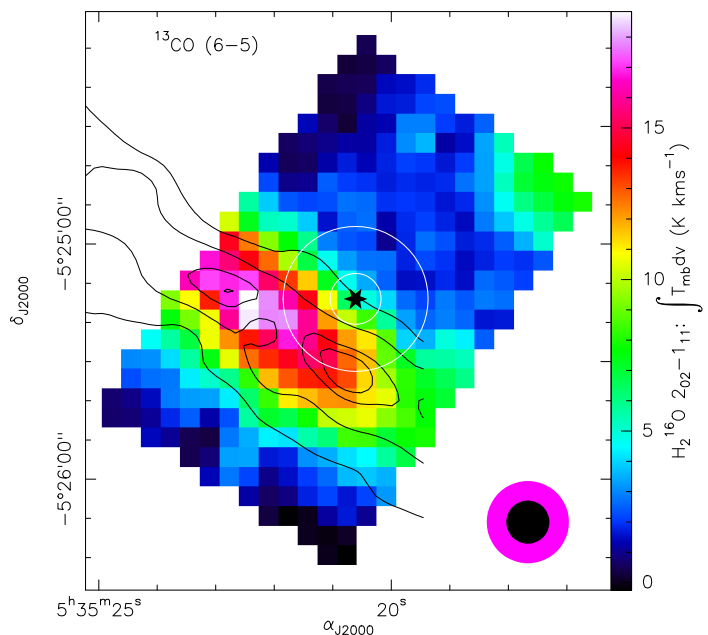


Fig. 2: H_2^{16}O $2_{02} - 1_{11}$ emission map at 988 GHz integrated from 7.7 km s^{-1} to 13.5 km s^{-1} . Contours represent the emission of ^{13}CO $6 - 5$ at 95%, 90%, 75% and 50% of the maximum intensity, integrated from 2 km s^{-1} to 17 km s^{-1} , observed with the CSO at a resolution of $11''$. Black star marks the CO^+ peak position, white circles show the HIFI HPBW at the extreme frequencies, black and magenta disks show the CSO and 988 GHz HIFI beam width (see Table 1). FUV field from the Trapezium cluster comes from the upper right corner.

tions were not centered on the water emission peak in the Orion Bar and only a fraction of the emission is included in the beam.

The offset effect can be easily taken into account using water maps by comparing the intensity at the targeted coordinates with the mean intensity along the Bar. This gives a rough estimate of the beam coupling factor of about 0.8. Nevertheless, applying this method does not consider the fact that the maximum intensity is already impacted by the size of the beam, in particular for low frequency transitions for which the HPBW of the *Herschel* telescope is the largest.

To retrieve the maximal intensity of each line in the Bar, the effect of the pointing offset and the beam width variations is investigated from high resolution maps. The intensity along the Bar at the full resolution is derived and compared to the intensity at the observed coordinates after convolution at the HPBW corresponding to the line frequency. Three CO maps were used to derive the beam coupling factor. These maps have a higher resolution than the most resolved water maps ($9''$ for ^{12}CO $1 - 0$, Kong et al. 2018 and $11''$ for ^{12}CO $6 - 5$ and ^{13}CO $6 - 5$, Lis & Schilke 2003) and are large enough to be convolved without edge effect. Moreover, they span different excitation conditions and different spatial extensions. Indeed, ^{12}CO emission is slightly wider than the water one, whereas ^{13}CO peaks slightly deeper into the cloud ($4''$, see H_2^{16}O $1_{11} - 0_{00}$ and $2_{12} - 1_{01}$ maps in Fig. A.5). So averaging the beam coupling factors derived from each CO maps should give a good estimate of its value and its uncertainty (Table. 2). We note that the $4''$ offset between ^{13}CO and water emission corresponds to a typical pointing error of the CSO telescope at this high frequency. Since only the spatial extension of the emission is considered in the estimation of the beam coupling factor, the ^{13}CO map was shifted toward the ion-

Table 2: Observed intensities of water lines toward the Orion Bar and their correction for the beam coupling factor.

Molecule	Transition	I_{Obs}^a (K km s ⁻¹)	I_{Corr} (K km s ⁻¹)	Ω^b				$1/\Omega^c$
				H ₂ O	¹² CO 1 – 0 ^d	¹² CO 6 – 5 ^e	¹³ CO 6 – 5 ^e	
H ₂ ¹⁶ O	1 ₁₀ – 1 ₀₁	21.13±0.95	27.48±1.19	0.83±0.07	0.80±0.02	0.85±0.02	0.66±0.04	1.32±0.17
	1 ₁₁ – 0 ₀₀	10.28±0.75	12.57±0.89	0.61±0.04	0.86±0.03	0.85±0.03	0.73±0.08	1.24±0.13
	2 ₁₂ – 1 ₀₁	8.91±0.60	12.46±0.83	0.78±0.04	0.86±0.03	0.79±0.01	0.72±0.04	1.28±0.11
	2 ₀₂ – 1 ₁₁	8.06±0.59	9.41±0.66	0.3±0.2	0.85±0.04	0.86±0.03	0.73±0.07	1.27±0.13
	2 ₁₁ – 2 ₀₂	7.82±0.60	9.95±0.75	0.77±0.01	0.82±0.03	0.87±0.03	0.69±0.05	1.24±0.16
	2 ₂₁ – 2 ₁₂	2.62±0.31	3.13±0.34		0.87±0.03	0.79±0.01	0.74±0.04	1.26±0.10
	3 ₁₂ – 3 ₀₃	1.85±0.18	2.24±0.20		0.86±0.03	0.85±0.03	0.73±0.08	1.24±0.13
H ₂ ¹⁸ O	1 ₁₀ – 1 ₀₁	0.29±0.02	0.36±0.02	0.6 ±0.4	0.79±0.03	0.85±0.02	0.65±0.05	1.33±0.18
	1 ₁₁ – 0 ₀₀	<0.34±0.15	<0.42±0.16		0.86±0.03	0.85±0.03	0.73±0.08	1.24±0.13

Notes. ^(a) Integration range is around 7.7 km s⁻¹ and 13.5 km s⁻¹. Precise integration range for each line is given in Table A.1. ^(b) H and V averaged beam coupling factors from each tracer. ^(c) Mean global corrective coefficients from CO maps. ^(d) Kong et al. (2018). ^(e) Lis & Schilke (2003). Values for ¹³CO are obtained with a 4'' shift toward the ionization front.

ization front by 4'' to match the water emission, in order not to add artificial bias due to the position.

The beam coupling factors adopted for each observed transitions are given in Table A.1 together with our best-estimates for the intensity of each lines. The beam coupling factors are close to 0.8 whereas the values retrieved for high-J CO lines assuming a 2'' filament for the Bar range from 0.07 to 0.23 (Joblin et al. 2018). Each H and V spectrum is corrected separately for beam coupling to account for a pointing offset between the two polarizations and the resulting spectra are then averaged with root mean square (rms) weighting:

$$T_{\text{Weight}} = \frac{w_H T_H + w_V T_V}{w_H + w_V} \quad (3)$$

where $T_{H/V}$ is the main-beam brightness temperature for H and V polarizations, corrected for the beam coupling factor, and $w_{H/V}$ the weight for each polarizations determined by $1/\sigma^2$, with σ the rms noise measured outside the line window. The averaged spectra without beam coupling corrections are shown in Fig. 1 and the line intensities are listed in Table 2. The final uncertainties for the corrected intensities are computed as the quadratic sum of the spectral rms related to the signal-to-noise ratio, the absolute intensity calibration error (Teyssier et al. 2017), the main-beam coefficient uncertainty (Mueller et al. 2014), and the beam coupling factor uncertainty.

4. Analysis

To model the water vapor emission in the Orion Bar, we use the Meudon PDR code⁶ (Le Petit et al. 2006) to fit the observed line intensities. The Meudon PDR code simulates a stationary plane-parallel slab of gas and dust and computes the radiative transfer along a line-of-sight. At each position within the cloud, thermal and chemical balances are computed, as well as non-local thermodynamic equilibrium (non-LTE) level populations. Level populations and resulting line intensities are computed considering collisional and radiative processes, as well as chemical formation and destruction in various rotational levels. For radiative processes, the code takes into account non-local pumping by the continuum (background and dust emission) and line emission, as explained in Gonzalez Garcia et al. (2008).

The incoming UV radiation field is based on the interstellar radiation field (ISRF) (Mathis et al. 1983), scaled by a multiplicative factor G_0 . Mathis UV radiation field is about 1.3 factor

as high as Habing one (Habing 1968) in the spectral range of 91.2 to 111 nm (Wu et al. 2018).

In the currently released version of the code (1.5.2), the formation of water molecules only includes gas-phase chemistry. The nuclear spin distribution of the water molecules formed follows the kinetic temperature at each point within the cloud with a non-thermal equilibrium rotational excitation.

4.1. Gas-phase chemistry model

Investigation of the input parameters of the Meudon PDR code such as the inclination angle, cloud depth, UV radiation field intensity, and density or thermal pressure (considering either isochoric or isobaric models) is performed by using the Interstellar Medium Database⁷ (ISMDB) to compare the observed line intensities with grids of model predictions (precomputed with the Meudon PDR code 1.5.2 and available online). Intensities given by the ISMDB (in cgs units) are compared with observations using the following conversion:

$$I = \frac{2k}{\lambda^3} \int T_{mb} dV \quad (4)$$

with k the Boltzmann constant (erg K⁻¹) and λ the wavelength (cm). Intensities in cgs units are given in Table 4.

As already shown using more than twenty lines emitted by nine species, the line emission at the edge of the Orion Bar is better explained by an isobaric model than by a constant density model (Joblin et al. 2018). This is understandable because a steep density and temperature gradient is expected to exist at the edge of a UV-illuminated molecular cloud (see Figs. 4 and 5). This agrees with other studies of the Orion Bar (Marconi et al. 1998; Allers et al. 2005), as well as in the northwest PDR in NGC 7023 (Joblin et al. 2018) and Carina PDR (Wu et al. 2018). A theoretical explanation, based on the photo-evaporation process, was provided by Bron et al. (2018). Consequently, an isobaric model is adopted.

To reproduce the nearly edge-on geometry of the Bar (Wen & O'Dell 1995; Hogerheijde et al. 1995; Jansen et al. 1995; Walmsley et al. 2000), the maximum viewing angle of 60° accepted by the code is adopted. This angle is defined as the angle between the normal to the ionization front and the line-of-sight, meaning that a viewing angle of 90° corresponds to an

⁶ <https://ism.obspm.fr>

⁷ <http://ismdb.obspm.fr>

Table 3: Best-fit input parameters of the Meudon PDR code for the corrected intensities.

Parameters	ISMDB model ^a	Ads/Des model ^b
θ ($^\circ$)	60	60
A_V^{tot}	20	20
G_0 (Mathis Unit)	5×10^4	3.1×10^4
P_{th} ($K \text{ cm}^{-3}$)	1×10^8	2.8×10^8
Cosmic rays (s^{-1} per H_2)	1×10^{-16}	5×10^{-16}
Rv	3.1	5.62
$N_{\text{H}}/E(\text{B-V})$ (cm^{-2})	5.8×10^{21}	1.05×10^{22}
Mass grains / Mass gas	0.01	0.01
Grain size distribution	$\propto \alpha^{-3.5}$	$\propto \alpha^{-3.5}$
min grain radius (cm)	1×10^{-7}	3×10^{-7}
max grain radius (cm)	3×10^{-5}	3×10^{-5}
H_2O binding energy (K)		5600
H_2O photodesorption yield ^c		2×10^{-3}
H_2 internal energy used	No	Yes

Notes. ^(a) Pure gas-phase chemistry model with standard ISMDB inputs. ^(b) Adsorption and desorption optimized model with Joblin et al. (2018) inputs and H_2 internal energy. No additional scaling factor was applied to correct for a more edge-on geometry. ^(c) The water photodesorption yield is in units of molecules per incident photon.

Table 4: Intensities of water lines toward the Orion Bar corrected for the beam coupling factor, in $\text{erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$, and predicted intensities from the Meudon PDR code using input parameters in Table 3 for the pure gas-phase chemistry ISMDB model and the adsorption and desorption optimized model with H_2 internal energy.

Mol.	Trans.	Corrected intensities ^a	ISMDB model	Ads/Des model
H_2^{16}O	$1_{10} - 1_{01}$	$4.9(2) \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$
	$1_{11} - 0_{00}$	$1.8(1) \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
	$2_{12} - 1_{01}$	$6.0(4) \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$
	$2_{02} - 1_{11}$	$9.3(7) \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	$2_{11} - 2_{02}$	$4.3(3) \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$
	$2_{21} - 2_{12}$	$1.5(2) \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
	$3_{12} - 3_{03}$	$3.0(3) \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
H_2^{18}O	$1_{10} - 1_{01}$	$6.1(3) \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
	$1_{11} - 0_{00}$	$<5.8(22) \cdot 10^{-7}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$

Notes. ^(a) Observed intensity uncertainties are given in parentheses.

edge-on PDR. Using an isobaric model, the best-fit to our best-estimate H_2^{16}O intensities is obtained for a cloud depth corresponding to a visual extinction of $A_V^{tot} = 20$, a UV field of $G_0 = 3.5 \times 10^4 - 8 \times 10^4$ in Mathis units and a thermal pressure $P_{th} = 6 \times 10^7 - 2 \times 10^8 \text{ K cm}^{-3}$. The $2_{11} - 2_{02}$ and $2_{02} - 1_{11}$ line intensities require a UV field 40% lower ($G_0 = 3 \times 10^4$ in Mathis units) to match the observations, whereas the H_2^{16}O $2_{12} - 1_{01}$ line requires a higher pressure by a factor of five. It is worth noting that the intensity derived for this line is 20% higher than the one reported by Nagy et al. (2017) measured from a short integration-time observation⁸. H_2^{18}O lines are not used in the fitting procedure because the online ISMDB does not include H_2^{18}O predictions. Input parameters for the ISMDB model of the Meudon PDR code are listed in Table 3.

⁸ H_2^{16}O $2_{12} - 1_{01}$ -b, Obs. Id: 1342218426

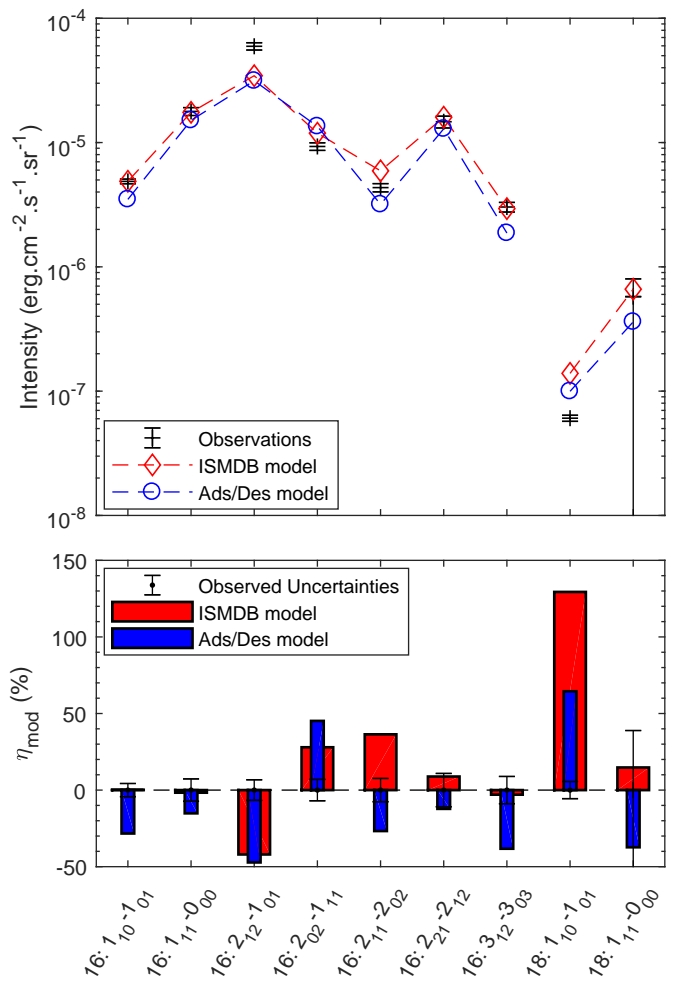


Fig. 3: Comparison between observed intensities and the ones predicted by the pure gas-phase chemistry ISMDB model and the adsorption and desorption optimized model with H_2 internal energy (Table 3). Bottom panel gives the relative difference between predictions and observations.

The best-fit parameters obtained for the observed H_2^{16}O intensities are close to those derived from high-J CO lines (Joblin et al. 2018) or small hydrocarbons and complex organic molecules (COM) emission (Cuadrado et al. 2015, 2017). Small deviations from the high-J CO line fit could be explained by the fact that water emits $\sim 5''$ deeper in the cloud than CO (Parikka et al. 2017). However these deviations may also result from the data reduction method applied. Main-beam efficiencies reported by Roelfsema et al. (2012) were used by Joblin et al. (2018) along with a mean value between the antenna temperature and the main-beam brightness temperature to deal with a spatial emission in-between point-source and extended source (Ossenkopf et al. 2013). This method could lead to an underestimate of the main-beam brightness temperature by a factor close to 1.3. Moreover specific parameters of the code have been optimized for high-J CO fitting. In particular, the grain size distribution was adapted to model the extinction curve toward Θ^1 Ori C (Fitzpatrick & Massa 1990; Marconi et al. 1998; Joblin et al. 2018), and a scaling factor was applied to correct the bias for the assumed geometry of the Bar, such as the beam coupling factor and the viewing angle, and get closer to an edge-on model.

The stand-alone version of the Meudon PDR code (1.5.2) was then used with the best-fit parameters derived from the water

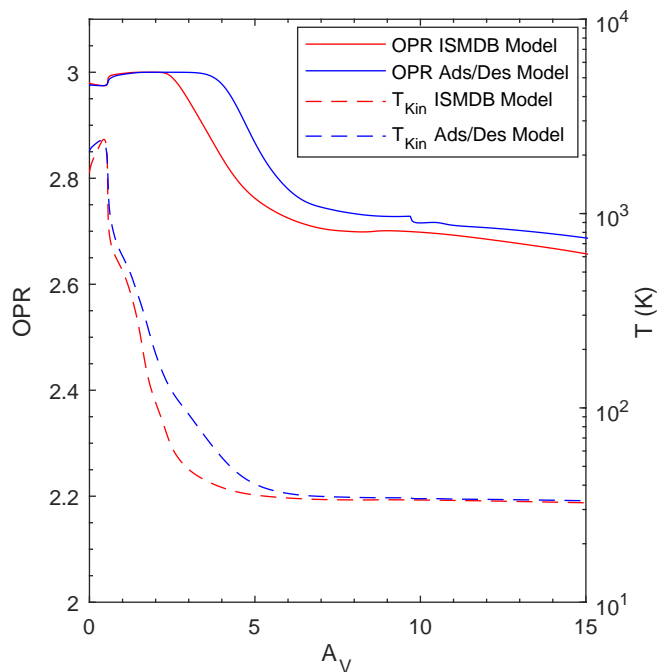


Fig. 4: Evolution of the the water ortho-to-para ratio (left axis) in agreement with the kinetic temperature (right axis) as a function of the visual extinction inside the molecular cloud for the pure gas-phase chemistry ISMDB model and the adsorption and desorption optimized model with H_2 internal energy (Table 3).

line observations to compute the intensities of water transitions and in particular those of $H_2^{18}O$. This is performed by extending the gas-phase $H_2^{16}O$ chemistry to $H_2^{18}O$, introducing the possible ^{18}O fractionation reactions (Loison et al. 2019). The radiative excitation processes involving $H_2^{18}O$ have been implemented from the HITRAN2016⁹ database (Gordon et al. 2017). The $H_2^{18}O$ de-excitation collisional rates are assumed to be identical to those of $H_2^{16}O$. The upward collisional excitation rates of $H_2^{18}O$ are computed by introducing the appropriate energy defect for $H_2^{18}O$ and considering the different energy order involving highly-J excited rotational levels. Collisional rates for rotational excitation of $H_2^{16}O$ by He are taken from Green et al. (1993) for which analytical temperature dependence was derived by Gonzalez Garcia et al. (2008). The collisional rates due to H_2 are computed from these values by introducing the relative reduced mass factor. The computed intensities are given in Table 4 and compared with the corrected observed line intensities in Fig. 3.

The observed intensities are quite well reproduced by the Meudon PDR code with these parameters. Lines outside the observed uncertainty range are those mentioned above ($2_{12} - 1_{01}$, $2_{02} - 1_{11}$, and $2_{11} - 2_{02}$) and the $H_2^{18}O$ ortho ground state line, which is clearly overestimated by the model. The value obtained for the $H_2^{18}O$ $1_{11} - 0_{00}$ para line agrees with the upper limit observed.

In the Meudon PDR code, water vapor is produced with nuclear spin populations in agreement with the local kinetic temperature. The computed kinetic temperature varies from 2000 K close to the ionization front down to 30 K in the deepest part of the cloud (see Fig. 4). The ortho-to-para ratio of water as a function of the depth into the cloud is shown in Fig. 4. To obtain the mean OPR of the water molecules along the line-of-sight, the OPR is averaged along the maximum density region of water va-

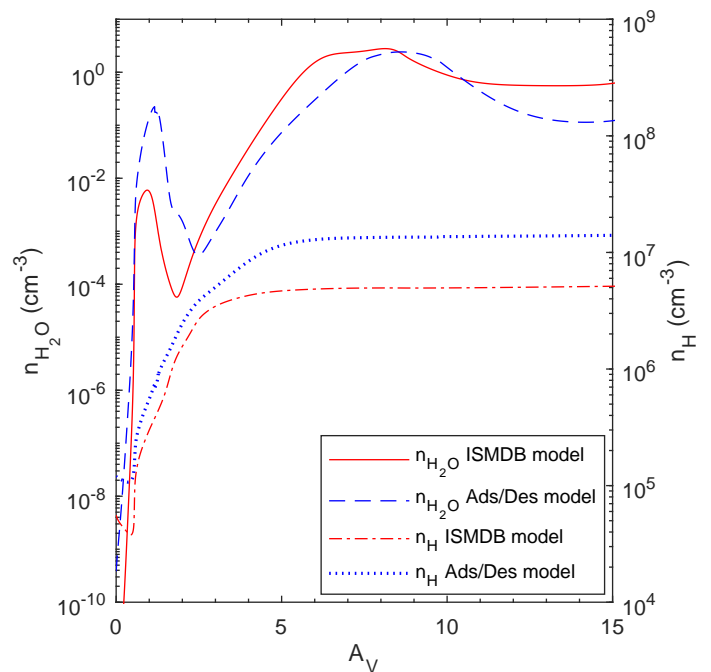


Fig. 5: Comparison of the spatial density of gas-phase water (left axis) and H density (right axis) as a function of the visual extinction inside the molecular cloud for the pure gas-phase chemistry ISMDB model and the adsorption and desorption optimized model with H_2 internal energy (Table 3).

por. Figure 5 shows that the density of gas-phase water peaks between $A_V = 5$ and $A_V = 10$. Thus the gas-phase water-emitting region is characterized by a temperature of (34.0 ± 0.5) K, implying an OPR of 2.7 ± 0.1 . Computing the OPR with the ratio of ortho and para column densities of gas-phase water in the cloud up to $A_V = 15$ leads to a value in good agreement within the uncertainty range. However this value is clearly higher than the value of 0.1 to 0.5 derived by Choi et al. (2014) from $H_2^{18}O$ observations.

The OPR uncertainty derived above only considers the predicted OPR variations through the cloud. To take into account the uncertainty due to discrepancies between the observations and the predicted intensities, models at the boundary UV field and thermal pressure regions giving a good fit lead to an OPR uncertainty of 0.1.

4.2. Adsorption and desorption model

We stress that gas-phase water population and spin distribution in the currently released version of the Meudon PDR code is only governed by gas-phase chemistry and thermal equilibrium. The presence of grains in the model only affects the thermal balance through photoelectric heating, while attenuating the UV flux (Le Petit et al. 2006) and catalysing the formation of H_2 via surface chemistry (Le Petit et al. 2009; Le Bourlot et al. 2012). The need of surface chemistry was less important in previous studies, for which tracers that appear in a warmer medium (Fig. 6) were used (Cuadrado et al. 2015, 2017; Joblin et al. 2018). Up to $A_V = 3$, Esplugues et al. (2016) have shown, with a PDR model considering adsorption and desorption processes and surface chemistry, that the gas-phase abundances of several species, such as H_2O , H_2CO , and CH_3OH , are independent of the dust surface chemistry. Indeed, close to the ionization front,

⁹ <https://hitran.org/>

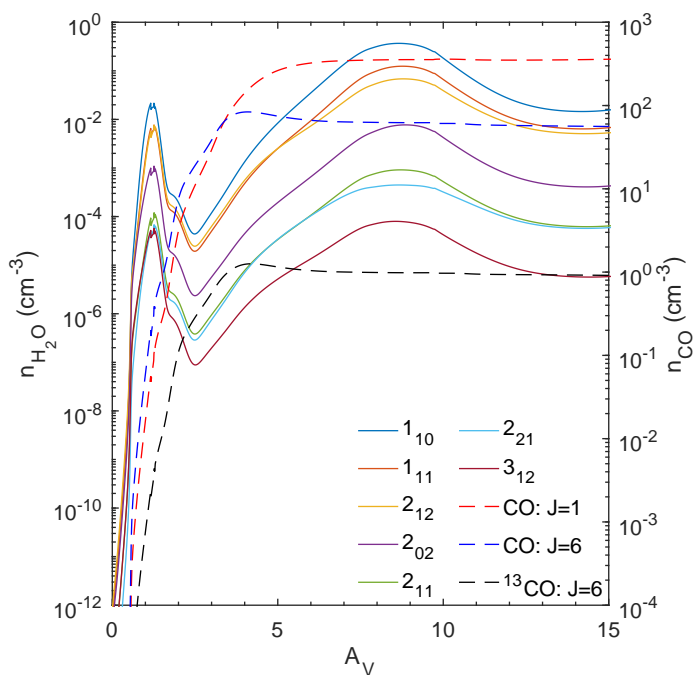


Fig. 6: Evolution of the gas-phase rotational populations of H_2^{16}O (left axis), CO and ^{13}CO (right axis) as a function of the visual extinction inside the molecular cloud for the adsorption and desorption optimized model with H_2 internal energy (Table 3).

the high kinetic temperature of the gas and grains (see Fig. 7) is not suitable for long time residence of these molecules on grains (Hollenbach et al. 2009). However, for water molecules, surface chemistry could have an important role to play. Indeed the oxygen surface chemistry, introduced in the Hollenbach et al. (2009) PDR model, appears to dominate the gas-phase water production. Figures 4 and 5 show that the gas-phase water maximum density region from $A_V = 5$ to 10 corresponds to a medium with a gas temperature below 40 K. In addition, the water vapor abundance remains relatively high for $A_V > 10$, where a strong freeze-out of water molecules on grains is expected (Hollenbach et al. 2009; Esplugues et al. 2016). Thus the line emission of water molecules could be strongly modified by their interactions with cold grains.

The implementation of state-of-the-art surface chemistry processes in the Meudon PDR code is in progress. For this work, we have added adsorption and desorption processes of water. The adsorption is governed by a sticking coefficient proportional to the inverse of the square root of the temperature for a kinetic temperature higher than 10 K and equals to 1 otherwise. Two desorption processes were considered. The thermal desorption is dependent on a binding energy of 5600 K (Garrod et al. 2009; Wakelam et al. 2017) and the photodesorption is related to a yield of 5×10^{-4} molecules per incident UV photon (Öberg et al. 2009).

Using our ISMDB best-fit parameters and adsorption and desorption processes, the overall water density was computed with the Meudon PDR code. Depletion of gas-phase water is clearly observed for $A_V > 5$ when the adsorption process is included, in good agreement with Hollenbach et al. (2009). As expected, the depletion of water molecules decreases the computed intensity of water lines with an accentuated effect for the excited lines. The depletion is sufficiently significant that very high UV

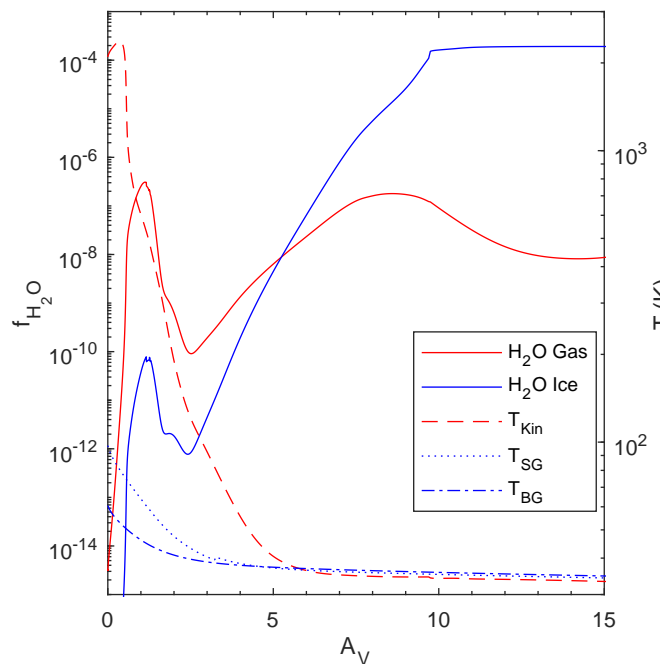
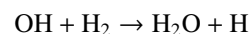


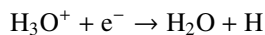
Fig. 7: Evolution of the fractional abundance of H_2^{16}O gas and solid-phase (left axis) as a function of the visual extinction inside the molecular cloud for the adsorption and desorption optimized model with H_2 internal energy (Table 3). Dashed lines show the gas-phase temperature and the smallest (SG ~ 3 nm) and biggest (BG ~ 300 nm) grain temperature (right axis).

flux and thermal pressure are needed to match the observational data using regular parameters in the Meudon PDR code.

Gas-phase water is mainly formed by two processes (van Dishoeck et al. 2013 and references therein) represented by each water density maximum in Fig. 5. The first peak around $A_V = 1$ is the result of the balance between water formation via OH and photodissociation.



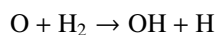
Then the gas-phase OH abundance decreases and the photodissociation reduces the gas-phase water density. From $A_V = 3$ to $A_V = 5$, the increase in water vapor abundance is caused by the recombination of H_3O^+ with electrons, still softened by the photodissociation.



Adsorption and desorption processes compete with H_3O^+ recombination leading to an increase in the water ice abundance up to $A_V = 10$ as represented in Fig. 7. Eventually, the electronic recombination is weakened and the gas-phase water abundance is reduced.

Without water surface chemistry, grains act as water trap which explains the discrepancy between observed and computed intensities. To reproduce the observed intensities, water should be formed or released from the grains more efficiently.

Close to the H/ H_2 transition, an activation energy of 3240 K has to be overcome to initiate the following reaction and increase the water precursor reservoir (van Dishoeck et al. 2013 and references therein).



In the standard 1.5.2 version of the Meudon PDR code, energy for chemical reactions is only provided by the kinetic energy of the reactants due to thermal motion. However, close to the H/H₂ transition, H₂ is highly ro-vibrationally excited (Hollenbach & Tielens 1997). This energy can be used to overcome the activation energy (Agúndez et al. 2010), as was already studied for the C⁺ + H₂ reaction (Zanchet et al. 2013b; Herráez-Aguilar et al. 2014) and the S⁺ + H₂ reaction (Zanchet et al. 2013a). To implement this effect in the model, the activation energy is thus taken as the difference between the activation energy and the ro-vibrational energy of H₂. Reactions with vibrationally excited H₂ were already included in the Meudon PDR code to reproduce the OH emission in the Orion Bar (Goicoechea et al. 2011). Considering this effect enhances the intensity predicted for the excited lines up to a factor of 2.5 due to the increase in the excited populations between $A_V = 6$ and $A_V = 8$.

Deeper into the cloud, where the gas is colder, gas-phase water is formed by the recombination of H₃O⁺ with electrons. This reaction is initiated by cosmic ray ionization producing H₃⁺ and leading to H₃O⁺ through ion-neutral reactions (Gerin et al. 2010). Moreover, in the cold region, where water is depleted by adsorption, desorption is mainly achieved by photodesorption triggered by the UV secondary photons induced by cosmic rays (Prasad & Tarafdar 1983). Following these two processes, the cosmic ray ionization rate should have a main impact on line intensities coming from the deepest part of the cloud. From our H column density (N_H) estimate in the water region, a range of cosmic ray ionization rate can be estimated. For $A_V > 5$, N_H is higher than 10^{22} cm⁻² and the cosmic ray ionization rate could be increased by a factor of ten in relation to the value used by Joblin et al. (2018), up to $\zeta_{H_2} = 5 \times 10^{-16}$ s⁻¹ per H₂ (Padovani et al. 2018). This leads to an increase in the line intensities by a factor of the order of three, except for H₂¹⁶O 2₁₁-2₀₂ for which a factor of seven is obtained. Such an enhancement is mainly produced by the increase in the H₃O⁺ reservoir.

Finally, the water photodesorption yield used in the PDR Code could be tuned up. Recent study of Cruz-Díaz et al. (2018) reported photodesorption yield up to 2×10^{-3} molecule per photon at a temperature around 60 K, using a microwave discharged hydrogen flow lamp with a strong Ly- α emission component. Assuming this value increases the water line intensities by a factor of the order of two.

Considering the H₂ internal energy, taking upper limit for the cosmic ray ionization rate and the water photodesorption yield, and using input parameters derived by Joblin et al. (2018) otherwise, the resulting intensities for adsorption and desorption model are in good agreement with the observed intensities (see Fig. 3 and Table 4). Input parameters of the adsorption and desorption optimized model are listed in Table 3. We note that the scaling factor used by Joblin et al. (2018) to correct bias for the assumed geometry of the Bar was not applied in this study.

With this model, the depletion of water by adsorption on grains is compensated in the maximum gas-phase water density region as seen in Fig. 5. Figure 7 shows that the water ice abundance reaches a plateau at a fractional abundance ($f_{H_2O} = n_{H_2O}/n_H$) of 2×10^{-4} for $A_V > 10$ leading to a decrease in the gas-phase water fractional abundance which peaks at 2×10^{-7} between $A_V = 7$ and $A_V = 10$. This gas-grains balance in relation to the depth agrees with what was predicted by Hollenbach et al. (2009) with oxygen surface chemistry. However, the fractional abundance derived from our best model is one order of magnitude higher than those reported in this former work for a UV field of $G_0 = 1 \times 10^3$ and a density of 1×10^4 cm⁻³. Water ice abundance increases from $A_V = 3$ where the gas tempera-

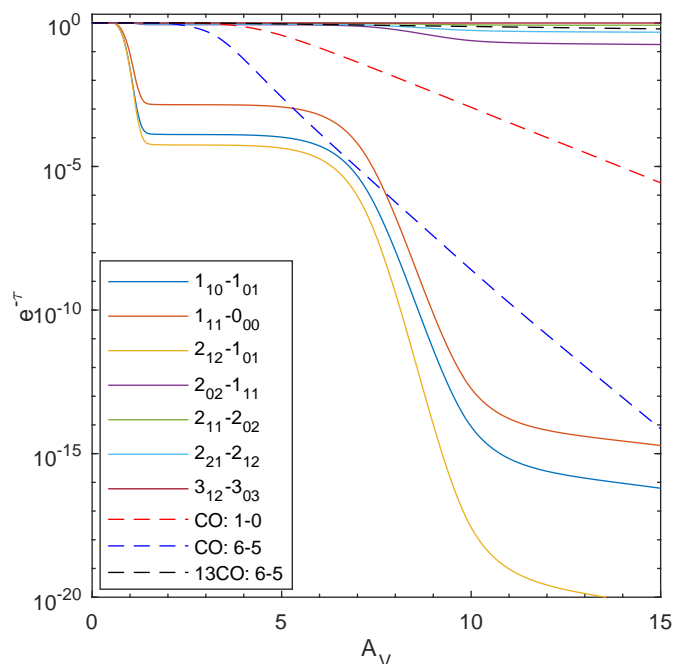


Fig. 8: Evolution of the line center opacity of H₂¹⁶O and CO lines as a function of the visual extinction inside the molecular cloud for the adsorption and desorption optimized model with H₂ internal energy (Table 3).

ture is below 100 K and the grain temperature below 40 K. The grain temperature evolution with depth is consistent with dust observations (Arab et al. 2012).

Figure 6 shows the populations of gas-phase water rotational levels, which peaks between $A_V = 5$ to $A_V = 10$ without stratification. The averaged ortho-to-para ratio in this region is equal to 2.8 ± 0.2 corresponding to a spin temperature of (36 ± 2) K (see Fig. 4) for a UV field of $G_0 = 3.1 \times 10^4$ in Mathis units and a thermal pressure $P_{th} = 2.8 \times 10^8$ K cm⁻³. The spin temperature derived from this model agrees with the gas-phase kinetic temperature expected by Hollenbach et al. (2009) for $G_0 = 1 \times 10^4$ and $n_H = 1 \times 10^5$ cm⁻³.

5. Discussion

5.1. Self-absorption

The analysis of water line intensities with the Meudon PDR code brings a justification for the assumption made to derive the observed intensities. The presence of a central dip in line profiles is explained by the self-absorption by foreground gas (Choi 2015). In this scenario, the flux coming from layers deep inside the cloud is absorbed by the foreground layers when escaping the Bar.

The Meudon PDR code prediction of the line center opacities, defined as $e^{-\tau}$ with τ the line center optical depth, are given in Fig. 8. This figure shows that the 1₁₀-1₀₁, 1₁₁-0₀₀, and 2₁₂-1₀₁ transitions, which exhibit the deepest self-absorption, are by far optically thicker than the other lines. We have verified that the excitation temperature of the ground state water lines increases rapidly with A_V near the location of the $\tau = 1$ surface ($A_V \sim 1$). The opacity is the highest at the line center and decreases going into the wings. An absorption dip at the central velocity is therefore expected. Thus line profiles predicted by the Meudon PDR code readily reproduce such a dip for the

three most intense and broadest lines, while predicting single peak profiles for the other lines.

5.2. H_2^{18}O intensities

This work has led to the first prediction of H_2^{18}O line intensities by the Meudon PDR code. The comparison with observed intensities in Fig. 3 indicates that the computed intensities are overestimated. Furthermore, our estimated gas-phase column density for H_2^{18}O ortho ground state line is two times higher than the one reported by Choi et al. (2014).

It appears that the gas-phase water $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopic ratio is lower than the typical value of 560 reported by Wilson & Rood (1994) for the local ISM and based on H_2CO surveys (Gardner & Whiteoak 1981). Moreover, the decreasing of the ratio is accentuated in the water emission region down to 350. This could be explained by the fact that only half of the 52 oxygen bearing molecules considered by the Meudon PDR code have their oxygen isomers taken into account. Thus a larger ^{18}O reactants reservoir, in relation to ^{16}O chemistry, is available to form H_2^{18}O . Considering the $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopic ratio of 560, and assuming that the intensity is impacted by the difference between the isotopic ratios in the main water emission region, it appears that the computed H_2^{18}O line intensities are overestimated by a factor of 1.6. Applying this correction, the prediction of the H_2^{18}O ortho $1_{10} - 1_{01}$ intensity goes down to $6.3 \times 10^{-8} \text{ erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ in good agreement with the observed intensity. The para $1_{11} - 1_{10}$ intensity predicted by the model would thus be around $2.3 \times 10^{-7} \text{ erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$. Removing this spurious effect requires experimental data for the rare isotope molecules.

5.3. OPR

Water line intensities are well reproduced using the Meudon PDR code, considering either pure gas-phase chemistry model, or by adding adsorption and desorption of water from grains. In both cases, an ortho-to-para ratio close to 2.8 is derived, whereas a previous estimate of the H_2^{18}O OPR in the Orion Bar leads to a very low value between 0.1 and 0.5 (Choi et al. 2014). This low ratio was estimated from the column densities obtained with the RADEX low velocity gradient (LVG) code (van der Tak et al. 2007), assuming a single-slab geometry with a homogeneous density and temperature. As already discussed, the gas-phase H_2^{18}O column densities, derived from the Meudon PDR code using our adsorption and desorption optimized model, are probably overestimated due to the departure of the isotopic ratio from the typical local ISM value. Considering the ISM value of Wilson & Rood (1994), the gas-phase H_2^{18}O column densities up to $A_V = 15$ are $\sim 8.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ for the para 1_{11} level and $\sim 2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ for the ortho 1_{10} level. The para value is one order of magnitude lower than the one previously reported whereas the ortho value agrees with it (Choi et al. 2014). Using these two values, the H_2^{18}O OPR is estimated to be equal to 3.0.

Part of the discrepancy between the low OPR reported and our high thermal value derived could be assigned to the improvement of the data reduction pipeline. Indeed, with the latest HIPE version (14.1.0), the H_2^{18}O para ground state line, which has a really low signal-to-noise ratio, is barely detected and our upper limit for its intensity is roughly two times lower than the Choi et al. (2014) value¹⁰. It is worth noting that Nagy et al. (2017)

have not reported the detection of this line, unlike the H_2^{18}O ortho ground state transition.

However a rough estimate of the OPR in LTE, using the H_2^{18}O ortho line intensity and the para upper limit still gives a low OPR of 0.7. Moreover, considering the two H_2^{18}O intensities predicted by the Meudon PDR code, the OPR in LTE would be equal to 1.3. Thus the model used for the analysis has a major impact on the results. RADEX LVG code (van der Tak et al. 2007), used to derive the H_2^{18}O OPR, assumes an isothermal homogeneous medium and solves the radiative transfer in non-LTE using radiative and collisional transition rates. Conversely, the Meudon PDR code derives the population considering chemistry, thermal balance and infrared pumping. With this more complete model and assuming an isobaric model, the kinetic temperature, and thus the density, is predicted to be strongly dependent on the depth into the cloud as shown in Figs. 4 and 5. Alongside with an expanded dataset, the analysis of water lines intensity in the Orion Bar is consistent with the thermal equilibrium at 36 K.

To derive the water OPR, we computed an average over the main gas-phase water reservoir between $A_V = 5$ and $A_V = 10$. This assumption is justified by the spatial distribution of the water line emission in the Orion Bar. Indeed OH and H_2O emission seems to be decorrelated whereas OH emission matches high-J CO ones (Goicoechea et al. 2011; Parikka et al. 2017). As high-J CO lines arise from a layer between $A_V = 1$ and $A_V = 3$ (Joblin et al. 2018), the local water density maximum at $A_V = 1 - 2$ should not significantly contribute to the observed water intensities.

This OPR agrees with OPRs at high thermal values from other tracers reported for the Orion Bar. Indeed an OPR of 2.8 ± 0.6 was derived for $c - \text{C}_3\text{H}_2$ (Cuadrado et al. 2015) and OPRs of the order of three were inferred for H_2CO , H_2CS and H_2CCO (Hogerheijde et al. 1995; Cuadrado et al. 2017).

This work follows the trend of water OPR reanalysis initiated by better reduction pipeline for archival observations along with the development of more sophisticated models. Thus fewer very low OPRs are confirmed, as for example in the TW Hydrae protoplanetary disk, where the very low OPR reported by Hogerheijde et al. (2011) has been shown to be model-dependent and is consistent within the uncertainties with the high-temperature limit (Salinas et al. 2016).

5.4. Grain surface chemistry

The introduction of simple adsorption and desorption processes of water has emphasized the major role that grains could have for tracers of the deepest part of the cloud. To overcome the depletion produced by the adsorption of water molecules on grains, several parameters of the code had to be tuned up to their upper acceptable limits. However a careful study of other parameters could mitigate the extreme values adopted for the cosmic ray ionization rate and the water photodesorption yield.

First, considering the presence of X-ray photons in the Orion Nebula (Getman et al. 2005; Preibisch et al. 2005) could lead to a reduction of these parameters. The chemistry initiated by cosmic ray ionization, such as gas-phase water production via H_3O^+ , could also be activated by X-ray ionization (Gupta et al. 2010; Cuadrado et al. 2015). Furthermore, water X-ray photodesorption appears to be efficient and comparable to far-UV photodesorption (Dupuy et al. 2018).

On the other hand, the 60° limitation of the Meudon PDR code could lower the predicted intensity in relation to a more edge-on geometry. Indeed, previous studies have estimated the ionization front to be tilted from the line-of-sight by an angle be-

¹⁰ HIPE version 10.0 was used

tween 3° and 20° (Wen & O'Dell 1995; Hogerheijde et al. 1995; Jansen et al. 1995; Walmsley et al. 2000) implying a nearly edge-on PDR. Joblin et al. (2018) have estimated that a scaling factor of 1.3 has to be applied to correct for the assumed geometries of the Bar from a model at a viewing angle of 60° and to fit high-J CO lines. A more edge-on PDR would be characterized by a scaling factor higher than 1.

Moreover, the grain size distribution adopted by Joblin et al. (2018) is optimized to reproduce the extinction curve toward Θ^1 Ori C (Fitzpatrick & Massa 1990; Marconi et al. 1998). This distribution is kept constant through the cloud, whereas deeper in grains could be larger. Thus in the water-emitting region, the total surface of the grains for water molecules to stick onto would be reduced preventing gas-phase water density from dropping down dramatically.

Furthermore, adding only water adsorption and desorption processes on grains could introduce a bias on the chemistry balance and the radiative transfer computation. Indeed, if a full adsorption and desorption description is adopted, modifying the precursors reservoir by trapping them onto grains could change the chemical state of the cloud. This would also have an impact on the radiative transfer by limiting the UV shielding of the molecules that appear deeper into the cloud, and on the desorption processes that should be enhanced by the increase in the number of UV photons inside the cloud. Moreover, increasing the number of molecules on grains will emphasize the need of considering a full surface chemistry balance. Some PDR models have introduced surface chemistry calculations (Hollenbach et al. 2009; Esplugues et al. 2016) and raised the importance of surface chemistry to explain observed gas-phase abundances. In these models, the main ice water formation pathway begins with oxygen adsorption on grains followed by two reactions with hydrogen atoms. Hollenbach et al. (2009) have estimated that in the highest gas-phase water abundance region, 97% of gas or solid-phase water production is achieved by surface chemistry. However, owing to the high FUV field, the grain temperature is high enough to prevent O or OH to stick efficiently (Hollenbach et al. 2009; Melnick et al. 2012), as seen in Fig. 7. Thus the formation of water ice through this pathway should be reduced.

Implementing these processes in the Meudon PDR code is in progress. As already mentioned for isotopic computations, it is only achievable by gathering qualitative and quantitative processes from experimental data. For example adsorption and desorption considerations are mainly limited by the lack of photodesorption yield for astrophysical relevant molecules. In the past few years, several laboratory experiments have been conducted to describe photodesorption processes (Öberg et al. 2009; Muñoz Caro et al. 2016; Dupuy et al. 2017). Simulations of water surface chemistry have shown the importance of surface processes for the interstellar gas-phase (Cazaux et al. 2010). The development of experimental set-up to address surface chemistry (Hama & Watanabe 2013 and references therein) unveiled the various processes that could occur on interstellar grains and affect the physical and chemical state of interstellar objects.

Getting experimental data to deal with nuclear spin effects is crucial to simulate and understand nuclear spin population distributions. The nuclear spin conversion mechanism has been investigated to estimate the lifetime conservation of a potential thermal disequilibrium (Fillion et al. 2012; Cacciani et al. 2012; Turgeon et al. 2017), as well as the effect of adsorption and desorption on the OPR (Hama et al. 2016). Furthermore selective reaction or formation of water nuclear spin isomers could also be taken into account by the models (Kilaj et al. 2018). Considering these processes are the steps to examine the assumptions of

water produced at the thermal equilibrium in the Meudon PDR code, used to fit the water observations of the Orion Bar.

6. Conclusions

An analysis of a set of seven H_2^{16}O lines and one H_2^{18}O line measured toward the Orion Bar with *Herschel*/HIFI is performed using the Meudon PDR code. The para H_2^{18}O ground state line is not unambiguously detected. Considering an isobaric model and assuming that gas-phase water is formed with an ortho-to-para ratio in agreement with the local thermal equilibrium, an OPR of 2.7 ± 0.1 is derived.

Investigation of grain effects is made by adding adsorption and desorption processes of water on grains. After tuning the cosmic ray ionization rate and water photodesorption yield up to their upper acceptable limits, a good agreement with the observed intensity is obtained for an OPR of 2.8 ± 0.2 . This ortho-to-para ratio corresponds to a temperature of (36 ± 2) K, which is much higher than the spin temperature previously reported for H_2^{18}O in the Orion Bar and close to the high-temperature limit.

Acknowledgements. This work was supported by the Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI) of the CNRS/INSU, the INC/INP co-funded by the CEA and the CNES. Financial support from the LabEx MiChem, part of the French state funds managed by the ANR within the investissements d'avenir program under reference ANR-11-10EX-0004-02 is acknowledged. Fundings from the Ile-de-France region DIM ACAV + is acknowledged. Part of this research was carried out at the Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, under a contract with the National Aeronautics and Space Administration.

References

- Agúndez, M., Goicoechea, J. R., Cernicharo, J., Faure, A., & Roueff, E. 2010, *ApJ*, 713, 662
- Allers, K. N., Jaffe, D. T., Lacy, J. H., Draine, B. T., & Richter, M. J. 2005, *ApJ*, 630, 368
- Andree-Labsch, S., Ossenkopf-Okada, V., & Röllig, M. 2017, *A&A*, 598, A2
- Arab, H., Abergel, A., Habart, E., et al. 2012, *A&A*, 541, A19
- Bergin, E. A., Phillips, T. G., Comito, C., et al. 2010, *A&A*, 521, L20
- Bron, E., Agúndez, M., Goicoechea, J. R., & Cernicharo, J. 2018, arXiv e-prints, arXiv:1801.01547
- Cacciani, P., Cosléou, J., & Khelkhal, M. 2012, *Phys. Rev. A*, 85, 012521
- Cazaux, S., Cobut, V., Marseille, M., Spaans, M., & Caselli, P. 2010, *A&A*, 522, A74
- Choi, Y. 2015, PhD thesis, Groningen
- Choi, Y., van der Tak, F. F. S., Bergin, E. A., & Plume, R. 2014, *A&A*, 572, L10
- Cruz-Diaz, G. A., Martín-Doménech, R., Moreno, E., Muñoz Caro, G. M., & Chen, Y.-J. 2018, *MNRAS*, 474, 3080
- Cuadrado, S., Goicoechea, J. R., Cernicharo, J., et al. 2017, *A&A*, 603, A124
- Cuadrado, S., Goicoechea, J. R., Pilleri, P., et al. 2015, *A&A*, 575, A82
- de Graauw, T., Helmich, F. P., Phillips, T. G., et al. 2010, *A&A*, 518, L6
- Dupuy, R., Bertin, M., Féraud, G., et al. 2018, *Nat. Astron.*, 2, 796
- Dupuy, R., Bertin, M., Féraud, G., et al. 2017, *A&A*, 603, A61
- Esplugues, G. B., Cazaux, S., Meijerink, R., Spaans, M., & Caselli, P. 2016, *A&A*, 591, A52
- Fillion, J.-H., Bertin, M., Lekic, A., et al. 2012, *EAS Pub. Ser.*, 58, 307
- Fitzpatrick, E. L. & Massa, D. 1990, *ApJS*, 72, 163
- Fuente, A., Rodriguez-Franco, A., & Martín-Pintado, J. 1996, *A&A*, 312, 599
- Gardner, F. F. & Whiteoak, J. B. 1981, *MNRAS*, 194, 37P
- Garrod, R. T., Vasyunin, A. I., Semenov, D. A., Wiebe, D. S., & Henning, T. 2009, *ApJ*, 700, L43
- Gerin, M., De Luca, M., Black, J., et al. 2010, *A&A*, 518, L110
- Getman, K. V., Feigelson, E. D., Grosso, N., et al. 2005, *ApJS*, 160, 353
- Goicoechea, J. R., Cuadrado, S., Pety, J., et al. 2017, *A&A*, 601, L9
- Goicoechea, J. R., Joblin, C., Contursi, A., et al. 2011, *A&A*, 530, L16
- Goicoechea, J. R., Pety, J., Cuadrado, S., et al. 2016, *Nature*, 537, 207
- Goicoechea, J. R., Teyssier, D., Etxaluze, M., et al. 2015, *ApJ*, 812, 75
- Gonzalez Garcia, M., Le Bourlot, J., Le Petit, F., & Roueff, E. 2008, *A&A*, 485, 127
- Gordon, I. E., Rothman, L. S., Hill, C., et al. 2017, *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 203, 3
- Green, S., Maluendes, S., & McLean, A. D. 1993, *ApJS*, 85, 181

- Gupta, H., Rimmer, P., Pearson, J. C., et al. 2010, *A&A*, 521, L47
- Habart, E. 2011, OT2_chabart_4: Unveiling the origin and excitation mechanisms of the warm CO, OH and CH⁺, Herschel Space Observatory Proposal, id.2039
- Habart, E., Dartois, E., Abergel, A., et al. 2010, *A&A*, 518, L116
- Habing, H. J. 1968, *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 19, 421
- Hama, T., Kouchi, A., & Watanabe, N. 2016, *Science*, 351, 65
- Hama, T. & Watanabe, N. 2013, *Chem. Rev.*, 113, 8783
- Herráez-Aguilar, D., Jambrina, P. G., Menéndez, M., et al. 2014, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 24800
- Hogerheijde, M. R., Bergin, E. A., Brinch, C., et al. 2011, *Science*, 334, 338
- Hogerheijde, M. R., Jansen, D. J., & van Dishoeck, E. F. 1995, *A&A*, 294, 792
- Hollenbach, D. J., Kaufman, M. J., Bergin, E. A., & Melnick, G. J. 2009, *ApJ*, 690, 1497
- Hollenbach, D. J. & Tielens, A. G. G. M. 1997, *ARA&A*, 35, 179
- Jansen, D. J., Spaans, M., Hogerheijde, M. R., & van Dishoeck, E. F. 1995, *A&A*, 303, 541
- Joblin, C., Bron, E., Pinto, C., et al. 2018, *A&A*, 615, A129
- Kilaj, A., Gao, H., Rösch, D., et al. 2018, *Nat. Commun.*, 9
- Kong, S., Arce, H. G., Feddersen, J. R., et al. 2018, *ApJS*, 236, 25
- Larsson, B., Liseau, R., Bergman, P., et al. 2003, *A&A*, 402, L69
- Le Bourlot, J., Le Petit, F., Pinto, C., Roueff, E., & Roy, F. 2012, *A&A*, 541, A76
- Le Petit, F., Barzel, B., Biham, O., Roueff, E., & Le Bourlot, J. 2009, *A&A*, 505, 1153
- Le Petit, F., Nehmé, C., Le Bourlot, J., & Roueff, E. 2006, *ApJS*, 164, 506
- Leurini, S., Rolfs, R., Thorwirth, S., et al. 2006, *A&A*, 454, L47
- Lis, D. C., Bergin, E. A., Schilke, P., & van Dishoeck, E. F. 2013, *J. Phys. Chem. A*, 117, 9661
- Lis, D. C. & Schilke, P. 2003, *ApJ*, 597, L145
- Loison, J.-C., Wakelam, V., Gratier, P., et al. 2019, *MNRAS*, 485, 5777
- Marconi, A., Testi, L., Natta, A., & Walmsley, C. M. 1998, *A&A*, 330, 696
- Mathis, J. S., Mezger, P. G., & Panagia, N. 1983, *A&A*, 128, 212
- Melnick, G. J., Tollis, V., Goldsmith, P. F., et al. 2012, *ApJ*, 752, 26
- Menten, K. M., Reid, M. J., Forbrich, J., & Brunthaler, A. 2007, *A&A*, 474, 515
- Muñoz Caro, G. M., Chen, Y.-J., Aparicio, S., et al. 2016, *A&A*, 589, A19
- Mueller, M., Jellema, W., Olberg, M., Moreno, R., & Teyssier, D. 2014, *The HIFI Beam: Release 1 - Release Note for Astronomers*, Tech. Rep. HIFI-ICC-RP-2014-001, SRON Gronigen
- Nagy, Z., Choi, Y., Ossenkopf-Okada, V., et al. 2017, *A&A*, 599, A22
- Öberg, K. I., Linnartz, H., Visser, R., & van Dishoeck, E. F. 2009, *ApJ*, 693, 1209
- Ossenkopf, V., Röllig, M., Neufeld, D. A., et al. 2013, *A&A*, 550, A57
- Ott, S. 2010, in *Astronomical Data Analysis Software and Systems XIX*, Vol. 434, ASP Conf. Ser., ed. Y. Mizumoto, K.-I. Morita, & M. Ohishi, 139
- Padovani, M., Galli, D., Ivlev, A. V., Caselli, P., & Ferrara, A. 2018, *A&A*, 619, A144
- Parikka, A., Habart, E., Bernard-Salas, J., et al. 2017, *A&A*, 599, A20
- Parmar, P. S., Lacy, J. H., & Achtermann, J. M. 1991, *ApJ*, 372, L25
- Pilbratt, G. L., Riedinger, J. R., Passvogel, T., et al. 2010, *A&A*, 518, L1
- Prasad, S. S. & Tarafdar, S. P. 1983, *ApJ*, 267, 603
- Preibisch, T., McCaughrean, M. J., Grosso, N., et al. 2005, *ApJS*, 160, 582
- Rodriguez-Franco, A., Martín-Pintado, J., & Fuente, A. 1998, *A&A*, 329, 1097
- Roelfsema, P. R., Helmich, F. P., Teyssier, D., et al. 2012, *A&A*, 537, A17
- Salinas, V. N., Hogerheijde, M. R., Bergin, E. A., et al. 2016, *A&A*, 591, A122
- Shipman, R. F., Beaulieu, S. F., Teyssier, D., et al. 2017, *A&A*, 608, A49
- Sternberg, A. & Dalgarno, A. 1989, *ApJ*, 338, 197
- Stoerzer, H., Stutzki, J., & Sternberg, A. 1995, *A&A*, 296, L9
- Tauber, J. A., Tielens, A. G. G. M., Meixner, M., & Goldsmith, P. F. 1994, *ApJ*, 422, 136
- Teyssier, D., Avruch, I., Beaulieu, S., et al. 2017, *HIFI Handbook*, HERSCHEL-HSC-DOC-2097
- Tielens, A. G. G. M. & Hollenbach, D. 1985, *ApJ*, 291, 747
- Turgeon, P.-A., Vermette, J., Alexandrowicz, G., et al. 2017, *J. Phys. Chem. A*, 121, 1571, PMID: 28157310
- van der Tak, F. F. S., Black, J. H., Schöier, F. L., Jansen, D. J., & van Dishoeck, E. F. 2007, *A&A*, 468, 627
- van der Tak, F. F. S., Nagy, Z., Ossenkopf, V., et al. 2013, *A&A*, 560, A95
- van der Tak, F. F. S., Ossenkopf, V., Nagy, Z., et al. 2012, *A&A*, 537, L10
- van der Werf, P. P., Stutzki, J., Sternberg, A., & Krabbe, A. 1996, *A&A*, 313, 633
- van Dishoeck, E. F., Herbst, E., & Neufeld, D. A. 2013, *Chem. Rev.*, 113, 9043
- Wakelam, V., Loison, J.-C., Mereau, R., & Ruaud, M. 2017, *Mol. Astrophys.*, 6, 22
- Walmsley, C. M., Natta, A., Oliva, E., & Testi, L. 2000, *A&A*, 364, 301
- Wen, Z. & O'Dell, C. R. 1995, *ApJ*, 438, 784
- Wilson, T. L. & Rood, R. 1994, *ARA&A*, 32, 191
- Wu, R., Bron, E., Onaka, T., et al. 2018, *A&A*, 618, A53
- Wyrowski, F., Schilke, P., Hofner, P., & Walmsley, C. M. 1997, *ApJ*, 487, L171
- Young Owl, R. C., Meixner, M. M., Wolfire, M., Tielens, A. G. G. M., & Tauber, J. 2000, *ApJ*, 540, 886
- Zanchet, A., Agúndez, M., Herrero, V. J., Aguado, A., & Roncero, O. 2013a, *AJ*, 146, 125
- Zanchet, A., Godard, B., Bulut, N., et al. 2013b, *ApJ*, 766, 80

Appendix A: Observed lines and calibrations

Table A.1: Line intensities integrated with a linear baseline fit outside the line, except for $\text{H}_2^{18}\text{O } 1_{10} - 1_{01}$ where the frequency switch observing mode leads to optical standing waves that had to be corrected by a fourth order polynomial. See Table 1 for the definition of a and b labeled transitions.

Transition	Pol.	HPBW ^a (")	η_{mb} ^a	RA-DEC ^b (")		ΔV_{int} ^c (km s ⁻¹)	$\int T_{mb} dV$ (K km s ⁻¹)	ΔV_{Line} ^d (km s ⁻¹)	Ω ^e	Cal. ^f (%)	
H_2^{16}O	$1_{10} - 1_{01}\text{-a}$	H	37.15	0.622±0.07	1.6	4.8	[6.7-14.5]	21.02±0.22	4.3±0.3	0.74±0.11	5.8
		V	37.49	0.616±0.07	-0.2	-1.6	[6.7-14.5]	22.58±0.23	4.6±0.3	0.79±0.10	5.8
	$1_{10} - 1_{01}\text{-b}$	H	37.15	0.622±0.07	0.9	3.4	[6.7-14.5]	20.37±0.24	4.6±0.5	0.75±0.11	5.3
		V	37.49	0.616±0.07	-2.7	-2.2	[6.7-14.5]	20.56±0.25	4.3±0.8	0.80±0.09	5.3
	$1_{11} - 0_{00}$	H	18.88	0.632±0.08	-1.0	1.5	[6.7-14.5]	9.63±0.44	4.4±0.8	0.78±0.09	5.4
		V	18.71	0.636±0.08	2.2	0.0	[6.7-14.5]	10.93±0.45	4.3±0.5	0.85±0.05	5.8
	$2_{12} - 1_{01}\text{-a}$	H	12.58	0.593±0.07	0.2	0.8	[7.2-14.0]	10.41±0.46	5.2±0.4	0.78±0.07	7.1
		V	12.41	0.572±0.07	0.4	0.1	[7.2-14.0]	10.10±0.47	4.9±1.1	0.82±0.07	6.9
	$2_{12} - 1_{01}\text{-b}$	H	12.58	0.593±0.07	-1.9	-0.3	[7.2-14.0]	6.76±1.33	4.9±1.4	0.80±0.06	5.1
		V	12.41	0.572±0.07	-2.0	0.5	[7.2-14.0]	8.38±1.77	4.0±0.3	0.76±0.08	4.8
	$2_{02} - 1_{11}$	H	21.28	0.634±0.08	-1.2	2.0	[7.7-13.5]	6.47±0.28	2.9±0.8	0.78±0.09	5.4
		V	21.09	0.637±0.08	1.8	0.1	[7.7-13.5]	9.64±0.38	3.0±0.8	0.84±0.06	5.7
	$2_{11} - 2_{02}$	H	28.00	0.640±0.09	-0.4	3.0	[8.2-13.0]	6.51±0.26	2.6±0.6	0.77±0.11	5.5
		V	27.91	0.659±0.09	0.9	-1.3	[8.2-13.0]	9.13±0.22	2.4±0.4	0.82±0.08	5.7
	$2_{21} - 2_{12}$	H	12.65	0.579±0.07	0.2	10.8	[8.2-13.0]	2.04±0.45	1.4±1.0	0.78±0.07	7.1
		V	12.48	0.572±0.07	0.4	0.1	[8.2-13.0]	3.20±0.55	2.4±0.5	0.82±0.07	6.9
	$3_{12} - 3_{03}$	H	19.16	0.632±0.08	-1.0	1.5	[9.2-12.0]	1.43±0.24	2.1±0.6	0.78±0.09	5.4
		V	18.98	0.636±0.08	2.2	0.0	[9.2-12.0]	2.27±0.23	1.9±0.6	0.85±0.05	5.8
H_2^{18}O	$1_{10} - 1_{01}$	H	37.77	0.622±0.07	-0.7	-1.5	[8.2-13.0]	0.31±0.02	1.9±0.5	0.79±0.10	5.2
		V	38.12	0.616±0.07	1.9	4.6	[8.2-13.0]	0.26±0.01	1.9±0.3	0.74±0.11	5.3
	$1_{11} - 0_{00}$	H	19.08	0.632±0.08	-1.0	1.5	[8.2-13.0]	0.43±0.30		0.78±0.09	5.4
V		18.91	0.636±0.08	2.2	0.0	[8.2-13.0]	0.25±0.30		0.85±0.05	5.8	

Notes. ^(a) Half-power beam width and main-beam efficiency of the *Herschel* telescope at the water line frequency (Mueller et al. 2014). ^(b) Right ascension and declination offsets from the CO^+ peak ($\alpha_{2000} = 05^{\text{h}}35^{\text{m}}20.61^{\text{s}}$, $\delta_{2000} = -05^{\circ}25'14.0''$). ^(c) Integration velocity range. ^(d) Observed full width at half maximum of the lines. ^(e) Beam coupling factor. ^(f) Absolute calibration uncertainty.

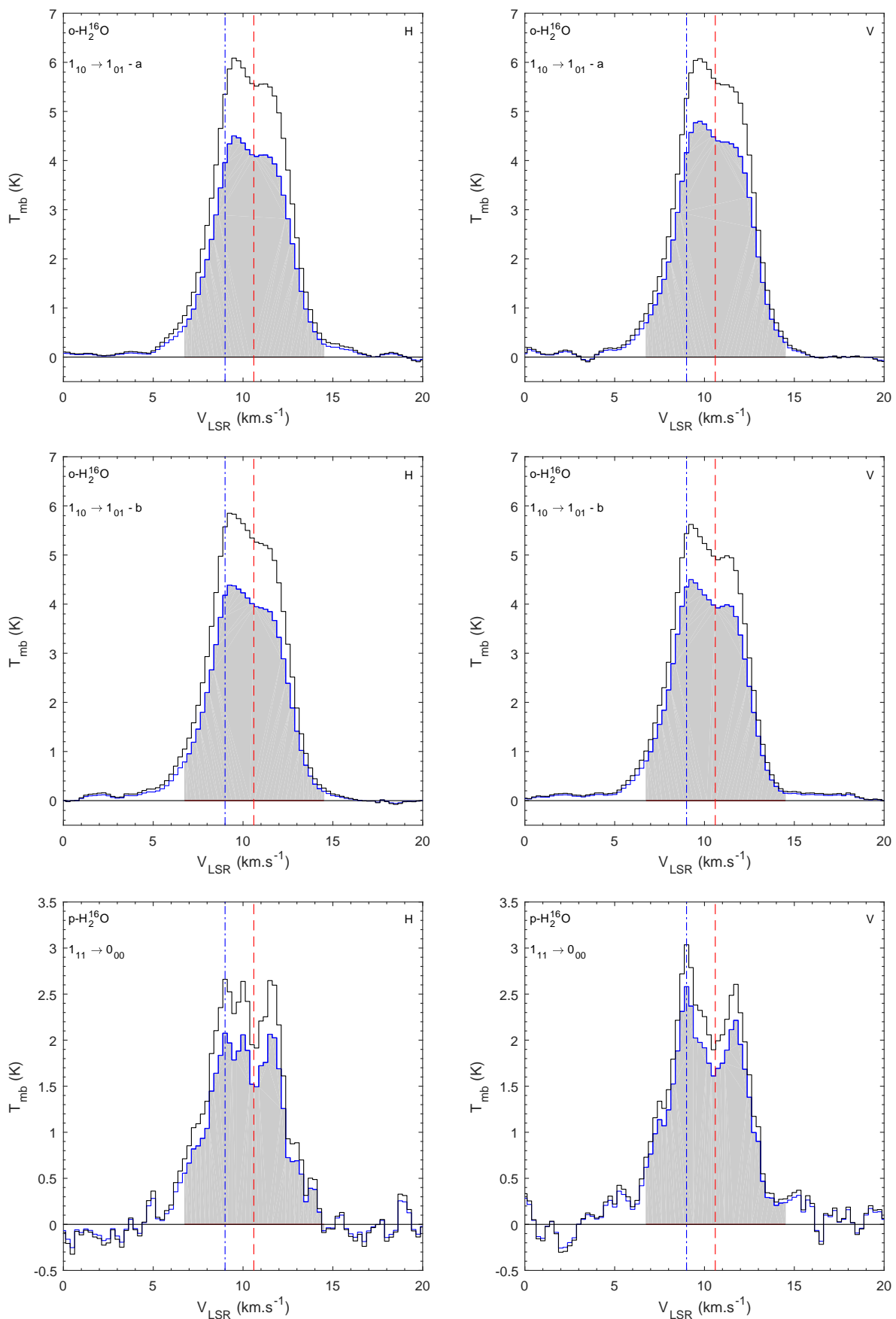


Fig. A.1: Line profile of H_2^{16}O for H (left panel) and V (right panel) polarization. The blue solid line is the spectrum corrected for HIFI calibration, the black solid line is the spectrum corrected for the beam coupling factor, the blue dash-dotted line and red dashed line represent Orion Bar and Orion Ridge velocity features and the gray area is the velocity integration range. See Tables 1 and A.1 for the definition of a and b labeled transitions.

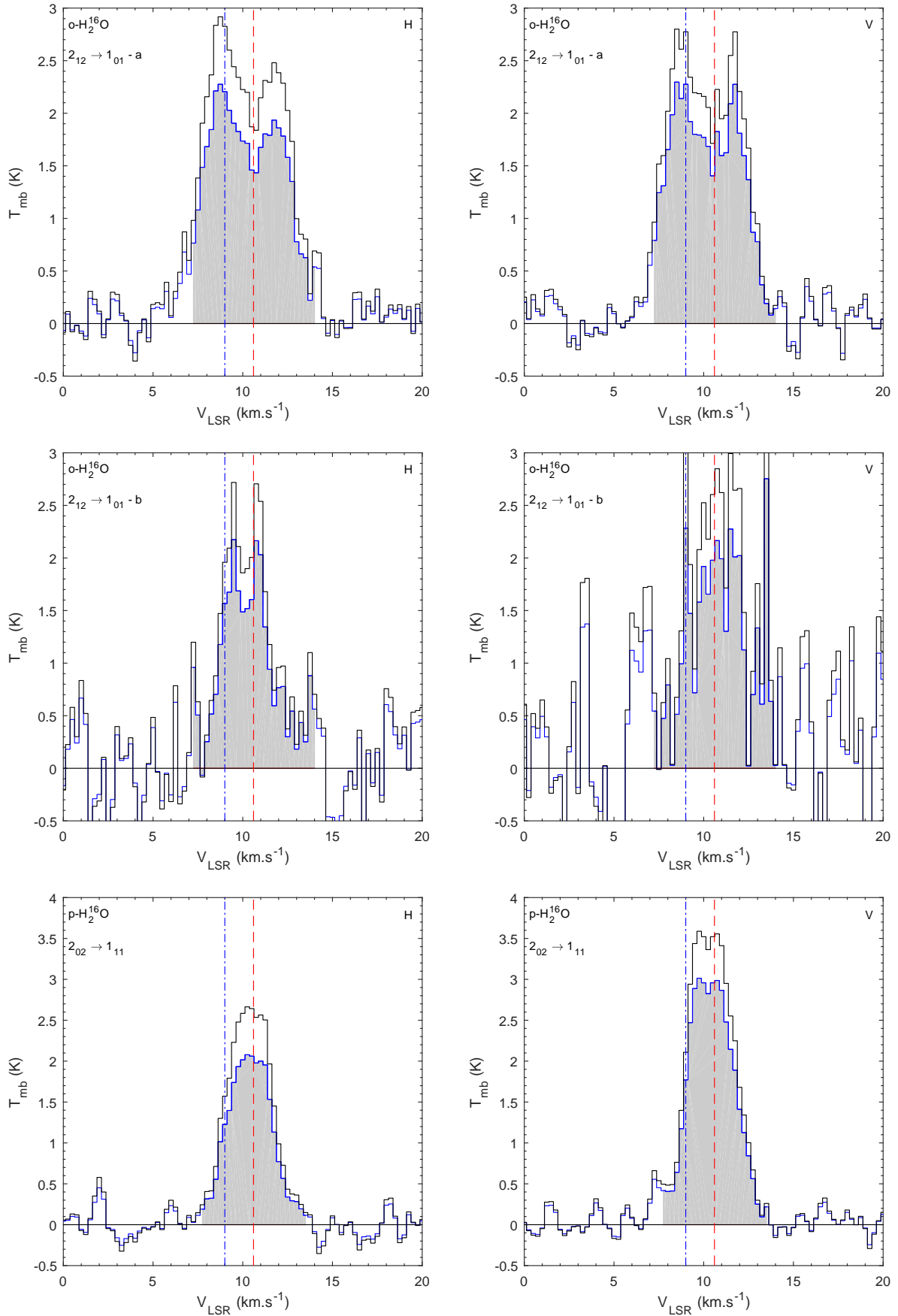


Fig. A.2: Line profile of H_2^{16}O for H (left panel) and V (right panel) polarization. The blue solid line is the spectrum corrected for HIFI calibration, the black solid line is the spectrum corrected for the beam coupling factor, the blue dash-dotted line and red dashed line lines represent Orion Bar and Orion Ridge velocity features and the gray area is the velocity integration range. See Tables 1 and A.1 for the definition of a and b labeled transitions.

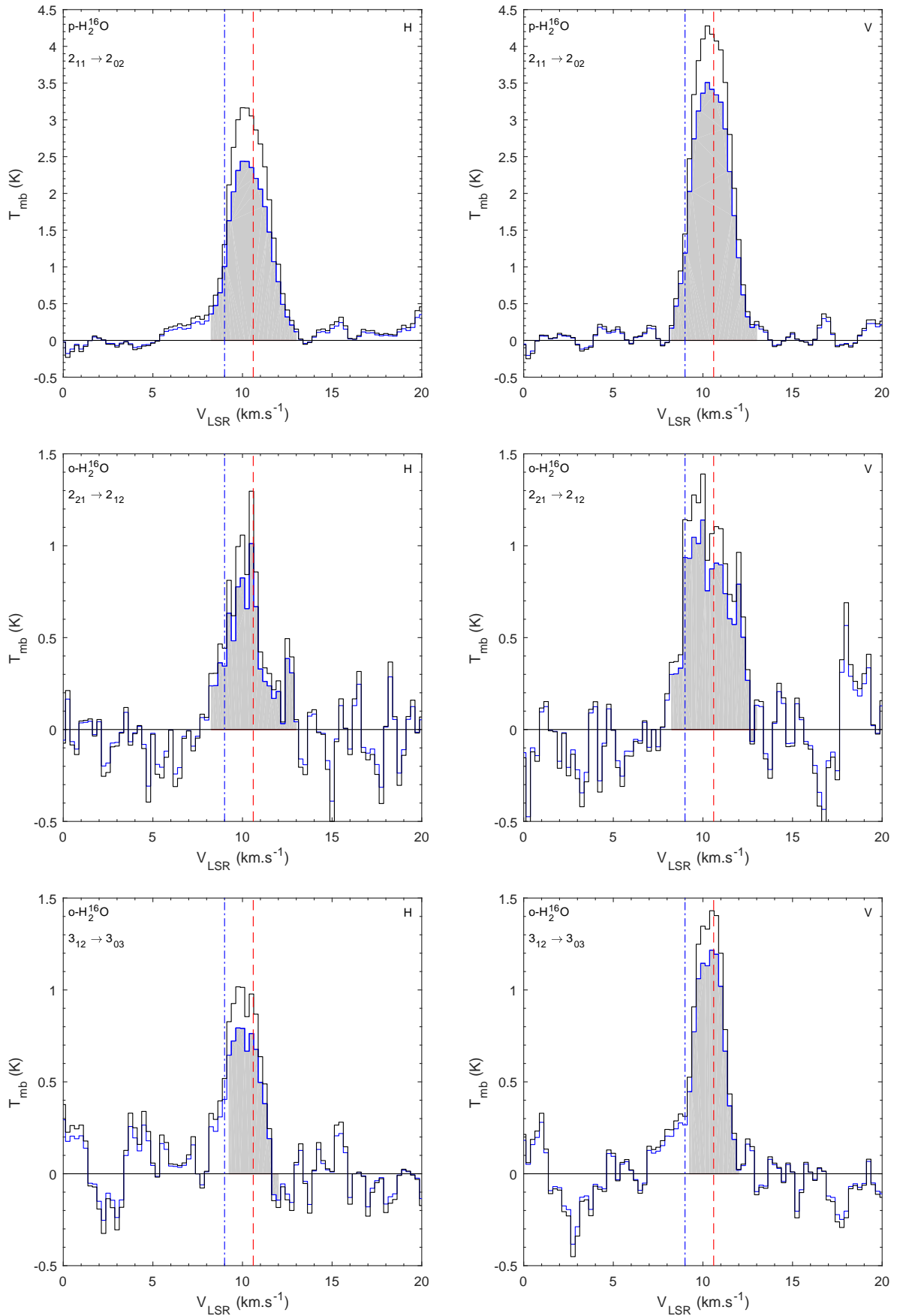


Fig. A.3: Line profile of H_2^{16}O for H (left panel) and V (right panel) polarization. The blue solid line is the spectrum corrected for HIFI calibration, the black solid line is the spectrum corrected for the beam coupling factor, the blue dash-dotted line and red dashed line represent Orion Bar and Orion Ridge velocity features and the gray area is the velocity integration range.

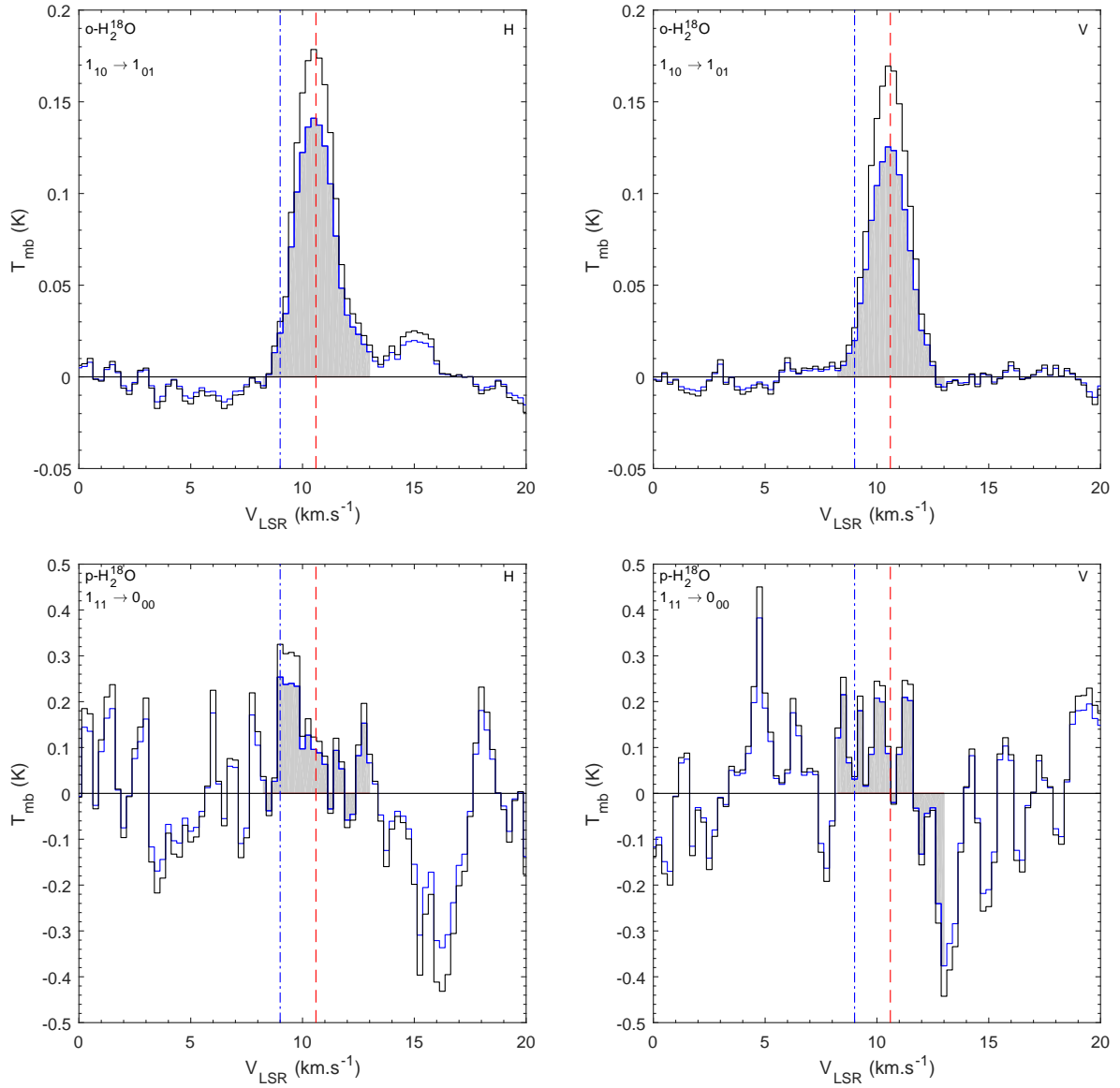


Fig. A.4: Line profile of H_2^{18}O for H (left panel) and V (right panel) polarization. The blue solid line is the spectrum corrected for HIFI calibration, the black solid line is the spectrum corrected for the beam coupling factor, the blue dash-dotted line and red dashed line represent Orion Bar and Orion Ridge velocity features and the gray area is the velocity integration range.

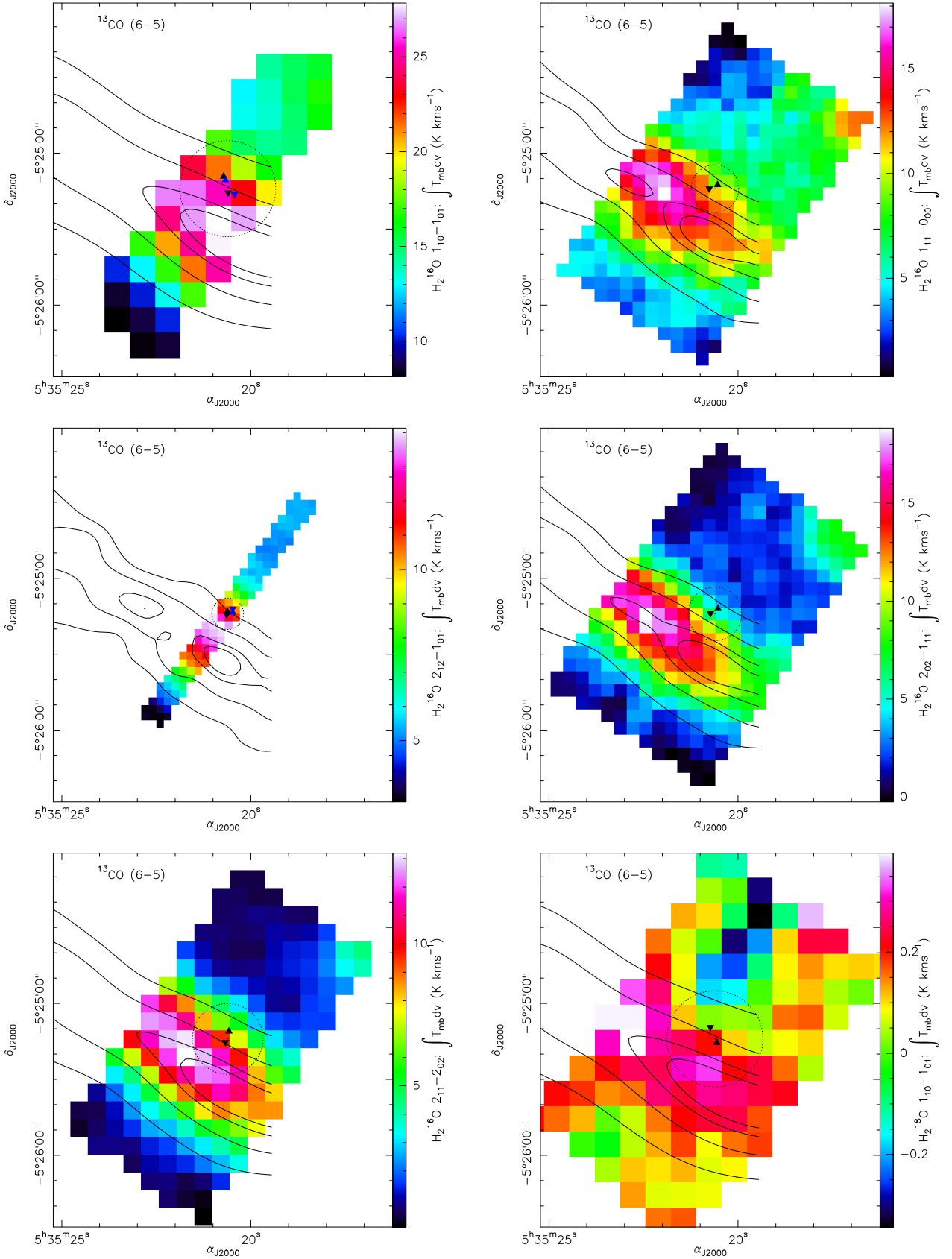


Fig. A.5: Water emission maps averaged for H and V polarizations. Integration ranges are given in Table A.1. Black solid contours represent the emission of ^{13}CO 6-5 at 95%, 90%, 75% and 50% of the maximum intensity integrated from 2 km s^{-1} to 17 km s^{-1} observed with the CSO telescope and convolved at the averaged water line H and V beam width (Table A.1). Upward and downward triangles mark the targeted observations for H and V polarizations (blue ones are for the b labeled transitions, see Tables 1 and A.1). Black dashed circle is the HIFI HPBW at the water frequency centered on the CO^+ peak.

240Annexe A. The water line emission and ortho-to-para ratio in the Orion Bar photon-dominated region

Liste des tableaux

I.1	Grandeurs relatives aux isotopes de l'eau	4
I.2	Constantes rotationnelles de l'eau en phase gazeuse	6
I.3	Représentations de la molécule d'eau	7
I.4	Valeurs propres de l'hamiltonien de rotation d'ordre 0	11
I.5	Fonctions d'onde des états propres de l'hamiltonien de rotation d'ordre 0 dans la base standard	12
I.6	Fréquences de vibration de la molécule d'eau en phase gazeuse	14
I.7	Constantes rotationnelles effectives de l'eau pour les modes de vibrations	16
I.8	Grandeurs relatives au spin nucléaire	17
I.9	Exemples de valeur de spin nucléaire.	17
I.10	Table des caractères de $C_{2v}(M)$ et C_{2v}	20
I.11	Table de multiplication des représentations irréductibles des groupes C_{2v} et $C_{2v}(M)$	20
I.12	Polynômes de Legendre associés	23
I.13	Transformation des angles d'Euler par rotation et réflexion	23
I.14	Transformation des fonctions d'onde du rotateur symétrique par les opérations de C_{2v}	24
I.15	Symétrie des fonctions d'onde rotationnelles de l'eau jusqu'à $J = 2$	24
I.16	Symétrie des fonctions d'onde rotationnelles de l'eau dans la base de Wang	25
I.17	Symétrie de la fonction d'onde de la molécule d'eau	25
I.18	Règles de sélection des transitions dipolaires électriques	35
I.19	Fréquences et forces de raies des transitions de l'eau en phase gazeuse	38
II.1	Observations analysées pour l'étude des raies d'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion.	60
II.2	Intensités des transitions de l'eau observées au pic du CO^+	66
II.3	Facteurs de recouvrement et intensités des raies d'émission de l'eau rapportées au maximum d'émission de la Barre d'Orion.	71
II.4	Principales réactions chimiques de formation et destruction de l'eau en phase gazeuse dans le code PDR de Meudon.	76
II.5	Paramètres des modèles <i>ISMDB</i> et <i>CO</i> du code PDR de Meudon	81
II.6	Intensités des transitions de l'eau prédites par les modèles <i>ISMDB</i> et <i>CO</i>	82
II.7	Paramètres des modèles pour la maximisation de la production de l'eau par le code PDR de Meudon	89
II.8	Augmentation des intensités prédites après optimisation des différents processus de production de l'eau dans le code PDR de Meudon	94

II.9	Intensités des transitions de l'eau prédites par le code PDR de Meudon après optimisation des processus de production de l'eau	97
III.1	Grandeurs relatives aux matrices de gaz rare	113
III.2	Fréquences des transitions des isotopes de l'eau en matrices de gaz rare dans le MIR	133
III.3	Fréquences des transitions des isotopes de l'eau en matrices de gaz rare dans le FIR	148
III.4	Constantes rotationnelles effectives en matrices de gaz rare	150
III.5	Énergies des états <i>ortho</i> 1 ₀₁ pour les isotopes de l'eau en matrices de gaz rare . .	155
III.7	Paramètres du modèle RTC pour les isotopes de l'eau en matrices de gaz rare . .	168
III.8	Fréquences des transitions rotationnelles de l'eau en matrices de gaz rare prédite par le modèle RTC	171
III.9	Structure rotationnelle de l'eau en matrices de gaz de rare	172
III.10	États d'énergies rotationnels supplémentaires prédits par le modèle RTC	173
IV.1	Temps de conversion de H ₂ ¹⁶ O en matrice d'argon en fonction de la température pour les différentes transitions analysées	189
IV.2	Temps de conversion des isotopes de l'eau en matrices de gaz rare en fonction de la température	193
IV.3	Paramètres des processus direct et d'Orbach pour les isotopes de l'eau en matrices de gaz rare	203
V.1	Températures de la matrice sous irradiation laser infrarouge	214

Table des figures

I.1	Configuration d'équilibre de la molécule d'eau	3
I.2	Énergie des états rotationnels en fonction de l'asymétrie de la molécule	9
I.3	Valeurs propres de l'hamiltonien de rotation d'ordre 0 en fonction de $\tau = K_a - K_c$	10
I.4	Différences entre la structure rotationnelle de l'hamiltonien de rotation d'ordre 0 et de la structure rotationnelle déterminée par spectroscopie	10
I.5	Modes de vibration de la molécule d'eau	13
I.6	Angles d'Euler	22
I.7	Diagrammes rotationnels de $H_2^{16}O$ en phase gazeuse dans les différents modes de vibration.	26
I.8	Populations des états rotationnels en fonction de la température	28
I.9	Rapport <i>ortho-para</i> de l'eau en fonction de la température	29
I.10	Diagramme rotationnel de l'eau en phase gazeuse pour les différents isotopes	30
I.11	Coefficients d'Einstein pour un système à deux niveaux	31
I.12	Spectre d'absorption infrarouge de l'eau en phase gazeuse	37
I.13	Spectres barres de l'eau en phase gazeuse à différentes températures.	39
II.1	OPRs de l'eau et températures de spin dans le milieu interstellaire	51
II.2	Structure typique des régions dominées par les photons	53
II.3	Structure de la Barre d'Orion	55
II.4	Transitions rotationnelles de l'eau dans la plage de fréquences d' <i>Herschel</i>	58
II.5	Calibration de <i>Herschel</i> /HIFI	61
II.6	Distribution d'émission spatiale de l'eau dans la Barre d'Orion	62
II.7	Spectres des transitions de $H_2^{16}O$ et $H_2^{18}O$ dans la Barre d'Orion au pic de CO^+	64
II.8	Spectres de l'eau au travers de la Barre d'Orion	65
II.9	Comparaison des intensités de l'eau observées dans la Barre d'Orion dans différentes études	67
II.10	Recouvrement du champ d' <i>Herschel</i> avec l'émission de l'eau dans la Barre d'Orion	69
II.11	Position et largeurs des distributions spatiales d'intensités de H_2O et CO	70
II.12	Spectres de l'eau au maximum d'intensité de la Barre d'Orion	72
II.13	Intensités des transitions prédites par le code PDR de Meudon en fonction de G_0 et P_{th}	79
II.14	Comparaison entre les intensités prédites par le code PDR de Meudon en phase gazeuse et les intensités observées	82
II.15	État physico-chimique de la Barre d'Orion modélisé par le Code PDR de Meudon en phase gazeuse	84

II.16	État physico-chimique de la Barre d'Orion modélisé par le Code PDR de Meudon avec les processus d'adsorption et désorption de l'eau	87
II.17	Comparaison entre les intensités prédites en prenant en compte les processus d'adsorption et désorption de l'eau et les intensités observées	88
II.18	Effet de l'utilisation de l'énergie interne de H ₂ sur la chimie de l'eau	90
II.19	Évolution des intensités prédites par le code PDR de Meudon en fonction du taux d'ionisation par les rayons cosmiques	91
II.20	Effet des rayons cosmiques sur la chimie de l'eau.	92
II.21	Effet du taux de photodésorption de l'eau sur la chimie de l'eau.	93
II.22	Comparaison entre les intensités prédites pour différents modèles maximisant la production de l'eau	95
II.23	Effet de l'optimisation des processus de production de l'eau en phase gazeuse sur la chimie de l'eau	96
II.24	Intensités prédites après optimisation de la production de l'eau	97
II.25	Comparaison de l'abondance de l'eau et de l'excitation de ses niveaux rotationnels entre les modèles approchant les observations	98
II.26	Opacité et température d'excitation des transitions de l'eau prévue par le code PDR de Meudon	99
II.27	Profils de raie des transitions de l'eau prédits par le code PDR de Meudon	100
II.28	Variation du rapport isotopique de l'eau dans le nuage	101
II.29	OPR de l'eau dans la barre d'Orion	103
III.1	Vue en coupe de COSPINU	114
III.2	Stabilité de la régulation de température de COSPINU	115
III.3	Pression dans la chambre d'analyse en fonction de la température	116
III.4	Vue schématique du spectromètre FTIR	117
III.5	Spectres d'émission du FTIR	119
III.6	Dépôt d'une matrice de gaz rare	121
III.7	Vue schématique du dépôt	122
III.8	Spectres de l'eau en matrices d'argon et de krypton dans le MIR	123
III.9	Trempe d'une matrice de gaz rare	124
III.10	Épaisseur de l'échantillon pendant le dépôt	125
III.11	Reproductibilité des échantillons	126
III.12	Évolution des spectres de l'eau en matrice d'argon dans la bande de vibration ν_2 en fonction de la température	128
III.13	Attribution des transitions de l'eau en matrice d'argon dans le MIR	129
III.14	Comparaison des spectres en matrices de gaz rare et en phase gazeuse dans le MIR	130
III.15	Transitions induites par le couplage rotation-translation dans la bande de vibration ν_2	131
III.16	Comparaison des spectres des isotopes de l'eau en matrice d'argon dans le MIR	132
III.17	Spectres de l'eau en matrice d'argon dans les différentes plages de fréquences du FIR	136
III.18	Spectre de H ₂ ¹⁶ O en matrice d'argon dans le FIR	137
III.19	Spectres de l'eau en matrice d'argon en fonction de la température dans le FIR .	138
III.20	Attribution des transitions de l'eau en matrice d'argon dans le FIR	140
III.21	Multimères de H ₂ ¹⁶ O en matrice d'argon dans le FIR	141

III.22	Spectres de l'eau en matrice de krypton en fonction de la température dans le FIR	143
III.23	Attribution des transitions de l'eau en matrice de krypton dans le FIR	144
III.24	Spectres des trois isotopes de l'eau en matrice d'argon dans le FIR	145
III.25	Décalage isotopique en matrice d'argon dans le FIR	145
III.26	Spectres des trois isotopes de l'eau en matrice de krypton dans le FIR	146
III.27	Ajustement des transitions de l'eau en matrice d'argon dans le FIR	147
III.28	Structures rotationnelles des isomères de spin nucléaire des isotopes l'eau en matrices de gaz rare	148
III.29	Spectres de l'eau en matrice d'argon dans le MIR à différentes températures . .	152
III.30	Rapport d'intensité des transitions de $H_2^{16}O$ dans le MIR en matrice d'argon en fonction de la température	153
III.31	Rapport d'intensité des transitions fondamentales dans le MIR des isotopes de l'eau en matrices de gaz rare en fonction de la température	154
III.32	Diagrammes rotationnels expérimentaux des isotopes de l'eau en matrices de gaz rare	156
III.33	Influence de la constante de rappel sur les valeurs propres de l'hamiltonien rotation-translation sans couplage	159
III.34	Influence de la constante de rappel sur les valeurs propres de l'hamiltonien rotation-translation avec couplage	159
III.35	Influence de la distance au centre d'interaction sur les valeurs propres de l'hamiltonien rotation-translation	160
III.36	Fonctions d'onde rotationnelles couplées avec la rotation en fonction de la distance au centre d'interaction (1)	162
III.37	Fonctions d'onde d'oscillation couplées avec la rotation en fonction de la distance au centre d'interaction (2)	163
III.38	Fonction d'onde de l'état <i>para</i> $1_{11},0_0$ en fonction de la constante de rappel . . .	164
III.39	Fréquences des transitions fondamentales prédites par le modèle RTC	166
III.40	Fréquences des transitions chaudes prédites par le modèle RTC	167
III.41	Contrainte des paramètres du modèle RTC pour $H_2^{16}O$ en matrice d'argon	167
III.42	Attribution des transitions de l'eau en matrice d'argon par le modèle RTC	169
III.43	Attribution des transitions de l'eau en matrice de krypton par le modèle RTC . .	170
III.44	Décomposition des fonctions d'onde du rotateur confiné en matrices de gaz rare	174
III.45	Comparaison des décompositions du rotateur confiné en matrices de gaz rare . .	175
III.46	Comparaison des fonctions d'onde des isotopes de l'eau en matrice d'argon . .	176
IV.1	Évolution des spectres de l'eau en matrice d'argon dans le MIR pendant la conversion de spin nucléaire	185
IV.2	Condensation de l'eau résiduelle dans la région de la bande de vibration ν_2 sur une matrice d'argon	186
IV.3	Ajustement exponentiel de l'évolution des intensités pendant la CSN	187
IV.4	Évolution des temps de conversion pour différentes transitions en fonction de la température pour $H_2^{16}O$ en matrice d'argon	188
IV.5	Évolution des temps de conversion en fonction de la température pour $H_2^{16}O$ en matrices de gaz rare	190
IV.6	Comparaison des temps de conversion de $H_2^{16}O$ en matrices d'argon et de krypton	191

IV.7	Évolution des temps de conversion des isotopes de l'eau en matrices de gaz rare en fonction de la température	192
IV.8	Évolution du temps de conversion des isotopes de l'eau en matrices de gaz rare rapportés à $H_2^{16}O$ en fonction de la température	192
IV.9	Évolution du temps de conversion des isotopes de l'eau estimés par le modèle QRM	198
IV.10	Représentation de la relaxation phononique de la conversion de spin nucléaire par processus direct et d'Orbach	201
IV.11	Modélisation de la dynamique de conversion de spin nucléaire de l'eau par relaxation phononique en matrices de gaz rare	202
V.1	Dispositif pour l'enrichissement par pompage optique dans COSPINU	210
V.2	Spectres de l'eau en matrice d'argon sous irradiation laser infrarouge hors résonance	211
V.3	Spectres de l'eau en matrice d'argon sous irradiation laser infrarouge dans la bande de vibration ν_3	212
V.4	Conversion de spin nucléaire de l'eau en matrice d'argon sous irradiation laser infrarouge dans la bande de vibration ν_3	213

Bibliographie

- [1] L. Abouaf-Marguin; Étude du mouvement et de la relaxation vibrationnelle de l'ammoniac isolé en matrice à basse température; Thèse d'état; Université Paris VI (1973). 113, 121
- [2] L. Abouaf-Marguin, A.-M. Vasserot, C. Pardanaud, & X. Michaut; «Nuclear spin conversion of water diluted in solid argon at 4.2 K : Environment and atmospheric impurities effects»; [Chemical Physics Letters](#) **447**, p. 232–235 (2007). 29, 111, 183, 185
- [3] L. Abouaf-Marguin, A. M. Vasserot, & A. Lekic; «FTIR study of nuclear spin conversion of solid normal hydrogen at 4.2 K, doped with H₂O, CH₃F, CH₄ and double doped with O₂. Evidence of ortho-H₂ catalyzed conversion by CH₃F»; [Chemical Physics Letters](#) **470**, p. 228–232 (2009). 181
- [4] L. Abouaf-Marguin, A. M. Vasserot, C. Pardanaud, & X. Michaut; «Nuclear spin conversion of H₂O trapped in solid xenon at 4.2 K : A new assignment of ν_2 rovibrational lines»; [Chemical Physics Letters](#) **480**, p. 82–85 (2009). 127, 132, 183
- [5] M. Agúndez, J. R. Goicoechea, J. Cernicharo, A. Faure, & E. Roueff; «The Chemistry of Vibrationally Excited H₂ in the Interstellar Medium»; [The Astrophysical Journal](#) **713**, p. 662–670 (2010). 53, 90
- [6] M. Agúndez, J. Cernicharo, & J. R. Goicoechea; «Formation of simple organic molecules in inner T Tauri disks»; [The Astrophysical Journal](#) **483**, p. 831–837 (2008). 53
- [7] V. V. Akimkin, M. S. Kirsanova, Y. N. Pavlyuchenkov, & D. S. Wiebe; «Dust dynamics and evolution in H II regions - II. Effects of dynamical coupling between dust and gas»; [Monthly Notices of the Royal Astronomical Society](#) **469**, p. 630–638 (2017). 73
- [8] M. Aliev & J. K. Watson; «Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules»; [Journal of Molecular Spectroscopy](#) **61**, p. 29 – 52 (1976). ISSN 0022-2852. 7, 14
- [9] K. N. Allers, D. T. Jaffe, J. H. Lacy, B. T. Draine, & M. J. Richter; «H₂ Pure Rotational Lines in the Orion Bar»; [The Astrophysical Journal](#) **630**, p. 368–380 (2005). 54, 77, 104
- [10] G. Amat & G. Nielsen, H. H. Tarrago; Rotation-vibration of polyatomic molecules : higher order energies and frequencies of spectral transitions (M. Dekker, Inc., New York) (1971); ISBN 082471007X. 7, 14
- [11] L. Amiaud, A. Momeni, F. Dulieu, J. H. Fillion, E. Matar, & J. L. Lemaire; «Measurement of the Adsorption Energy Difference between Ortho- and Para-D₂ on an Amorphous Ice Surface»; [Physical Review Letters](#) **100**, 056101 (2008). 182
- [12] S. Andersson & E. F. van Dishoeck; «Photodesorption of water ice. A molecular dynamics study»; [Astronomy & Astrophysics](#) **491**, p. 907–916 (2008). 106
- [13] S. Andree-Labsch, V. Ossenkopf-Okada, & M. Röllig; «Modelling clumpy photon-dominated regions in 3D. Understanding the Orion Bar stratification»; [Astronomy & Astrophysics](#) **598**, A2 (2017). 52, 54, 73
- [14] H. Arab, A. Abergel, E. Habart, J. Bernard-Salas, H. Ayasso, K. Dassas, P. G. Martin, & G. J. White; «Evolution of dust in the Orion Bar with Herschel. I. Radiative transfer modelling»; [Astronomy & Astrophysics](#) **541**, A19 (2012). 54, 56, 83
- [15] S. J. Arthur, W. J. Henney, G. Mellema, F. de Colle, & E. Vázquez-Semadeni; «Radiation-magnetohydrodynamic simulations of H II regions and their associated PDRs in turbulent molecular clouds»; [Monthly Notices of the Royal Astronomical Society](#) **414**, p. 1747–1768 (2011). 73
- [16] P. Atkins & R. Friedman; Molecular Quantum Mechanics (Oxford University Press) (2010); ISBN 978-0-19-954142-3. 161

- [17] G. P. Ayers & A. D. E. Pullin; «Reassignment of the vibrational spectra of matrix isolated H₂O and HDO»; *Chemical Physics Letters* **29**, p. 609–615 (1974). 127
- [18] G. P. Ayers & A. D. E. Pullin; «The i.r. spectra of matrix isolated water species—I. Assignment of bands to (H₂O)₂, (D₂O)₂ and HDO dimer species in argon matrices.»; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **32**, p. 1629–1639 (1976). 127
- [19] G. P. Ayers & A. D. E. Pullin; «The i.r. spectra of matrix isolated water species—II. The characterisation of non-rotating monomer water species in an argon matrix by xenon doping : The matrix isolated spectra of H₂O-HCl and (CH₃)₂O-H₂O as model compounds for water dimer spectra»; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **32**, p. 1641–1650 (1976). 127
- [20] G. P. Ayers & A. D. E. Pullin; «The i.r. spectra of matrix isolated water species—III. Infrared spectra and assignments of ¹⁸O containing monomer and dimer water species in argon matrices»; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **32**, p. 1689–1693 (1976). 127
- [21] G. P. Ayers & A. D. E. Pullin; «The i.r. spectra of matrix isolated water species—IV. The configuration of the water dimer in argon matrices»; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **32**, p. 1695–1704 (1976). 127
- [22] G. P. Ayers & A. D. E. Pullin; «Nuclear Spin Conversion of H₂O and D₂O in Argon Matrices»; *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **82**, p. 62–63 (1978). 183
- [23] Z. Bačić; «Perspective : Accurate treatment of the quantum dynamics of light molecules inside fullerene cages : Translation-rotation states, spectroscopy, and symmetry breaking»; *The Journal of Chemical Physics* **149**, 100901 (2018). 156
- [24] M. I. Bagatskiĭ, V. G. Manzheliĭ, D. A. Mashchenko, & V. V. Dudkin; «Detection of nuclear spin conversion of CD₄ molecules in a solid solution of deuteromethane in krypton»; *Low Temperature Physics* **29**, p. 159–160 (2003). 184
- [25] K. Bahloul, M. Irac-Astaud, E. Ilisca, & P. L. Chapovsky; «Nuclear spin conversion and spin-rotation interaction in CH₃F»; *Journal of Physics B: Atomic Molecular Physics* **31**, p. 73–85 (1998). 181, 194, 195, 196
- [26] A. E. Bakarev & P. L. Chapovskii; «Anomalous large isotopic effect observed in the conversion of different nuclear-spin modifications of CH₃F molecules»; *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **44**, p. 4 (1986). 207
- [27] E. L. O. Bakes & A. G. G. M. Tielens; «The Photoelectric Heating Mechanism for Very Small Graphitic Grains and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons»; *The Astrophysical Journal* **427**, p. 822 (1994). 52
- [28] J. Bally, R. S. Sutherland, D. Devine, & D. Johnstone; «Externally Illuminated Young Stellar Environments in the Orion Nebula : *Hubble Space Telescope* Planetary Camera and Ultraviolet Observations»; *The Astronomical Journal* **116**, p. 293–321 (1998). 54
- [29] C. S. Barrett & L. Meyer; «X-Ray Diffraction Study of Solid Argon»; *The Journal of Chemical Physics* **41**, p. 1078–1081 (1964). 113
- [30] C. Bechtel, E. Elias, & B. F. Schramm; «Nuclear spin symmetry state relaxation in formaldehyde»; *Journal of Molecular Structure* **741**, p. 97–106 (2005). 181, 182
- [31] M. Belgacem, L. Ravera, E. Caux, P. Caïs, & A. Cros; «The high resolution versatile digital spectrometer of HIFI-HSO»; *New Astronomy* **9**, p. 43–50 (2004). 57
- [32] R. M. Bentwood, A. J. Barnes, & W. J. Orville-Thomas; «Studies of intermolecular interactions by matrix isolation vibrational spectroscopy Self-association of water»; *Journal of Molecular Spectroscopy* **84**, p. 391–404 (1980). 127, 134, 141
- [33] E. A. Bergin, T. G. Phillips, C. Comito, N. R. Crockett, D. C. Lis, P. Schilke, S. Wang, T. A. Bell, G. A. Blake, B. Bumble, et col.; «Herschel observations of EXtra-Ordinary Sources (HEXOS) : The present and future of spectral surveys with Herschel/HIFI»; *Astronomy & Astrophysics* **521**, L20 (2010). 59
- [34] E. A. Bergin & E. F. van Dishoeck; «Water in star- and planet-forming regions»; *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **370**, p. 2778–2802 (2012). 47
- [35] M. Berglund & M. Wieser; «Isotopic Compositions of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report)»; *Pure and Applied Chemistry* **83**, p. 397–410 (2011). 4
- [36] A. Behrens-Griesenbach & W. A. P. Luck; «Low frequency motions of water isolated in low temperature matrices»; *Journal of Molecular Structure* **80**, p. 471–476 (1982). 112, 134, 135, 140, 141, 142

- [37] J. Bernard-Salas, E. Habart, H. Arab, A. Abergel, E. Dartois, P. Martin, S. Bontemps, C. Joblin, G. J. White, J.-P. Bernard, & D. Naylor; «Spatial variation of the cooling lines in the Orion Bar from Herschel/PACS»; *Astronomy & Astrophysics* **538**, p. A37 (2012). 54
- [38] M. Bertin, E. C. Fayolle, C. Romanzin, K. I. Öberg, X. Michaut, A. Moudens, L. Philippe, P. Jeseck, H. Linnartz, & J.-H. Fillion; «UV photodesorption of interstellar CO ice analogues : from subsurface excitation to surface desorption»; *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, p. 9929 (2012). 106
- [39] F. Bertoldi & B. T. Draine; «Nonequilibrium Photodissociation Regions : Ionization-Dissociation Fronts»; *The Astrophysical Journal* **458**, p. 222 (1996). 73
- [40] T. G. Bisbas, T. A. Bell, S. Viti, J. Yates, & M. J. Barlow; «3D-PDR : a new three-dimensional astrochemistry code for treating photodissociation regions»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **427**, p. 2100–2118 (2012). 73
- [41] P. Bjerkeli, R. Liseau, B. Larsson, G. Rydbeck, B. Nisini, M. Tafalla, S. Antonucci, M. Benedettini, P. Bergman, S. Cabrit, et col. ; «H₂O line mapping at high spatial and spectral resolution - Herschel observations of the VLA3 outflow»; *Astronomy & Astrophysics* **546**, p. A29 (2012). 47
- [42] S. M. Blevins, K. M. Pontoppidan, A. Banzatti, K. Zhang, J. R. Najita, J. S. Carr, C. Salyk, & G. A. Blake; «Measurements of water surface snow lines in classical protoplanetary disks»; *The Astrophysical Journal* **818**, p. 22 (2016). 49
- [43] M. Bloom & E. P. Jones; «Detection of Nuclear Spin States in Molecular Crystals»; *Physical Review Letters* **8**, p. 170–171 (1962). 182
- [44] D. Bockelée-Morvan, J. Crovisier, M. J. Mumma, & H. A. Weaver; *The composition of cometary volatiles*; p. 391–423 (2004). 31, 50
- [45] D. Bockelée-Morvan, M. S. Woodward, Charles E. andnKelley, & D. H. Wooden; «Water in Comets 71P/Clark and C/2004 B1 (Linear) with Spitzer»; *The Astrophysical Journal* **696**, p. 1075–1083 (2009). 51
- [46] C. Boersma, R. H. Rubin, & L. J. Allamandola; «Spatial Analysis of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Features Southeast of the Orion Bar»; *The Astrophysical Journal* **753**, 168 (2012). 54
- [47] B. P. Bonev, M. J. Mumma, G. L. Villanueva, M. A. Disanti, R. S. Ellis, K. Magee-Sauer, & N. D. Russo; «A Search for Variation in the H₂O Ortho-Para Ratio and Rotational Temperature in the Inner Coma of Comet C/2004 Q2 (Machholz)»; *The Astrophysical Journal* **661**, p. L97–L100 (2007). 48, 50, 51
- [48] B. P. Bonev, M. J. Mumma, H. Kawakita, H. Kobayashi, & G. L. Villanueva; «IRCS/Subaru observations of water in the inner coma of Comet 73P-B/Schwassmann Wachmann 3 : Spatially resolved rotational temperatures and ortho para ratios»; *ICARUS* **196**, p. 241–248 (2008). 48
- [49] B. P. Bonev, G. L. Villanueva, L. Paganini, M. A. DiSanti, E. L. Gibb, J. V. Keane, K. J. Meech, & M. J. Mumma; «Evidence for two modes of water release in Comet 103P/Hartley 2 : Distributions of column density, rotational temperature, and ortho–para ratio»; *Icarus* **222**, p. 740 – 751 (2013). 48, 51
- [50] A. A. Boogert, P. A. Gerakines, & D. C. Whittet; «Observations of the Icy Universe»; *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **53**, p. 541–581 (2015). 47
- [51] M. Born & R. Oppenheimer; «Zur Quantentheorie der Molekeln»; *Annalen der Physik* **389**, p. 457–484 (1927). 4, 194
- [52] Y. Bouteiller & J. P. Perchard; «The vibrational spectrum of (H₂O)₂ : comparison between anharmonic ab initio calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm⁻¹»; *Chemical Physics* **305**, p. 1–12 (2004). 141
- [53] Y. Bouteiller, B. Tremblay, & J. P. Perchard; «The vibrational spectrum of the water dimer : Comparison between anharmonic ab initio calculations and neon matrix infrared data between 14,000 and 90 cm⁻¹»; *Chemical Physics* **386**, p. 29–40 (2011). 134
- [54] E. Bron, M. Agúndez, J. R. Goicoechea, & J. Cernicharo; «Photoevaporating PDR models with the Hydra PDR Code»; arXiv e-prints p. arXiv :1801.01547 (2018)<https://arxiv.org/pdf/1801.01547.pdf>. 54, 56, 73, 77
- [55] P. R. Bunker & P. Jensen; *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd Ed. (NRC Research Press) (1998); ISBN 978-0-660-19628-2. 6, 7, 11, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 31, 34
- [56] G. Buntkowsky, H. H. Limbach, B. Walaszek, A. Adamczyk, Y. Xu, H. Breitzke, A. Schweitzer, T. Gutmann, M. Wächtler, J. Frydel, et col. ; «Mechanisms of dipolar ortho/para-H₂O conversion in ice»; *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie - International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **222**, p. 1049–1063 (2008). 50, 111, 182

- [57] M. G. Burton, D. J. Hollenbach, & A. G. G. M. Tielens; «Line Emission from Clumpy Photodissociation Regions»; *The Astrophysical Journal* **365**, p. 620 (1990). 52
- [58] P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, & J. Legrand; «Experimental determination of spin-rotation and spin-spin magnetic interactions in $13\text{CH}_3\text{F}$ by nuclear spin conversion»; *The European Physical Journal D* **22**, p. 199–207 (2003). 181, 196
- [59] P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, & J. Lecointre; «Nuclear spin conversion in the gaseous phase in the presence of a static electric field : Intramolecular magnetic interactions and the role of collisions»; *Physical Review A* **69**, 032704 (2004). 181
- [60] P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, C. Boulet, & J.-M. Hartmann; «The role of relaxation in the nuclear spin conversion process»; *Journal of Molecular Structure* **780**, p. 277–282 (2006). 181
- [61] P. Cacciani, J. Cosléou, M. Khelkhal, M. Tudorie, C. Puzzarini, & P. Pracna; «Nuclear spin conversion in NH_3 »; *Physical Review A* **80**, 042507 (2009). 196
- [62] P. Cacciani, J. Cosléou, & M. Khelkhal; «Nuclear spin conversion in H_2O »; *Physical Review A* **85**, p. 012 521 (2012). 7, 41, 48, 111, 181, 182, 183, 196, 197, 199
- [63] P. Cacciani, J. Cosléou, M. Khelkhal, P. Čermák, & C. Puzzarini; «Nuclear Spin Conversion in CH_4 : A Multi-channel Relaxation Mechanism»; *The Journal of Physical Chemistry A* **120**, p. 173–182 (2016). 181, 196
- [64] C. Camy-Peyret & J.-M. Flaud; «Line positions and intensities in the ν_2 band of H_2^{16}O »; *Molecular Physics* **32**, p. 523–537 (1976). 16
- [65] P. Caselli, E. Keto, E. A. Bergin, M. Tafalla, Y. Aikawa, T. Douglas, L. Pagani, U. A. Yíldíz, F. F. S. van der Tak, C. M. Walmsley, et col.; «First detection of water vapor in a pre-stellar core»; *The Astrophysical Journal Letters* **759**, p. L37 (2012). 47
- [66] E. Catalano & D. E. Milligan; «Infrared Spectra of H_2O , D_2O , and HDO in Solid Argon, Krypton, and Xenon»; *The Journal of Chemical Physics* **30**, p. 45–47 (1959). 112, 127
- [67] T. Cavalié, H. Feuchtgruber, E. Lellouch, M. de Val-Borro, C. Jarchow, R. Moreno, P. Hartogh, G. Orton, T. K. Greathouse, F. Billebaud, et col.; «Spatial distribution of water in the stratosphere of Jupiter from Herschel HIFI and PACS observations»; *Astronomy & Astrophysics* **553**, p. A21 (2013). 47
- [68] S. Cazaux, V. Cobut, M. Marseille, M. Spaans, & P. Caselli; «Water formation on bare grains : When the chemistry on dust impacts interstellar gas»; *Astronomy & Astrophysics* **522**, A74 (2010). 107
- [69] G. Cazzoli, C. Puzzarini, M. E. Harding, & J. Gauss; «The hyperfine structure in the rotational spectrum of water : Lamb-dip technique and quantum-chemical calculations»; *Chemical Physics Letters* **473**, p. 21–25 (2009). 199
- [70] J. Ceponkus, P. Uvdal, & B. Nelander; «Intermolecular vibrations of different isotopologs of the water dimer : Experiments and density functional theory calculations»; *The Journal of Chemical Physics* **129**, p. 194 306–194 306 (2008). 141
- [71] J. Ceponkus, P. Uvdal, & B. Nelander; «Acceptor switching and axial rotation of the water dimer in matrices, observed by infrared spectroscopy»; *The Journal of Chemical Physics* **133**, p. 074 301 (2010). 127
- [72] J. Ceponkus, A. Engdahl, P. Uvdal, & B. Nelander; «Structure and dynamics of small water clusters, trapped in inert matrices»; *Chemical Physics Letters* **581**, p. 1 – 9 (2013)ISSN 0009-2614. 127, 134, 140
- [73] J. Ceponkus, P. Uvdal, & B. Nelander; «The coupling between translation and rotation for monomeric water in noble gas matrices»; *The Journal of Chemical Physics* **138**, p. 244 305–244 305 (2013). 111, 112, 127, 132, 133, 134, 135, 141, 142, 156, 157, 158, 164, 165, 168, 219
- [74] J. Cernicharo & J. Crovisier; «Water in Space : The Water World of ISO»; *Space Science Reviews* **119**, p. 29–69 (2005). 47
- [75] H. Chabbi; *Dynamique moléculaire en matrice de gaz rare : mouvements et relaxation vibrationnelle de $^{13}\text{CO}_2$ et d'autres molécules triatomiques*; Thèse d'état; Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2000). 113, 121, 214
- [76] P. L. Chapovsky, L. N. Krasnoperov, V. N. Panfilov, & V. P. Strunin; «Studies on separation and conversion of spin modification of CH_3F molecules»; *Chemical Physics* **97**, p. 449–455 (1985). 207
- [77] P. L. Chapovsky; « CH_3F spin-modification conversion induced by nuclear magnetic dipole-dipole interactions»; *Physical Review A* **43**, p. 3624–3630 (1991). 41, 42, 111, 180, 181, 195, 196, 207

- [78] P. Chapovsky; «Quantum relaxation of multilevel particles»; *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **233**, p. 441–448 (1996). ISSN 0378-4371. 41, 111, 180, 195
- [79] P. L. Chapovsky & L. J. F. Hermans; «Nuclear spin conversion in polyatomic molecules»; *Annual Review of Physical Chemistry* **50**, p. 315–345 (1999). 29, 180, 181, 195, 196, 207
- [80] P. L. Chapovsky, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, & J. Legrand; «Separation and conversion of nuclear spin isomers of ethylene»; *Chemical Physics Letters* **322**, p. 424–428 (2000). 181, 196
- [81] P. L. Chapovsky; «Nuclear spin conversion in formaldehyde»; *Journal of Molecular Structure* **599**, p. 337–345 (2001). 7, 181, 196, 197
- [82] M. Chehrouri, J. H. Fillion, H. Chaabouni, H. Mokrane, E. Congiu, F. Dulieu, E. Matar, X. Michaut, & J. L. Lemaire; «Nuclear spin conversion of molecular hydrogen on amorphous solid water in the presence of O₂ traces»; *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, p. 2172 (2011). 181, 182
- [83] S. Cherednichenko, M. Kroug, H. Merkel, P. Khosropanah, A. Adam, E. Kollberg, D. Loudkov, G. Gol'Tsman, B. Voronov, H. Richter, & H. W. Huebers; «1.6 THz heterodyne receiver for the far infrared space telescope»; *Physica C Superconductivity* **372**, p. 427–431 (2002). 57
- [84] A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, & W. J. Welch; «Detection of Water in Interstellar Regions by its Microwave Radiation»; *Nature* **221**, p. 626–628 (1969). 41, 47
- [85] J.-P. Chevillard; *Contribution à l'étude du spectre de vibration-rotation de la molécule d'eau*; Thèse d'état; Université de Paris-Sud (1988). 24
- [86] Y. Choi, F. F. S. van der Tak, E. A. Bergin, & R. Plume; «A non-equilibrium ortho-to-para ratio of water in the Orion PDR»; *Astronomy & Astrophysics* **572**, p. L10 (2014). 29, 31, 47, 49, 50, 51, 52, 54, 56, 65, 67, 68, 72, 77, 81, 85, 101, 104, 108, 217
- [87] Y. Choi, F. F. S. van der Tak, E. F. van Dishoeck, F. Herpin, & F. Wyrowski; «Observations of water with Herschel/HIFI toward the high-mass protostar AFGL 2591»; *Astronomy & Astrophysics* **576**, p. A85 (2015). 49, 51
- [88] Y. Choi; *Water vapor in high-mass star-forming regions and PDRs : Tracing the dynamics and chemistry with Herschel/HIFI*; Thèse de doctorat; Groningen (2015). 59, 63, 65, 67, 98, 101, 102
- [89] J. J. Condon & S. M. Ransom; *Essential radio astronomy* (Princeton University Press) (2016); ISBN 9780691137797. 33, 36
- [90] P. D. Cooper, H. G. Kjaergaard, V. S. Langford, A. J. McKinley, T. I. Quickenden, T. W. Robinson, & D. P. Schofield; «Infrared Identification of Matrix Isolated H₂O-O₂»; *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, p. 4274–4279 (2005). 127
- [91] A. Coustenis, A. Salama, E. Lellouch, T. Encrenaz, G. L. Bjoraker, R. E. Samuelson, T. de Graauw, H. Feuchtgruber, & M. F. Kessler; «Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from ISO/SWS data»; *Astronomy & Astrophysics* **336**, p. L85–L89 (1998). 47
- [92] J. Crovisier; «The Water Molecule in Comets : Fluorescence Mechanisms and Thermodynamics of the Inner Coma»; *Astronomy & Astrophysics* **135** (1984). 48, 50
- [93] J. Crovisier; «Physics and chemistry of comets : recent results from comets Hyakutake and Hale–Bopp Answers to old questions and new enigmas»; *Faraday Discussions* **109**, p. 437–452 (1998). 48
- [94] J. Crovisier, T. Encrenaz, E. Lellouch, D. Bockelée-Morvan, B. Altieri, K. Leech, A. Salama, M. J. Griffin, T. de Graauw, & E. van Dishoeck; «ISO spectroscopic observations of short-period comets»; dans P. Cox & M. Kessler (rédacteurs), «The Universe as Seen by ISO», , *ESA Special Publication*, tome 427p. 161 (1999). 51
- [95] G. A. Cruz-Díaz, R. Martín-Doménech, E. Moreno, G. M. Muñoz Caro, & Y.-J. Chen; «New measurements on water ice photodesorption and product formation under ultraviolet irradiation»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **474**, p. 3080–3089 (2018). 93, 106
- [96] A. G. Császár, G. Czako, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov, & O. L. Polyansky; «On equilibrium structures of the water molecule»; *The Journal of Chemical Physics* **122**, p. 214–305 (2005). 4, 29
- [97] S. Cuadrado, J. R. Goicoechea, P. Pilleri, J. Cernicharo, A. Fuente, & C. Joblin; «The chemistry and spatial distribution of small hydrocarbons in UV-irradiated molecular clouds : the Orion Bar PDR»; *Astronomy & Astrophysics* **575**, A82 (2015). 54, 63, 65, 80, 85, 104, 106

- [98] S. Cuadrado, J. R. Goicoechea, J. Cernicharo, A. Fuente, J. Pety, & B. Tercero; «Complex organic molecules in strongly UV-irradiated gas»; *Astronomy & Astrophysics* **603**, A124 (2017). 51, 54, 63, 80, 85, 104
- [99] S. Cuadrado, P. Salas, J. R. Goicoechea, J. Cernicharo, A. G. G. M. Tielens, & A. Báez-Rubio; «Direct estimation of electron density in the Orion Bar PDR from mm-wave carbon recombination lines»; *Astronomy & Astrophysics* **625**, L3 (2019). 80
- [100] J. A. Cugley & A. D. E. Pullin; «Matrix isolated spectra of HNCO and HNCS in the far infrared»; *Chemical Physics Letters* **19**, p. 203–208 (1973). 134, 141
- [101] J. A. Cugley & A. D. E. Pullin; «The infrared spectrum of ammonia isolated in argon and nitrogen matrices»; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **29**, p. 1665–1672 (1973). 112
- [102] R. F. Curl, J. V. V. Kasper, & K. S. Pitzer; «Nuclear Spin State Equilibration through Nonmagnetic Collisions»; *The Journal of Chemical Physics* **46**, p. 3220–3228 (1967). 7, 42, 111, 194, 196, 197, 206
- [103] A. E. Curzon & A. T. Pawlowicz; «Electron diffraction from thin films of solidified gases»; *Proceedings of the Physical Society* **85**, p. 375–398 (1965). 113
- [104] P. R. Dahoo; *Dynamique moléculaire en phase condensée, à basse température*; Habilitation à diriger des recherches (1997). 214
- [105] W. B. Daniels, G. Shirane, B. C. Frazer, H. Umebayashi, & J. A. Leake; «Phonon-Dispersion Measurements on a Krypton Single Crystal»; *Physical Review Letters* **18**, p. 548–550 (1967). 113
- [106] B. T. Darling & D. M. Dennison; «The Water Vapor Molecule»; *Physical Review* **57**, p. 128–139 (1940). 16
- [107] E. Dartois, B. Augé, P. Boduch, R. Brunetto, M. Chabot, A. Domaracka, J. J. Ding, O. Kamalou, X. Y. Lv, H. Rothard, E. F. da Silveira, & J. C. Thomas; «Heavy ion irradiation of crystalline water ice. Cosmic ray amorphisation cross-section and sputtering yield»; *Astronomy & Astrophysics* **576**, A125 (2015). 105
- [108] E. Dartois, M. Chabot, T. Id Barkach, H. Rothard, B. Augé, A. N. Agnihotri, A. Domaracka, & P. Boduch; «Cosmic ray sputtering yield of interstellar H₂O ice mantles. Ice mantle thickness dependence»; *Astronomy & Astrophysics* **618**, A173 (2018). 105
- [109] T. de Graauw, F. P. Helmich, T. G. Phillips, J. Stutzki, E. Caux, N. D. Whyborn, P. Dieleman, P. R. Roelfsema, H. Aarts, R. Assendorp, et col.; «The Herschel-Heterodyne Instrument for the Far-Infrared (HIFI)»; *Astronomy & Astrophysics* **518**, L6 (2010). 57
- [110] N. D. Russo, B. P. Bonev, M. A. DiSanti, M. J. Mumma, E. L. Gibb, K. Magee-Sauer, R. J. Barber, & J. Tennyson; «Water production rates, rotational temperatures, and spin temperatures in comets C/1999 H1 (Lee), C/1999 S4, and C/2001 A2»; *The Astrophysical Journal* **621**, p. 537–544 (2005). 48, 51
- [111] N. Dello Russo, J. Vervack, R. J., C. M. Lisse, H. A. Weaver, H. Kawakita, H. Kobayashi, A. L. Cochran, W. M. Harris, A. J. McKay, & N. Biver; «The volatile composition and activity of comet 103P/Hartley 2 during the EPOXI closest approach»; *The Astrophysical Journal Letters* **734**, L8 (2011). 51
- [112] Y. Delorme, M. Salez, B. Lecomte, I. Péron, F. Dauplay, A. Féret, J. Spatazza, J. M. Krieg, & K. Schuster; «Space-qualified SIS mixers for Herschel Space Observatory’s HIFI Band 1 instrument»; dans «Sixteenth International Symposium on Space Terahertz Technology», p. 444–448 (2005). 57
- [113] B. Draine; «Interstellar Dust Grains»; *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **41**, p. 241–289 (2003). 47
- [114] B. T. Draine; *Physics of the Interstellar and Intergalactic Medium* (2011). 74, 75
- [115] H. Dubost; «Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrices»; *Chemical Physics* **12**, p. 139–151 (1976). 214
- [116] H. Dubost; *Étude des mouvements moléculaires, de la relaxation et des transferts d’énergie vibrationnelle de l’oxyde de carbone isolé en matrice de gaz rare à basse température*; Thèse d’état; Université Paris XI, Orsay (1975). 113
- [117] R. Dupuy, M. Bertin, G. Féraud, X. Michaut, P. Jeseck, M. Doronin, L. Philippe, C. Romanzin, & J.-H. Fillion; «Spectrally-resolved UV photodesorption of CH₄ in pure and layered ices»; *Astronomy & Astrophysics* **603**, p. A61 (2017). 106
- [118] R. Dupuy, M. Bertin, G. Féraud, M. Hassenfratz, X. Michaut, T. Putaud, L. Philippe, P. Jeseck, M. Angelucci, R. Cimino, et col.; «X-ray photodesorption from water ice in protoplanetary disks and X-ray-dominated regions»; *Nature Astronomy* **2**, p. 796–801 (2018). 106

- [119] R. Dupuy; Photon and electron induced desorption from molecular ices; Thèse de doctorat; Sorbonne Universités (2019). 106
- [120] F. Du, E. A. Bergin, M. Hogerheijde, E. F. van Dishoeck, G. Blake, S. Bruderer, I. Cleeves, C. Dominik, D. Fedele, D. C. Lis, et col.; «Survey of Cold Water Lines in Protoplanetary Disks : Indications of Systematic Volatile Depletion»; *The Astrophysical Journal* **842**, p. 98 (2017). 48
- [121] C. Eckart; «Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules»; *Physical Review* **47**, p. 552–558 (1935). 6
- [122] M. Emprechtinger, D. C. Lis, T. Bell, T. G. Phillips, P. Schilke, C. Comito, R. Rolffs, F. van der Tak, C. Ceccarelli, H. Aarts, et col.; «The distribution of water in the high-mass star-forming region NGC 6334 I»; *Astronomy & Astrophysics* **521**, p. L28 (2010). 49, 51, 52
- [123] M. Emprechtinger, D. C. Lis, R. Rolffs, P. Schilke, R. R. Monje, C. Comito, C. Ceccarelli, D. A. Neufeld, & F. F. S. van der Tak; «The abundance, ortho/para ratio, and deuteration of water in the high-mass star-forming region NGC 6334 I»; *The Astrophysical Journal* **765**, p. 61 (2013). 49, 51, 52
- [124] A. Engdahl & B. Nelander; «On the structure of the water trimer. A matrix isolation study»; *The Journal of Chemical Physics* **86**, p. 4831–4837 (1987). 127
- [125] A. Engdahl & B. Nelander; «Water in krypton matrices»; *Journal of Molecular Structure* **193**, p. 101–109 (1989). 127
- [126] G. B. Esplugues, S. Cazaux, R. Meijerink, M. Spaans, & P. Caselli; «Surface chemistry in photodissociation regions»; *Astronomy & Astrophysics* **591**, p. A52 (2016). 52, 54, 73, 85, 86, 107
- [127] M. W. Evans; «The quantum mechanics of rotating and translating molecules : Semi-classical treatment. I.»; *Nuovo Cimento D Serie* **11**, p. 1273–1286 (1989). 169
- [128] M. W. Evans; «Quantum mechanics of rotating and translating molecules : part 2, far infrared spectrum of the harmonic oscillator/rigid rotor»; *Physica Scripta* **39**, p. 689–693 (1989). 169
- [129] S. Faggi, G. L. Villanueva, M. J. Mumma, & L. Paganini; «The Volatile Composition of Comet C/2017 E4 (Lovejoy) before its Disruption, as Revealed by High-resolution Infrared Spectroscopy with iSHELL at the NASA/IRTF»; *The Astronomical Journal* **156**, p. 68 (2018). 48, 50, 51
- [130] M. E. Fajardo, S. Tam, & M. E. DeRose; «Matrix isolation spectroscopy of H₂O, D₂O, and HDO in solid parahydrogen»; *Journal of Molecular Structure* **695-696**, p. 111–127 (2004). 184
- [131] A. Faure, P. Hily-Blant, C. Rist, G. Pineau des Forêts, A. Matthews, & D. R. Flower; «The ortho-to-para ratio of water in interstellar clouds»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **487**, p. 3392–3403 (2019). ISSN 0035-8711. 40, 41, 50, 51, 76, 107, 111
- [132] N. Flagey, P. F. Goldsmith, D. C. Lis, M. Gerin, D. Neufeld, P. Sonnentrucker, M. D. Luca, B. Godard, J. R. Goicoechea, R. Monje, & T. G. Phillips; «Water absorption in galactic translucent clouds : Conditions and history of the gas derived from Herschel/HIFI prisma observations»; *The Astrophysical Journal* **762**, p. 11 (2013). 29, 47, 49, 50, 51
- [133] J. Flaud, C. Camy-Peyret, & R. Toth; Paramètres Des Raies de la Vapeur D'eau Des Micro-ondes À L'infrarouge Moyen; International Tables of Selected Constraints, 19 (1981). 5, 8, 16, 34
- [134] J.-H. Fillion, M. Bertin, A. Lekic, A. Moudens, L. Philippe, & X. Michaut; «Understanding the relationship between gas and ice : experimental investigations on ortho-para ratios»; *European Astronomical Society Publication Series* **58**, p. 307–314 (2012). 107, 182
- [135] C. B. P. Finn, R. Orbach, & W. P. Wolf; «Spin-Lattice Relaxation in Cerium Magnesium Nitrate at Liquid Helium Temperature : A New Process»; *Proceedings of the Physical Society* **77**, p. 261–268 (1961). 200
- [136] E. L. Fitzpatrick & D. Massa; «An analysis of the shapes of ultraviolet extinction curves. III - an atlas of ultraviolet extinction curves»; *The Astrophysical Journal Supplement Series* **72**, p. 163–189 (1990). 80, 106
- [137] D. Forney, M. E. Jacox, & W. E. Thompson; «The Mid- and Near-Infrared Spectra of Water and Water Dimer Isolated in Solid Neon»; *Journal of Molecular Spectroscopy* **157**, p. 479–493 (1993). 112, 127, 183
- [138] F. H. Frayer & G. E. Ewing; «Nuclear-Spin Conversion and Vibration-Rotation Spectra of Methane in Solid Argon»; *The Journal of Chemical Physics* **48**, p. 781–792 (1968). 112, 183, 184
- [139] H. Friedmann & S. Kimel; «Theory of Shifts of Vibration—Rotation Lines of Diatomic Molecules in Noble-Gas Matrices. Intermolecular Forces in Crystals»; *The Journal of Chemical Physics* **43**, p. 3925–3939 (1965). 134, 156, 169

- [140] H. Friedmann & S. Kimel; «Rotation—Translation Coupling Spectrum of Matrix-Isolated Diatomic Molecules in the Near and Far Infrared»; *The Journal of Chemical Physics* **44**, p. 4359–4360 (1966). 127, 132, 134, 135, 140, 156
- [141] H. Friedmann & S. Kimel; «Rotation—Translation-Coupling Effect in Noble-Gas Crystals Containing Molecular Impurities»; *The Journal of Chemical Physics* **47**, p. 3589–3605 (1967). 127, 132, 134, 135, 140, 156, 164, 169
- [142] H. A. Fry, L. H. Jones, & B. I. Swanson; «High-resolution spectra of the 1(1,1) ← 0(0,0) rotational transition of water in argon and krypton matrices»; *Chemical Physics Letters* **105**, p. 547–550 (1984). 134, 156
- [143] A. Fuente, A. Rodriguez-Franco, & J. Martin-Pintado; «Chemistry in the high density molecular interface surrounding the Orion nebula.»; *Astronomy & Astrophysics* **312**, p. 599–609 (1996). 54
- [144] Y. Fujii, N. A. Lurie, R. Pynn, & G. Shirane; «Inelastic neutron scattering from solid ³⁶Ar»; *Physical Review B* **10**, p. 3647–3659 (1974). 113
- [145] K. Fukutani & T. Sugimoto; «Physisorption and ortho-para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces»; *Progress In Surface Science* **88**, p. 279–348 (2013). 181
- [146] F. F. Gardner & J. B. Whiteoak; «Observations of interstellar H₂/C-13/O/H₂C/O-18/ abundance ratios»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **194**, p. 37P–41P (1981). 101
- [147] R. T. Garrod, A. I. Vasyunin, D. A. Semenov, D. S. Wiebe, & T. Henning; «A New Modified-Rate Approach For Gas-Grain Chemistry : Comparison with a Unified Large-Scale Monte Carlo Simulation»; *The Astrophysical Journal Letters* **700**, p. L43–L46 (2009). 85
- [148] B. Gauthier-Roy, L. Abouaf-Marguin, & P. Boissel; «Dipolar interactions between NH₃ molecules trapped in solid argon. I. Kinetics of the nuclear spin species conversion»; *The Journal of Chemical Physics* **98**, p. 6827–6834 (1993). 184
- [149] F. K. Gel'Mukhanov & A. M. Shälagin; «Light-induced diffusion of gases»; *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **29**, p. 711 (1979). 206
- [150] R. Georges, X. Michaut, A. Moudens, M. Goubet, O. Pirali, P. Soulard, P. Asselin, T. Huet, P. Roy, M. Fournier, & A. Vigasin; «Nuclear Spin Symmetry Conservation in 1H₂16O Investigated by Direct Absorption FTIR Spectroscopy of Water Vapor Cooled Down in Supersonic Expansion»; *Journal of Physical Chemistry A* **121**, p. 7455–7468 (2017). 122, 181
- [151] M. Gerin, M. De Luca, J. Black, J. R. Goicoechea, E. Herbst, D. A. Neufeld, E. Falgarone, B. Godard, J. C. Pearson, D. C. Lis, et col.; «Interstellar OH⁺, H₂O⁺ and H₃O⁺ along the sight-line to G10.6-0.4»; *Astronomy & Astrophysics* **518**, p. L110 (2010). 91
- [152] K. V. Getman, E. D. Feigelson, N. Grosso, M. J. McCaughrean, G. Micela, P. Broos, G. Garmire, & L. Townsley; «Membership of the Orion Nebula Population from the Chandra Orion Ultradeep Project»; *The Astrophysical Journal Supplement Series* **160**, p. 353–378 (2005). 105
- [153] F. C. Gillett & W. J. Forrest; «Spectra of the Becklin-Neugebauer point source and the Kleinmann-Low nebula from 2.8 to 13.5 microns.»; *The Astrophysical Journal* **179**, p. 483 (1973). 47
- [154] J. A. Glasel; «Near-Infrared Absorption Spectra of Ortho- and Para-H₂O in Solid Xenon and Argon»; *The Journal of Chemical Physics* **33**, p. 252–255 (1960). 112, 127
- [155] J. R. Goicoechea & J. Le Bourlot; «The penetration of Far-UV radiation into molecular clouds»; *Astronomy & Astrophysics* **467**, p. 1–14 (2007). 52, 72, 73, 74
- [156] J. R. Goicoechea, C. Joblin, A. Contursi, O. Berné, J. Cernicharo, M. Gerin, J. Le Bourlot, E. A. Bergin, T. A. Bell, & M. Röllig; «OH emission from warm and dense gas in the Orion Bar PDR»; *Astronomy & Astrophysics* **530**, L16 (2011). 54, 56, 63, 90, 102
- [157] J. R. Goicoechea, D. Teyssier, M. Etxaluze, P. F. Goldsmith, V. Ossenkopf, M. Gerin, E. A. Bergin, J. H. Black, J. Cernicharo, & S. Cuadrado; «Velocity-resolved [CII] Emission and [CII]/FIR Mapping along Orion with Herschel»; *The Astrophysical Journal* **812**, 75 (2015). 54, 63
- [158] J. R. Goicoechea, J. Pety, S. Cuadrado, J. Cernicharo, E. Chapillon, A. Fuente, M. Gerin, C. Joblin, N. Marcelino, & P. Pilleri; «Compression and ablation of the photo-irradiated cloud the Orion Bar»; *Nature* **537**, p. 207–209 (2016). 52, 53, 56, 72
- [159] J. R. Goicoechea, S. Cuadrado, J. Pety, E. Bron, J. H. Black, J. Cernicharo, E. Chapillon, A. Fuente, & M. Gerin; «Spatially resolved images of reactive ions in the Orion Bar»; *Astronomy & Astrophysics* **601**, p. L9 (2017). 54, 56

- [160] M. Gonzalez Garcia, J. Le Bourlot, F. Le Petit, & E. Roueff; «Radiative transfer revisited for emission lines in photon dominated regions»; *Astronomy & Astrophysics* **485**, p. 127–136 (2008). 73, 74
- [161] I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill, R. Kochanov, Y. Tan, P. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. Chance, et col.; «The HITRAN2016 molecular spectroscopic database»; *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **203**, p. 3 – 69 (2017). ISSN 0022-4073. 5, 10, 11, 14, 16, 27, 28, 29, 37, 38, 39, 60, 77, 130, 131, 133, 150, 155, 209
- [162] S. Grieger, H. Friedrich, B. Asmussen, K. Guckelsberger, D. Nettling, W. Press, & R. Scherm; «Nuclear spin conversion of methane in pure and rare-gas mixed crystals»; *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter* **87**, p. 203–211 (1992). 182
- [163] Griffin, M. J., Abergel, A., Abreu, A., Ade, P. A. R., André, P., Augueres, J.-L., Babbedge, T., Bae, Y., Baillie, T., Baluteau, J.-P., et col.; «The Herschel-SPIRE instrument and its in-flight performance*»; *Astronomy & Astrophysics* **518**, p. L3 (2010). 57
- [164] N. P. Gupta & R. K. Gupta; «Lattice dynamics of heavy rare-gas solids»; *Canadian Journal of Physics* **47**, p. 617 (1969). 113
- [165] H. Gupta, P. Rimmer, J. C. Pearson, S. Yu, E. Herbst, N. Harada, E. A. Bergin, D. A. Neufeld, G. J. Melnick, R. Bachiller, et col.; «Detection of OH⁺ and H₂O⁺ towards Orion KL»; *Astronomy & Astrophysics* **521**, p. L47 (2010). 106
- [166] K. I. Gus'kov; «Field spectroscopy of hyperfine interactions and spin-modification conversion in molecules with C_{3v} symmetry»; *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **80**, p. 400–414 (1995). 196
- [167] K. I. Gus'kov; «On the spin-rotation contribution to nuclear spin conversion in C_{3v}-symmetry molecules. Application to CH₃F»; *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics* **32**, p. 2963–2972 (1999). 196
- [168] V. Guzmán, J. Pety, J. R. Goicoechea, M. Gerin, & E. Roueff; «H₂CO in the Horsehead PDR : photo-desorption of dust grain ice mantles»; *Astronomy & Astrophysics* **534**, A49 (2011). 49, 51, 53
- [169] V. V. Guzmán, K. I. Öberg, J. Carpenter, R. Le Gal, C. Qi, & J. Pagues; «H₂CO Ortho-to-para Ratio in the Protoplanetary Disk HD 163296»; *The Astrophysical Journal* **864**, 170 (2018). 50, 51
- [170] E. Habart, E. Dartois, A. Abergel, J.-P. Baluteau, D. Naylor, E. Polehampton, C. Joblin, P. Ade, L. D. Anderson, P. André, et col.; «SPIRE spectroscopy of the prototypical Orion Bar photodissociation region*»; *Astronomy & Astrophysics* **518**, p. L116 (2010). 54, 67
- [171] E. Habart; «OT2_ehabart_4 : Unveiling the origin and excitation mechanisms of the warm CO, OH and CH⁺»; Herschel Space Observatory Proposal, id.2039 (2011). 59
- [172] H. J. Habing; «The interstellar radiation density between 912 Å and 2400 Å»; *Bulletin Astronomical Institute of the Netherlands* **19**, p. 421 (1968). 56, 75, 81
- [173] T. Hama & N. Watanabe; «Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water : Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion»; *Chemical Reviews* **113**, p. 8783–8839 (2013). 106
- [174] T. Hama, N. Watanabe, A. Kouchi, & M. Yokoyama; «Spin Temperature of Water Molecules Desorbed from the Surfaces of Amorphous Solid Water, Vapor-deposited and Produced from Photolysis of a CH₄/O₂ Solid Mixture»; *The Astrophysical Journal Letters* **738**, L15 (2011). 182
- [175] T. Hama, A. Kouchi, & N. Watanabe; «Statistical ortho-to-para ratio of water desorbed from ice at 10 kelvin»; *Science* **351**, p. 65–67 (2016). 50, 51, 56, 107, 108, 182, 206
- [176] T. Hama, A. Kouchi, & N. Watanabe; «The Ortho-to-para Ratio of Water Molecules Desorbed from Ice Made from Para-water Monomers at 11 K»; *The Astrophysical Journal Letters* **857**, p. L13 (2018). 50, 51, 56, 107, 183, 206
- [177] E. Herbst, Q. Chang, & H. M. Cuppen; «Chemistry on interstellar grains»; *Journal of Physics: Conference Series* **6**, p. 18–35 (2005). 47
- [178] L. J. F. Hermans; «Light-induced kinetic effects in molecular gases»; *International Reviews in Physical Chemistry* **11**, p. 289–315 (1992). 206, 207
- [179] D. Herráez-Aguilar, P. G. Jambrina, M. Menéndez, J. Aldegunde, R. Warmbier, & F. J. Aoiz; «The effect of the reactant internal excitation on the dynamics of the C⁺ + H₂ reaction»; *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, p. 24 800–24 812 (2014). 90
- [180] S. Hirabayashi & K. M. Yamada; «Infrared spectra and structure of water clusters trapped in argon and krypton matrices»; *Journal of Molecular Structure* **795**, p. 78 – 83 (2006). 127

- [181] H. G. Hixson, M. J. Wojcik, M. S. Devlin, J. P. Devlin, & V. Buch; «Experimental and simulated vibrational spectra of H₂ absorbed in amorphous ice : Surface structures, energetics, and relaxations»; *The Journal of Chemical Physics* **97**, p. 753–767 (1992). 181
- [182] P. T. P. Ho & C. H. Townes; «Interstellar ammonia»; *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **21**, p. 239–270 (1983). 41
- [183] M. R. Hogerheijde, D. J. Jansen, & E. F. van Dishoeck; «Millimeter and submillimeter observations of the Orion Bar. 1 : Physical structure»; *Astronomy & Astrophysics* **294**, p. 792–810 (1995). 54, 55, 56, 65, 77, 98, 104, 105
- [184] M. R. Hogerheijde, E. A. Bergin, C. Brinch, L. I. Cleeves, J. K. J. Fogel, G. A. Blake, C. Dominik, D. C. Lis, G. Melnick, D. Neufeld, et col.; «Detection of the Water Reservoir in a Forming Planetary System»; *Science* **334**, p. 338–340 (2011). ISSN 0036-8075. 47, 48, 50, 51, 52
- [185] D. J. Hollenbach, T. Takahashi, & A. G. G. M. Tielens; «Low-Density Photodissociation Regions»; *The Astrophysical Journal* **377**, p. 192 (1991). 52, 91
- [186] D. J. Hollenbach & A. G. G. M. Tielens; «Dense Photodissociation Regions (PDRs)»; *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **35**, p. 179–215 (1997). 52, 53, 89
- [187] D. J. Hollenbach & A. G. G. M. Tielens; «Photodissociation regions in the interstellar medium of galaxies»; *Reviews of Modern Physics* **71**, p. 173–230 (1999). 52
- [188] D. J. Hollenbach, M. J. Kaufman, E. A. Bergin, & G. J. Melnick; «Water, O₂, and Ice in Molecular Clouds»; *The Astrophysical Journal* **690**, p. 1497–1521 (2009). 52, 53, 54, 56, 73, 77, 85, 86, 95, 103, 107
- [189] J. Hopkins, H. P., J. Curl, R. F., & K. S. Pitzer; «Infrared Matrix-Isolation Studies of Nuclear-Spin-Species Conversion»; *The Journal of Chemical Physics* **48**, p. 2959–2965 (1968). 127, 183, 184
- [190] D. A. Horke, Y.-P. Chang, K. Długołęcki, & J. Küpper; «Separating Para and Ortho Water»; *Angewandte Chemie International Edition* **53**, p. 11 965–11 968 (2014). 207
- [191] J. Horn, O. Siebertz, F. Schmülling, C. Kunz, R. Schieder, & G. Winnewisser; «A 4.1 GHz Array Acousto-Optical Spectrometer»; *Experimental Astronomy* **9**, p. 17–38 (1999). 57
- [192] J. E. Howe, D. T. Jaffe, R. Genzel, & G. J. Stacey; «Parsec-Scale Penetration of Ultraviolet Photons into Molecular Clouds : [C ii] 158 Micron Mapping of W3, NGC 1977, and NGC 2023»; *The Astrophysical Journal* **373**, p. 158 (1991). 52
- [193] A. R. Hoy, I. M. Mills, & G. Strey; «Anharmonic force constant calculations»; *Molecular Physics* **24**, p. 1265–1290 (1972). 13
- [194] V. Icke, I. Gatley, & F. P. Israel; «The appearance of dusty H II blisters at radio and infrared wavelengths.»; *The Astrophysical Journal* **236**, p. 808–822 (1980). 54
- [195] L. V. Il'ichov, L. J. F. Hermans, A. M. Shalagin, & P. L. Chapovsky; «Direct optical enrichment of nuclear spin isomers of molecules»; *Chemical Physics Letters* **297**, p. 439–444 (1998). 111, 206, 207, 208, 218
- [196] E. Ilisca & K. Bahloul; «Spin-rotation interactions in the nuclear spin conversion of CH₃F»; *Physical Review A* **57**, p. 4296–4300 (1998). 7, 181, 195, 196, 197
- [197] N. Indriolo; «Distribution of Cosmic-Ray Ionization Rates in the Galactic Diffuse Interstellar Medium as Inferred from Observations of H₃⁺, OH⁺, and H₂O⁺»; dans D. F. Torres & O. Reimer (rédacteurs), «Cosmic Rays in Star-Forming Environments», , tome 34p. 83 (2013). 91
- [198] N. Indriolo, D. A. Neufeld, M. Gerin, P. Schilke, A. O. Benz, B. Winkel, K. M. Menten, E. T. Chambers, J. H. Black, S. Bruderer, et col.; «Herschel Survey of Galactic OH⁺, H₂O⁺, and H₃O⁺ : Probing the Molecular Hydrogen Fraction and Cosmic-Ray Ionization Rate»; *The Astrophysical Journal* **800**, p. 40 (2015). 105
- [199] W. M. Irvine, F. P. Schloerb, J. Crovisier, B. Fegley, Jr., & M. J. Mumma; «Comets : a Link Between Interstellar and Nebular Chemistry»; *Protostars and Planets IV* p. 1159 (2000). 31, 48, 50
- [200] B. D. Jackson, G. de Lange, T. Zijlstra, M. Kroug, T. M. Klapwijk, & J. A. Stern; «Niobium titanium nitride-based superconductor-insulator-superconductor mixers for low-noise terahertz receivers»; *Journal of Applied Physics* **97**, p. 113 904–113 904–8 (2005). 57
- [201] B. D. Jackson, G. de Lange, T. Zijlstra, J. W. Kroug, M. and Kooi, J. A. Stern, & T. M. Klapwijk; «Low-noise 0.8-0.96- and 0.96-1.12-THz superconductor-insulator-superconductor mixers for the herchel space observatory»; *IEEE Transactions on Microwave Theory Techniques* **54**, p. 547–558 (2006). 57

- [202] D. J. Jansen, M. Spaans, M. R. Hogerheijde, & E. F. van Dishoeck; «Millimeter and submillimeter observations of the Orion Bar. II. Chemical models.»; *Astronomy & Astrophysics* **303**, p. 541 (1995). 54, 55, 77, 105
- [203] M. J. Jensen, R. C. Bilodeau, C. P. Safvan, K. Seiersen, L. H. Andersen, H. B. Pedersen, & O. Heber; «Dissociative Recombination of H_3O^+ , HD_2O^+ , and D_3O^+ »; *The Astrophysical Journal* **543**, p. 764–774 (2000). 76
- [204] C. Joblin, E. Bron, C. Pinto, P. Pilleri, F. Le Petit, M. Gerin, J. Le Bourlot, A. Fuente, O. Berne, J. R. Goicoechea, et col.; «Structure of photodissociation fronts in star-forming regions revealed by Herschel observations of high-J CO emission lines»; *Astronomy & Astrophysics* **615**, A129 (2018). 53, 54, 56, 66, 71, 77, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 89, 92, 95, 102, 104, 105, 106, 218
- [205] H. Kaburaki, J. Li, S. Yip, & H. Kimizuka; «Dynamical thermal conductivity of argon crystal»; *Journal of Applied Physics* **102**, 043514-043514-6 (2007). 113
- [206] Y. N. Kalugina & P.-N. Roy; «Potential energy and dipole moment surfaces for HF@C60: Prediction of spectral and electric response properties»; *The Journal of Chemical Physics* **147**, p. 244 303 (2017). 157, 158
- [207] P. O. Kapralov, V. G. Artemov, A. M. Makurenkov, V. I. Tikhonov, & A. A. Volkov; «Deviations from the normal ortho/ para ratio for water (3 : 1) in the vapor phase in dynamic sorption»; *Russian Journal of Physical Chemistry A* **83**, p. 663–669 (2009). 182
- [208] H. Kawakita, J.-i. Watanabe, R. Furusho, T. Fuse, M. T. Capria, M. C. De Sanctis, & G. Cremonese; «Spin Temperatures of Ammonia and Water Molecules in Comets»; *The Astrophysical Journal* **601**, p. 1152–1158 (2004). 48, 50, 51
- [209] H. Kawakita, J. ichi Watanabe, R. Furusho, T. Fuse, & D. C. Boice; «Nuclear Spin Temperature and Deuterium-to-Hydrogen Ratio of Methane in Comet C/2001 Q4 (NEAT)»; *The Astrophysical Journal* **623**, p. L49–L52 (2005). 50
- [210] H. Kawakita, N. Dello Russo, R. Furusho, T. Fuse, J.-i. Watanabe, D. C. Boice, K. Sadakane, N. Arimoto, M. Ohkubo, & T. Ohnishi; «Ortho-to-Para Ratios of Water and Ammonia in Comet C/2001 Q4 (NEAT) : Comparison of Nuclear Spin Temperatures of Water, Ammonia, and Methane»; *The Astrophysical Journal* **643**, p. 1337–1344 (2006). 50, 51
- [211] H. Kawakita & H. Kobayashi; «Formation Conditions of Icy Materials in Comet C/2004 Q2 (Machholz). II. Diagnostics Using Nuclear Spin Temperatures and Deuterium-to-Hydrogen Ratios in Cometary Molecules»; *The Astrophysical Journal* **693**, p. 388–396 (2009). 51
- [212] H. Kawakita, H. Kobayashi, N. Dello Russo, R. J. Vervack, M. Hashimoto, H. A. Weaver, C. M. Lisse, A. L. Cochran, W. M. Harris, & D. Bockelée-Morvan; «Parent volatiles in Comet 103P/Hartley 2 observed by Keck II with NIRSPEC during the 2010 apparition»; *ICARUS* **222**, p. 723–733 (2013). 51
- [213] B. D. Kay & T. D. Raymond; «Nuclear spin and inversion state selection of NH_3 via molecular beam electric deflection»; *Chemical Physics Letters* **127**, p. 309–313 (1986). 207
- [214] M. F. Kessler, J. A. Steinz, M. E. Anderegg, J. Clavel, G. Drechsel, P. Estaria, J. Faelker, J. R. Riedinger, A. Robson, B. G. Taylor, & S. Ximenez de Ferran; «The Infrared Space Observatory (ISO) mission.»; *Astronomy & Astrophysics* **500**, p. 493–497 (1996). 47
- [215] A. Kilaj, H. Gao, D. Rösch, U. Rivero, J. Küpper, & S. Willitsch; «Observation of different reactivities of para and ortho-water towards trapped diazenylium ions»; *Nature Communications* **9**, 2096 (2018). 207
- [216] G. W. King, R. M. Hainer, & P. C. Cross; «The Asymmetric Rotor I. Calculation and Symmetry Classification of Energy Levels»; *The Journal of Chemical Physics* **11**, p. 27–42 (1943). 6, 7
- [217] M. S. Kirsanova, D. S. Wiebe, & A. M. Sobolev; «Chemodynamical evolution of gas near an expanding HII region»; *Astronomy Reports* **53**, p. 611–633 (2009). 73
- [218] M. S. Kirsanova & D. S. Wiebe; «Merged H/H₂ and C⁺/C/CO transitions in the Orion Bar»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **486**, p. 2525–2534 (2019). 56
- [219] M. Klein & J. Venables; *Rare gas solids* (Academic Press, London) (1976). 113
- [220] E. Knözinger & R. Wittenbeck; «Intermolecular motional degrees of freedom of water and water-D₂ isolated in solid gas matrices»; *Journal of the American Chemical Society* **105**, p. 2154–2158 (1983). 134
- [221] E. Knözinger & R. Wittenbeck; «FIR matrix-isolation spectroscopy—A state-of-the-art report»; *Infrared Physics* **24**, p. 135–142 (1984). 134
- [222] E. Knözinger, W. Schuller, & W. Langel; «Structure and dynamics in pure and doped rare-gas matrices»; *Faraday Discussions of the Chemical Society* **86**, p. 285–293 (1988). 134, 149

- [223] S. Kong, H. G. Arce, J. R. Feddersen, J. M. Carpenter, F. Nakamura, Y. Shimajiri, A. Isella, V. Ossenkopf-Okada, A. I. Sargent, & Á. Sánchez-Monge; «The CARMA-NRO Orion Survey»; *The Astrophysical Journal Supplement Series* **236**, 25 (2018). 54, 59, 60, 71
- [224] L. N. Krasnoperov, V. N. Panfilov, V. P. Strunin, & P. L. Chapovskii; «Photoinduced-drift separation of the o- and p-modifications of CH₃F»; *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **39**, p. 143 (1984). 206, 207
- [225] T. Kravchuk, M. Reznikov, P. Tichonov, N. Avidor, Y. Meir, A. Bekkerman, & G. Alexandrowicz; «A Magnetically Focused Molecular Beam of Ortho-Water»; *Science* **331**, p. 319 (2011). 207
- [226] H. W. Kroto; *Molecular Rotation Spectra* (Dover Phoenix Edition) (2003). 6, 7, 8, 9, 11, 23, 24, 25, 31
- [227] L. Landau & E. Lifchitz; *Mécanique Quantique : Théorie non relativiste* (Éditions MIR, Moscou) (1966). 23
- [228] W. Langel, E. Knözinger, & H. Kollhoff; «Inelastic neutron scattering of H₂O isolated in solid argon»; *Chemical Physics Letters* **124**, p. 44–47 (1986). 134, 149, 150, 151, 154, 155, 172
- [229] B. Larsson, R. Liseau, P. Bergman, P. Bernath, J. H. Black, R. S. Booth, V. Buat, C. L. Curry, P. Encrenaz, E. Falgarone, et col.; «First NH₃ detection of the Orion Bar»; *Astronomy & Astrophysics* **402**, p. L69–L72 (2003). 54
- [230] J. Le Bourlot, F. Le Petit, C. Pinto, E. Roueff, & F. Roy; «Surface chemistry in the interstellar medium - I. H₂ formation by Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal mechanisms»; *Astronomy & Astrophysics* **541**, p. A76 (2012). 75, 85
- [231] Y.-P. Lee, Y.-J. Wu, R. M. Lees, L.-H. Xu, & J. T. Hougen; «Internal Rotation and Spin Conversion of CH₃OH in Solid para-Hydrogen»; *Science* **311**, p. 365–368 (2006). 184
- [232] A. Lekic; *Étude de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrices d'argon et de krypton*; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie - Paris 6 (2011). 114, 183, 184
- [233] F. Le Petit, E. Roueff, & E. Herbst; «H₃⁺ and other species in the diffuse cloud towards ζ Persei : A new detailed model»; *Astronomy & Astrophysics* **417**, p. 993–1002 (2004). 105
- [234] F. Le Petit, C. Nehmé, J. Le Bourlot, & E. Roueff; «A Model for Atomic and Molecular Interstellar Gas : The Meudon PDR Code»; *The Astrophysical Journal Supplement Series* **164**, p. 506–529 (2006). 54, 57, 73, 74
- [235] F. Le Petit, B. Barzel, O. Biham, E. Roueff, & J. Le Bourlot; «Incorporation of stochastic chemistry on dust grains in the Meudon PDR code using moment equations - I. Application to the formation of H₂ and HD»; *Astronomy & Astrophysics* **505**, p. 1153–1165 (2009). 75
- [236] S. Leurini, R. Rolfs, S. Thorwirth, B. Parise, P. Schilke, C. Comito, F. Wyrowski, R. Güsten, P. Bergman, K. M. Menten, & L.-A. Nyman; «APEX 1 mm line survey of the Orion Bar»; *Astronomy & Astrophysics* **454**, p. L47–L50 (2006). 54
- [237] S. Leurini, B. Parise, P. Schilke, J. Pety, & R. Rolfs; «H₂CO and CH₃OH maps of the Orion Bar photodissociation region»; *Astronomy & Astrophysics* **511**, A82 (2010). 54
- [238] H.-H. Limbach, G. Buntkowsky, J. Matthes, S. Gründemann, T. Pery, B. Walaszek, & B. Chaudret; «Novel Insights into the Mechanism of the Ortho/Para Spin Conversion of Hydrogen Pairs : Implications for Catalysis and Interstellar Water»; *ChemPhysChem* **7**, p. 551–554 (2006). 182
- [239] P. J. Linstrom & W. Mallard; NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2019). "<http://webbook.nist.gov/chemistry>". 17, 76
- [240] D. C. Lis & P. Schilke; «Dense Molecular Clumps in the Orion Bar Photon-dominated Region»; *The Astrophysical Journal Letters* **597**, p. L145–L148 (2003). 54, 56, 59, 60, 71
- [241] D. C. Lis, T. G. Phillips, P. F. Goldsmith, D. A. Neufeld, E. Herbst, C. Comito, P. Schilke, H. S. P. Müller, E. A. Bergin, M. Gerin, et col.; «Herschel/HIFI measurements of the ortho/para ratio in water towards Sagittarius B2(M) and W31C»; *Astronomy & Astrophysics* **521**, p. L26 (2010). 49, 51
- [242] D. C. Lis, D. A. Neufeld, T. G. Phillips, M. Gerin, & R. Neri; «Discovery of water vapor in the high-redshift quasar APM 08279+5255 ATz= 3.91»; *The Astrophysical Journal* **738**, p. L6 (2011). 47
- [243] D. C. Lis, E. A. Bergin, P. Schilke, & E. F. van Dishoeck; «Ortho-to-Para Ratio in Interstellar Water on the Sightline toward Sagittarius B2(N)»; *The Journal of Physical Chemistry A* **117**, p. 9661–9665 (2013). 47, 49, 51

- [244] J.-C. Loison, V. Wakelam, P. Gratier, K. M. Hickson, A. Bacmann, M. Agúndez, N. Marcelino, J. Cernicharo, V. Guzman, M. Gerin, et col.; «Oxygen fractionation in dense molecular clouds»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **485**, p. 5777–5789 (2019). 1902.08840. 77
- [245] K. L. Luhman, C. W. Engelbracht, & M. L. Luhman; «Near-Infrared Spectroscopy of Photodissociation Regions : The Orion Bar and Orion S»; *The Astrophysical Journal* **499**, p. 799–809 (1998). 54
- [246] S. Mamone, M. Ge, D. Hivonen, U. Nagel, A. Danquigny, F. Cuda, M. C. Grossel, Y. Murata, K. Komatsu, M. H. Levitt, T. Rööm, & M. Carravetta; «Rotor in a cage : Infrared spectroscopy of an endohedral hydrogen-fullerene complex»; *The Journal of Chemical Physics* **130**, p. 081 103 (2009). 158
- [247] S. Mamone, M. Concistrè, E. Carignani, B. Meier, A. Krachmalnicoff, O. G. Johannessen, X. Lei, Y. Li, M. Denning, M. Carravetta, et col.; «Nuclear spin conversion of water inside fullerene cages detected by low-temperature nuclear magnetic resonance»; *The Journal of Chemical Physics* **140**, 194306 (2014). 184
- [248] C. Manca Tanner, M. Quack, & D. Schmidiger; «Nuclear Spin Symmetry Conservation and Relaxation in Water (1H216O) Studied by Cavity Ring-Down (CRD) Spectroscopy of Supersonic Jets»; *Journal of Physical Chemistry A* **117**, p. 10 105–10 118 (2013). 122, 181
- [249] J. Manz; «Rotating molecules trapped in pseudorotating cages»; *Journal of the American Chemical Society* **102**, p. 1801–1806 (1980). 134
- [250] A. A. Maradudin; «Some effects of point defects on the vibrations of crystal lattices»; *Reports on Progress in Physics* **28**, p. 331–380 (1965). 113
- [251] A. Marconi, L. Testi, A. Natta, & C. M. Walmsley; «Near infrared spectra of the Orion bar»; *Astronomy & Astrophysics* **330**, p. 696–710 (1998) astro-ph/9710051. 56, 77, 80, 104, 106
- [252] R. Martín-Doménech; *The cycle of matter in the interstellar medium : energetic processing of dust and ice*; Thèse de doctorat; Universidad Complutense - Madrid (2017). 47
- [253] J. Martínez, Oscar, N. B. Betts, S. M. Villano, N. Eyet, & V. M. Snow, Theodore P. and Bierbaum; «Gas Phase Study of C⁺ Reactions of Interstellar Relevance»; *The Astrophysical Journal* **686**, p. 1486–1492 (2008). 76
- [254] J. S. Mathis, W. Rumpl, & K. H. Nordsieck; «The size distribution of interstellar grains.»; *The Astrophysical Journal* **217**, p. 425–433 (1977). 75
- [255] J. S. Mathis, P. G. Mezger, & N. Panagia; «Interstellar radiation field and dust temperatures in the diffuse interstellar matter and in giant molecular clouds»; *Astronomy & Astrophysics* **128**, p. 212–229 (1983). 75, 81
- [256] B. Meier, S. Mamone, M. Concistrè, J. Alonso-Valdesueiro, A. Krachmalnicoff, R. J. Whitby, & M. H. Levitt; «Electrical detection of ortho-para conversion in fullerene-encapsulated water»; *Nature Communications* **6**, 8112 (2015). 184
- [257] B. Meier, K. Kouřil, C. Bengs, H. Kouřilová, T. C. Barker, S. J. Elliott, S. Alom, R. J. Whitby, & M. H. Levitt; «Spin-Isomer Conversion of Water at Room Temperature and Quantum-Rotor-Induced Nuclear Polarization in the Water-Endofullerene H₂O @C₆₀»; *Physical Review Letters* **120**, 266001 (2018). 184
- [258] R. Meijerink, S. Cazaux, & M. Spaans; «Enhanced H₂O formation through dust grain chemistry in X-ray exposed environments»; *Astronomy & Astrophysics* **537**, A102 (2012). 53
- [259] G. J. Melnick, V. Tolls, P. F. Goldsmith, M. J. Kaufman, D. J. Hollenbach, J. H. Black, P. Encrenaz, E. Falgarone, M. Gerin, & Å. Hjalmarson; «Herschel Search for O₂ toward the Orion Bar»; *The Astrophysical Journal* **752**, 26 (2012). 54
- [260] G. J. Melnick - En préparation. 62
- [261] K. M. Menten, M. J. Reid, J. Forbrich, & A. Brunthaler; «The distance to the Orion Nebula»; *Astronomy & Astrophysics* **474**, p. 515–520 (2007). 54
- [262] A. Miani & J. Tennyson; «Can ortho–para transitions for water be observed?»; *The Journal of Chemical Physics* **120**, p. 2732–2739 (2004). 7, 181, 196, 197
- [263] X. Michaut, A. M. Vasserot, & L. Abouaf-Marguin; «The vibration-rotation of H₂O and its complexation with CO₂ in solid argon revisited»; *Low Temperature Physics* **29**, p. 852–857 (2003). 127
- [264] X. Michaut, A.-M. Vasserot, & L. Abouaf-Marguin; «Temperature and time effects on the rovibrational structure of fundamentals of H₂O trapped in solid argon : hindered rotation and RTC satellite»; *Vibrational Spectroscopy* **34**, p. 83 – 93 (2004). ISSN 0924-2031. 111, 127, 132, 151, 155, 184
- [265] M. Miki & T. Momose; «Rovibrational transitions and nuclear spin conversion of methane in parahydrogen crystals»; *Low Temperature Physics* **26**, p. 661–668 (2000). 184

- [266] Y. Miyamoto, M. Fushitani, D. Ando, & T. Momose; «Nuclear spin conversion of methane in solid parahydrogen»; *The Journal of Chemical Physics* **128**, p. 114 502–114 502 (2008). 184
- [267] Y. Morisawa, M. Fushitani, Y. Kato, H. Hoshina, Z. Simizu, S. Watanabe, Y. Miyamoto, Y. Kasai, K. Kawaguchi, & T. Momose; «Correlation between Nuclear Spin Ratio of Cyclic C₃H₂ and Chemical Evolution in TMC-1 Cores»; *The Astrophysical Journal* **642**, p. 954–965 (2006). 41
- [268] R. Moro, J. Bulthuis, J. Heinrich, & V. V. Kresin; «Electrostatic deflection of the water molecule : A fundamental asymmetric rotor»; *Physical Review A* **75**, 013415 (2007). 207
- [269] K. Motizuki & T. Nagamiya; «Theory of the Ortho-Para Conversion in Solid Hydrogen»; *Journal of the Physical Society of Japan* **11**, p. 93–104 (1956). 181
- [270] M. Mueller, W. Jellema, M. Olberg, R. Moreno, & D. Teyssier; «The HIFI Beam : Release 1 - Release Note for Astronomers»; Tech. Rep. HIFI-ICC-RP-2014-001, SRON Gronigen (2014). 57, 58, 60, 61, 73
- [271] M. J. Mumma, H. A. Weaver, H. P. Larson, D. S. Davis, & M. Williams; «Detection of Water Vapor in Halley's Comet»; *Science* **232**, p. 1523–1528 (1986). ISSN 0036-8075. 47, 48
- [272] M. J. Mumma, H. A. Weaver, & H. P. Larson; «The Ortho-Para Ratio of Water Vapor in Comet p/ Halley»; *Astronomy & Astrophysics* **187**, p. 419 (1987). 28, 48, 50, 51
- [273] M. J. Mumma, P. R. Weissman, & S. A. Stern; «Comets and the origin of the solar system - Reading the Rosetta Stone»; dans E. H. Levy & J. I. Lunine (éditeurs), «Protostars and Planets III», p. 1177–1252 (1993). 31
- [274] M. J. Mumma & S. B. Charnley; «The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage»; *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **49**, p. 471–524 (2011). 48, 50, 51
- [275] M. J. Mumma, B. P. Bonev, G. L. Villanueva, L. Paganini, M. A. DiSanti, E. L. Gibb, J. V. Keane, K. J. Meech, G. A. Blake, & R. S. Ellis; «Temporal and Spatial Aspects of Gas Release During the 2010 Apparition of Comet 103P/Hartley 2»; *The Astrophysical Journal Letters* **734**, L7 (2011). 51
- [276] G. M. Muñoz Caro, Y.-J. Chen, S. Aparicio, A. Jiménez-Escobar, A. Rosu-Finsen, J. Lasne, & M. R. S. McCoustra; «Photodesorption and physical properties of CO ice as a function of temperature»; *Astronomy & Astrophysics* **589**, p. A19 (2016). 106
- [277] B. Nagels, M. Schuurman, P. L. Chapovsky, & L. J. F. Hermans; «Intermolecular versus intramolecular interactions in nuclear spin conversion : Experiments on ¹³CH₃F–O₂»; *The Journal of Chemical Physics* **103**, p. 5161–5163 (1995). 41, 181
- [278] B. Nagels, L. J. F. Hermans, & P. L. Chapovsky; «Quantum Zeno Effect Induced by Collisions»; *Physical Review Letters* **79**, p. 3097–3100 (1997). 181
- [279] Nagy, Z., Ossenkopf, V., Van der Tak, F. F. S., Faure, A., Makai, Z., & Bergin, E. A.; «C₂H observations toward the Orion Bar»; *Astronomy & Astrophysics* **578**, p. A124 (2015). 54
- [280] Z. Nagy, Y. Choi, V. Ossenkopf-Okada, F. F. S. van der Tak, E. A. Bergin, M. Gerin, C. Joblin, M. Röllig, R. Simon, & J. Stutzki; «Herschel/HIFI spectral line survey of the Orion Bar. Temperature and density differentiation near the PDR surface»; *Astronomy & Astrophysics* **599**, A22 (2017). 54, 59, 63, 65, 67, 68, 80, 98, 104
- [281] M. Ndao; *Spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphériques et astrophysiques*; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie - Paris 6 (2016). 25
- [282] A. J. Nijman & A. J. Berlinsky; «Theory of nuclear spin conversion in the β phase of solid CH₄»; *Canadian Journal of Physics* **59**, p. 1049 (1980). 182
- [283] G. Notesco & A. Bar-Nun; «A ~ 25 K temperature of formation for the submicron ice grains which formed comets»; *ICARUS* **175**, p. 546–550 (2005). 50
- [284] K. I. Öberg, H. Linnartz, R. Visser, & E. F. van Dishoeck; «Photodesorption of Ices. II. H₂O and D₂O»; *The Astrophysical Journal* **693**, p. 1209–1218 (2009). 0812.1918. 86, 93, 106
- [285] J. Obriot, P. Marteau, H. Vu, & B. Vodar; «Etude expérimentale des spectres de phonons, induits par des impuretés moléculaires dans des solides d'argon et de krypton»; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **26**, p. 2051–2055 (1970). 113
- [286] C. R. O'Dell; «The Orion Nebula and its Associated Population»; *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **39**, p. 99–136 (2001). 54, 55, 56
- [287] T. Oka & Y. Morino; «Calculation of inertia defect Part I. General formulation»; *Journal of Molecular Spectroscopy* **6**, p. 472–482 (1961). 150

- [288] T. Oka; «Collision-Induced Transitions between Rotational Levels»; *Advances in Atomic and Molecular Physics* **9**, p. 127 – 206 (1974). ISSN 0065-2199. 41
- [289] T. Oka; «Nuclear spin selection rules in chemical reactions by angular momentum algebra»; *Journal of Molecular Spectroscopy* **228**, p. 635–639 (2004). 40
- [290] R. Orbach; «Spin-Lattice Relaxation in Rare-Earth Salts»; *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **264**, p. 458–484 (1961). 200
- [291] V. Ossenkopf, M. Röllig, D. A. Neufeld, P. Pilleri, D. C. Lis, A. Fuente, F. F. S. van der Tak, & E. Bergin; «Herschel/HIFI observations of [C and ^{13}C in photon-dominated regions]; *Astronomy & Astrophysics* **550**, p. A57 (2013). 80
- [292] S. Ott; «The Herschel Data Processing System - HIPE and Pipelines - Up and Running Since the Start of the Mission»; dans Y. Mizumoto, K.-I. Morita, & M. Ohishi (rédacteurs), «ASP Conf. Ser.», *Astronomical Data Analysis Software and Systems XIX*, tome 434p. 139 (2010). 59
- [293] I. Ozier, P.-N. Yi, A. Khosla, & N. F. Ramsey; «Direct Observation of Ortho-Para Transitions in Methane»; *Physical Review Letters* **24**, p. 642–646 (1970). 181
- [294] M. Padovani & D. Galli; «Cosmic-Ray Propagation in Molecular Clouds»; dans D. F. Torres & O. Reimer (rédacteurs), «Cosmic Rays in Star-Forming Environments», , tome 34p. 61 (2013). 91
- [295] M. Padovani, P. Hennebelle, & D. Galli; «Cosmic-ray ionisation in collapsing clouds»; *Astronomy & Astrophysics* **560**, A114 (2013). 105
- [296] M. Padovani, D. Galli, A. V. Ivlev, P. Caselli, & A. Ferrara; «Production of atomic hydrogen by cosmic rays in dark clouds»; *Astronomy & Astrophysics* **619**, p. A144 (2018). 91, 92, 105
- [297] L. Paganini, M. J. Mumma, B. P. Bonev, G. L. Villanueva, M. A. DiSanti, J. V. Keane, & K. J. Meech; «The formation heritage of Jupiter Family Comet 10P/Tempel 2 as revealed by infrared spectroscopy»; *ICARUS* **218**, p. 644–653 (2012). 48, 51
- [298] C. Pardanaud; Étude de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrice de gaz rares : mesures, modélisation de l'influence des interactions spin-spin intermoléculaires et contexte astrophysique; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie - Paris 6 (2007). 41, 107, 111, 112, 113, 114, 118, 121, 127, 130, 133, 139, 142, 170, 180, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 194, 214, 218, 219
- [299] C. Pardanaud, J. Crovisier, D. Bockelée-Morvan, & N. Biver; «The spin temperature of methanol in comet Hale-Bopp»; dans J. Bouvier, A. Chalabaev, & C. Charbonnel (rédacteurs), «SF2A-2007 : Proceedings of the Annual meeting of the French Society of Astronomy and Astrophysics», p. 421 (2007). 51
- [300] C. Pardanaud, A.-M. Vasserot, X. Michaut, & L. Abouaf-Marguin; «Observation of nuclear spin species conversion inside the 1593 cm^{-1} structure of H_2O trapped in argon matrices : Nitrogen impurities and the $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ complex»; *Journal of Molecular Structure* **873**, p. 181–190 (2008). 127, 183, 184, 185
- [301] Parikka, A., Habart, E., Bernard-Salas, J., Goicoechea, J. R., Abergel, A., Pilleri, P., Dartois, E., Joblin, C., Gerin, M., & Godard, B.; «Spatial distribution of far-infrared rotationally excited CH^+ and OH emission lines in the Orion Bar photodissociation region»; *Astronomy & Astrophysics* **599**, p. A20 (2017). 54, 56, 63, 65, 80, 83, 102
- [302] P. S. Parmar, J. H. Lacy, & J. M. Achtermann; «Detection of low-J pure-rotational emission from H_2 in the Orion Bar region - Evidence for small-scale clumpiness»; *The Astrophysical Journal Letters* **372**, p. L25–L28 (1991). 56
- [303] A. Parravano, D. Hollenbach, & C. F. McKee; «The FUV Radiation Field and the Two phase Structure of the Interstellar Medium»; dans J. Franco, L. Terlevich, O. López-Cruz, & I. Aretxaga (rédacteurs), «Cosmic Evolution and Galaxy Formation : Structure, Interactions, and Feedback», *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, tome 215p. 87 (2000). 56
- [304] A. Paskin, A. M. Llois de Kreiner, K. Shukla, D. O. Welch, & G. J. Dienes; «Self-consistent-average-phonon equation of state. II. Comparison with solid-rare-gas experiments»; *Physical Review B* **25**, p. 1297–1309 (1982). 113
- [305] E. W. Pellegrini, J. A. Baldwin, G. J. Ferland, G. Shaw, & S. Heathcote; «Orion's Bar : Physical Conditions Across the Definitive $\text{H}^+/\text{H}^0/\text{H}_2$ Interface»; *The Astrophysical Journal* **693**, p. 285–302 (2009). 54, 55
- [306] S. S. Penner; Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities (Reading,MA : Addison-Wesley) (1959). 32

- [307] J. P. Perchard; «Anharmonicity and hydrogen bonding. III. Analysis of the near infrared spectrum of water trapped in argon matrix»; *Chemical Physics* **273**, p. 217–233 (2001). 111, 112, 127, 130, 133, 134, 139, 140, 141, 146, 150, 151, 155, 214
- [308] M. Persson, M. Hogerheijde, E. A. Bergin, C. Brinch, L. I. Cleeves, J. K. Fogel, G. A. Blake, J. Cernicharo, C. Dominik, D. C. Lis, et col.; «Herschel observations of cold H₂O and its OPR in planet-forming disks»; (2014). <https://www.chalmers.se/en/conference/Nuclear-spin-effects-in-Astrochemistry/Documents/MagnusPersson.pdf>. 48
- [309] C. M. Persson, A. O. H. Olofsson, R. Le Gal, E. S. Wirström, G. E. Hassel, E. Herbst, M. Olberg, A. Faure, P. Hily-Blant, & J. H. Black; «Ortho-to-para ratio of NH₂. Herschel-HIFI observations of ortho- and para-NH₂ rotational transitions towards W31C, W49N, W51, and G34.3+0.1»; *Astronomy & Astrophysics* **586**, A128 (2016). 51
- [310] G. Peters & B. Schramm; «Nuclear spin state relaxation in formaldehyde : dependence of the rate constant on pressure»; *Chemical Physics Letters* **302**, p. 181–186 (1999). 181, 182
- [311] Pilbratt, G. L., Riedinger, J. R., Passvogel, T., Crone, G., Doyle, D., Gageur, U., Heras, A. M., Jewell, C., Metcalfe, L., Ott, S., & Schmidt, M.; «Herschel Space Observatory* - An ESA facility for far-infrared and submillimetre astronomy»; *Astronomy & Astrophysics* **518**, p. L1 (2010). 47, 57
- [312] Pilleri, P., Fuente, A., Cernicharo, J., Ossenkopf, V., Berné, O., Gerin, M., Pety, J., Goicoechea, J. R., Rizzo, J. R., Montillaud, J., et col.; «Herschel/HIFI observations of CO, H₂O and NH₃ in Monoceros R2»; *Astronomy & Astrophysics* **544**, p. A110 (2012). 49, 53
- [313] Pilleri, P., Montillaud, J., Berné, O., & Joblin, C.; «Evaporating very small grains as tracers of the UV radiation field in photo-dissociation regions»; *Astronomy & Astrophysics* **542**, p. A69 (2012). 56
- [314] E. Pisarska, P. Stachowiak, & A. Jeżowski; «Observation of relaxation of molecular spins in CH₄ and CD₄ crystals in thermal conductivity experiment»; *Low Temperature Physics* **33**, p. 587–589 (2007). 182
- [315] G. Pitsevich, I. Doroshenko, A. . Malevich, E. Shalamberidze, V. Sapeshko, V. Pogorelov, & L. G. M. Pettersson; «Temperature dependence of the intensity of the vibration-rotational absorption band ν_2 of H₂O trapped in an argon matrix»; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **172**, p. 83–90 (2017). 149, 160
- [316] Poglitsch, A., Waelkens, C., Geis, N., Feuchtgruber, H., Vandenbussche, B., Rodriguez, L., Krause, O., Renotte, E., van Hoof, C., Saraceno, P., et col.; «The Photodetector Array Camera and Spectrometer (PACS) on the Herschel Space Observatory*»; *Astronomy & Astrophysics* **518**, p. L2 (2010). 57
- [317] V. Y. Pogorelov & I. Y. Doroshenko; «Vibrational spectra of water clusters, trapped in low temperature matrices»; *Low Temperature Physics* **42**, p. 1163–1166 (2016). 127
- [318] G. L. Pollack; «The Solid State of Rare Gases»; *Reviews of Modern Physics* **36**, p. 748–791 (1964). 113
- [319] K. M. Pontoppidan, C. Salyk, G. A. Blake, & H. U. Käuffl; «Spectrally resolved pure rotational lines of water in protoplanetary disks»; *The Astrophysical Journal Letters* **722**, p. L173–L177 (2010). 49, 51
- [320] S. S. Prasad & S. P. Tarafdar; «UV radiation field inside dense clouds - Its possible existence and chemical implications»; *The Astrophysical Journal* **267**, p. 603–609 (1983). 91, 92
- [321] T. Preibisch, M. J. McCaughrean, N. Grosso, E. D. Feigelson, E. Flaccomio, K. Getman, L. A. Hillenbrand, G. Meeus, G. Micela, S. Sciortino, & B. Stelzer; «X-Ray Emission from Young Brown Dwarfs in the Orion Nebula Cluster»; *The Astrophysical Journal Supplement Series* **160**, p. 582–593 (2005). 105
- [322] T. Putaud, X. Michaut, M. Bertin, R. Dupuy, G. Féraud, P. Jeseck, L. Phillipe, J.-H. Fillion, & D. C. Lis; «Ortho-to-para ratio of water in molecular clouds : development of enrichment techniques to investigate the role of cold grains.»; (2016); the Hydride Toolbox, Paris, France. 49
- [323] T. Putaud, X. Michaut, F. Le Petit, E. Roueff, & D. C. Lis; «The water line emission and ortho-to-para ratio in the Orion Bar photon-dominated region»; arXiv e-prints p. arXiv :1908.00268 (2019)<https://arxiv.org/pdf/1908.00268.pdf>. 61, 71, 73
- [324] K. Qiu, Z. Xie, & Q. Zhang; «Detection of Dust Condensations in the Orion Bar Photon-dominated Region»; *The Astrophysical Journal* **855**, 48 (2018). 54
- [325] M. Quack; «Detailed symmetry selection rules for reactive collisions»; *Molecular Physics* **34**, p. 477–504 (1977). 40
- [326] B. S. Ray; «Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels»; *Zeitschrift für Physik* **78**, p. 74–91 (1932). ISSN 0044-3328. 9

- [327] R. L. Redington & D. E. Milligan; «Infrared Spectroscopic Evidence for the Rotation of the Water Molecule in Solid Argon»; *The Journal of Chemical Physics* **37**, p. 2162–2166 (1962). 112, 127, 132, 134, 156
- [328] R. L. Redington & D. E. Milligan; «Molecular Rotation and Ortho—Para Nuclear Spin Conversion of Water Suspended in Solid Ar, Kr, and Xe»; *The Journal of Chemical Physics* **39**, p. 1276–1284 (1963). 41, 127, 131, 132, 156, 183
- [329] D. W. Robinson; «Spectra of Matrix-Isolated Water in the “Pure Rotation” Region»; *The Journal of Chemical Physics* **39**, p. 3430–3432 (1963). 112, 134, 140, 141, 150
- [330] S. D. Rodgers & S. B. Charnley; «A model of the chemistry in cometary comae : deuterated molecules»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **330**, p. 660–674 (2002). 50
- [331] A. Rodriguez-Franco, J. Martin-Pintado, & A. Fuente; «CN emission in Orion. The high density interface between the H II region and the molecular cloud»; *Astronomy & Astrophysics* **329**, p. 1097–1110 (1998). 54
- [332] P. R. Roelfsema, F. P. Helmich, D. Teyssier, V. Ossenkopf, P. Morris, M. Olberg, R. Shipman, C. Risacher, M. Akyilmaz, R. Assendorp, et col.; «In-orbit performance of Herschel-HIFI»; *Astronomy & Astrophysics* **537**, A17 (2012). 57, 58, 59, 60, 61, 80
- [333] M. Röllig, N. P. Abel, T. Bell, F. Bensch, J. Black, G. J. Ferland, B. Jonkheid, I. Kamp, M. J. Kaufman, J. Le Bourlot, et col.; «A photon dominated region code comparison study»; *Astronomy & Astrophysics* **467**, p. 187–206 (2007). 73
- [334] M. Salez, Y. Delorme, I. Peron, B. Lecomte, F. Dauplay, F. Boussaha, J. Spatazza, A. Feret, J. M. Krieg, & K.-F. Schuster; «A 30% bandwidth tunerless SIS mixer of quantum-limited sensitivity for Herschel / HIFI Band 1»; dans T. G. Phillips & J. Zmuidzinas (rédacteurs), «Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineer », , *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, tome 4855p. 402–414 (2003). 57
- [335] F. Salgado, O. Berné, J. D. Adams, T. L. Herter, L. D. Keller, & A. G. G. M. Tielens; «The Orion HII Region and the Orion Bar in the Mid-infrared»; *The Astrophysical Journal* **830**, 118 (2016). 54
- [336] V. N. Salinas, M. R. Hogerheijde, E. A. Bergin, L. I. Cleeves, C. Brinch, G. A. Blake, D. C. Lis, G. J. Melnick, O. Panić, J. C. Pearson, et col.; «First detection of gas-phase ammonia in a planet-forming disk. NH₃, NH₂⁺, and H₂O in the disk around TW Hydrae»; *Astronomy & Astrophysics* **591**, A122 (2016). 48, 51, 52
- [337] R. T. Schieder, O. Siebertz, F. Schloeder, C. Gal, J. Stutzki, P. Hartogh, & V. Natale; «Wideband spectrometer for HIFI-FIRST»; dans J. B. Breckinridge & P. Jakobsen (rédacteurs), «Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineer », , *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, tome 4013p. 313–324 (2000). 57
- [338] B. Schramm, D. J. Bamford, & C. B. Moore; «Nuclear spin state conservation in photodissociation of formaldehyde»; *Chemical Physics Letters* **98**, p. 305–309 (1983). 181, 206
- [339] P. L. Scott & C. D. Jeffries; «Spin-Lattice Relaxation in Some Rare-Earth Salts at Helium Temperatures; Observation of the Phonon Bottleneck»; *Physical Review* **127**, p. 32–51 (1962). 196, 200
- [340] A. M. Shalagin & L. V. Il'ichev; «Light-induced conversion of nuclear spin modifications of molecules»; *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **70**, p. 508–513 (1999). 111, 207, 208
- [341] G. Shaw, G. J. Ferland, W. J. Henney, P. C. Stancil, N. P. Abel, E. W. Pellegrini, J. A. Baldwin, & P. A. M. van Hoof; «Rotationally Warm Molecular Hydrogen in the Orion Bar»; *The Astrophysical Journal* **701**, p. 677–685 (2009). 89
- [342] V. Shevtsov, P. Malmi, E. Ylinen, & M. Punkkinen; «Ortho-para conversion in solid hydrogen catalyzed by O₂ impurities»; *Physica B Condensed Matter* **284**, p. 385–386 (2000). 181
- [343] Y. Shinnaka, H. Kawakita, H. Kobayashi, D. C. Boice, & S. E. Martinez; «Ortho-to-para Abundance Ratio of Water Ion in Comet C/2001 Q4 (NEAT) : Implication for Ortho-to-para Abundance Ratio of Water»; *The Astrophysical Journal* **749**, 101 (2012). 51
- [344] Y. Shinnaka, H. Kawakita, E. Jehin, A. Decock, D. Hutsemékers, & J. Manfroid; «Ortho-to-para abundance ratios of NH₂ in 26 comets : implications for the real meaning of OPRs»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **462**, p. S124–S131 (2016). ISSN 0035-8711. 48, 50, 51
- [345] Shipman, R. F., Beaulieu, S. F., Teyssier, D., Morris, P., Rengel, M., McCoe, C., Edwards, K., Kester, D., Lorenzani, A., Coeur-Joly, O., et col.; «Data processing pipeline for Herschel HIFI»; *Astronomy & Astrophysics* **608**, p. A49 (2017). 57, 58, 59, 60

- [346] I. F. Silvera; «The solid molecular hydrogens in the condensed phase : Fundamentals and static properties»; *Reviews of Modern Physics* **52**, p. 393–452 (1980). 181
- [347] M. Šimečková, D. Jacquemart, L. S. Rothman, R. R. Gamache, & A. Goldman; «Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database»; *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **98**, p. 130–155 (2006). 31, 32
- [348] O. Sipilä, P. Caselli, & J. Harju; «Benchmarking spin-state chemistry in starless core models»; *Astronomy & Astrophysics* **578**, p. A55 (2015). 40, 111
- [349] R. Sliter, M. Gish, & A. F. Vilesov; «Fast Nuclear Spin Conversion in Water Clusters and Ices : A Matrix Isolation Study»; *Journal of Physical Chemistry A* **115**, p. 9682–9688 (2011). 183
- [350] V. V. Sobolev; *Moving envelopes of stars* (Harvard University Press) (1960). 104
- [351] P. Soullard & B. Tremblay; «Vibrational investigations of CO₂-H₂O, CO₂-(H₂O)₂, and (CO₂)₂-H₂O complexes isolated in solid neon»; *The Journal of Chemical Physics* **143**, p. 224 311 (2015). 119, 127
- [352] A. Sternberg & A. Dalgarno; «The Infrared Response of Molecular Hydrogen Gas to Ultraviolet Radiation : High-Density Regions»; *The Astrophysical Journal* **338**, p. 197 (1989). 52, 54, 73
- [353] A. Sternberg & A. Dalgarno; «Chemistry in Dense Photon-dominated Regions»; *The Astrophysical Journal Supplement Series* **99**, p. 565 (1995). 52
- [354] H. Stoerzer, J. Stutzki, & A. Sternberg; «CO⁺ in the Orion Bar, M17 and S140 star-forming regions.»; *Astronomy & Astrophysics* **296**, p. L9 (1995). 54, 59
- [355] J. Stutzki, G. J. Stacey, R. Genzel, A. I. Harris, D. T. Jaffe, & J. B. Lugten; «Submillimeter and Far-Infrared Line Observations of M17 SW : A Clumpy Molecular Cloud Penetrated by Ultraviolet Radiation»; *The Astrophysical Journal* **332**, p. 379 (1988). 52
- [356] T. Sugimoto, K. Yamakawa, & I. Arakawa; «Infrared spectroscopic investigation of nuclear spin conversion in solid CH₄»; *The Journal of Chemical Physics* **143**, 224305 (2015). 182
- [357] T. Sugimoto, H. Nasu, I. Arakawa, & K. Yamakawa; «Spectroscopic determination of interconversion rates among three nuclear spin isomers of methane in crystalline II»; *The Journal of Chemical Physics* **150**, 184302 (2019). 182
- [358] Z.-D. Sun, K. Takagi, & F. Matsushima; «Separation and Conversion Dynamics of Four Nuclear Spin Isomers of Ethylene»; *Science* **310**, p. 1938–1941 (2005). 181
- [359] J. A. Tauber, A. G. G. M. Tielens, M. Meixner, & P. F. Goldsmith; «Anatomy of a Photodissociation Region : High angular resolution images of molecular emission in the Orion Bar»; *The Astrophysical Journal* **422**, p. 136–152 (1994). 54, 56
- [360] J. A. Tauber, D. C. Lis, J. Keene, P. Schilke, & T. H. Buettgenbach; «Atomic carbon and CO isotope emission in the vicinity of the Orion Bar.»; *Astronomy & Astrophysics* **297**, p. 567 (1995). 54
- [361] G. Tenorio-Tagle; «The gas dynamics of H II regions. I. The champagne model.»; *Astronomy & Astrophysics* **71**, p. 59–65 (1979). 54
- [362] D. Teyssier; *Étalonnage de Herschel/HIFI : approche système et expérimentale d'un instrument scientifique spatial. Étude observationnelle de cœurs denses galactiques.*; Thèse de doctorat; Université Paris VI (2002). 59
- [363] D. Teyssier, I. Avruch, S. Beaulieu, J. Braine, A. Marston, P. Morris, M. Olberg, M. Rengel, & R. Shipman; *HIFI Handbook*; HERSCHEL-HSC-DOC-2097 (2017). 57, 58, 73
- [364] A. G. G. M. Tielens & D. Hollenbach; «Photodissociation regions. I. Basic model.»; *The Astrophysical Journal* **291**, p. 722–746 (1985). 52, 54, 73
- [365] A. G. G. M. Tielens & D. Hollenbach; «Photodissociation Regions. II. a Model for the Orion Photodissociation Region»; *The Astrophysical Journal* **291**, p. 747 (1985). 56
- [366] A. G. G. M. Tielens, M. M. Meixner, P. P. van der Werf, J. Bregman, J. A. Tauber, J. Stutzki, & D. Rank; «Anatomy of the Photodissociation Region in the Orion Bar»; *Science* **262**, p. 86–89 (1993). 52, 53, 54
- [367] V. I. Tikhonov & A. A. Volkov; «Separation of Water into Its Ortho and Para Isomers»; *Science* **296**, p. 2363–2363 (2002). ISSN 0036-8075. 182
- [368] M. Tudorie, P. Cacciani, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, C. Puzzarini, S. Maret, & C. Kahane; «Nuclear spin conversion of formaldehyde in protostar environments induced by non reactive collisions»; *Astronomy & Astrophysics* **453**, p. 755–759 (2006). 41, 107, 196, 197

- [369] M. Tudorie, M. Khelkhal, J. Cosléou, & P. Cacciani; «Surface-enhanced nuclear spin conversion in $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ »; *Surface Science* **601**, p. 1630–1634 (2007). 182, 183, 196
- [370] M. Tudorie; *Conversion de spin nucléaire à basse pression : effets de surface*; Thèse de doctorat; Université des sciences et technologies de Lille (2007). 42
- [371] P.-A. Turgeon, P. Ayotte, E. Lisitsin, Y. Meir, T. Kravchuk, & G. Alexandrowicz; «Preparation, isolation, storage, and spectroscopic characterization of water vapor enriched in the ortho- H_2O nuclear spin isomer»; *Physical Review A* **86**, p. 062 710 (2012). 29, 207
- [372] P.-A. Turgeon; *Étude de la séparation et des mécanismes de conversion des isomères de spins de l'eau*; Thèse de doctorat; Faculté des sciences, Université de Sherbrooke (2007). 21, 111, 173, 180, 183, 184, 185, 188, 189, 194, 200, 201, 207, 219
- [373] P.-A. Turgeon, J. Vermette, G. Alexandrowicz, Y. Peperstraete, L. Philippe, M. Bertin, J.-H. Fillion, X. Michaut, & P. Ayotte; «Confinement Effects on the Nuclear Spin Isomer Conversion of H_2O »; *The Journal of Physical Chemistry A* **121**, p. 1571–1576 (2017). 107, 111, 132, 173, 180, 183, 184, 185, 188, 196, 200, 201, 204
- [374] «University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST) database for Astrochemistry»; "<http://udfa.ajmarkwick.net/>". 76
- [375] F. F. S. van der Tak, J. H. Black, F. L. Schöier, D. J. Jansen, & E. F. van Dishoeck; «A computer program for fast non-LTE analysis of interstellar line spectra* - With diagnostic plots to interpret observed line intensity ratios»; *Astronomy & Astrophysics* **468**, p. 627–635 (2007). 104
- [376] F. F. S. van der Tak, V. Ossenkopf, Z. Nagy, A. Faure, M. Röllig, & E. A. Bergin; «Detection of HF emission from the Orion Bar»; *Astronomy & Astrophysics* **537**, L10 (2012). 54
- [377] F. F. S. van der Tak, Z. Nagy, V. Ossenkopf, Z. Makai, J. H. Black, A. Faure, M. Gerin, & E. A. Bergin; «Spatially extended OH^+ emission from the Orion Bar and Ridge»; *Astronomy & Astrophysics* **560**, A95 (2013). 54, 63
- [378] P. P. van der Werf, J. Stutzki, A. Sternberg, & A. Krabbe; «Structure and chemistry of the Orion bar photon-dominated region.»; *Astronomy & Astrophysics* **313**, p. 633–648 (1996). 54, 55, 56
- [379] P. P. van der Werf, W. M. Goss, & C. R. O'Dell; «Tearing the Veil : Interaction of the Orion Nebula with its Neutral Environment»; *The Astrophysical Journal* **762**, 101 (2013). 52
- [380] M. H. D. van der Wiel, F. F. S. van der Tak, V. Ossenkopf, M. Spaans, H. Roberts, G. A. Fuller, & R. Plume; «Chemical stratification in the Orion Bar : JCMT Spectral Legacy Survey observations»; *Astronomy & Astrophysics* **498**, p. 161–165 (2009). 52
- [381] E. F. van Dishoeck; «Photodissociation and Photoionization Processes»; dans T. J. Millar & D. A. Williams (rédacteurs), «Rate Coefficients in Astrochemistry», *Astrophysics and Space Science Library*, tome 146p. 49 (1988). 76
- [382] E. F. van Dishoeck, L. E. Kristensen, A. O. Benz, E. A. Bergin, P. Caselli, J. Cernicharo, F. Herpin, M. R. Hogerheijde, D. Johnstone, R. Liseau, et col. ; «Water in Star-forming Regions with the Herschel Space Observatory (WISH). I. Overview of Key Program and First Results»; *Publications of the ASP* **123**, p. 138 (2011). 47
- [383] E. F. van Dishoeck, E. Herbst, & D. A. Neufeld; «Interstellar Water Chemistry : From Laboratory to Observations»; *Chemical Reviews* **113**, p. 9043–9085 (2013). 51, 76, 89
- [384] S. L. Veber, E. G. Bagryanskaya, & P. L. Chapovsky; «On the possibility of enrichment of H_2O nuclear spin isomers by adsorption»; *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **102**, p. 76–83 (2006). 182
- [385] J. Vermette, I. Braud, P.-A. Turgeon, G. Alexandrowicz, & P. Ayotte; «Quantum State-Resolved characterisation of a Magnetically-Focused Beam of Ortho- H_2O »; - En préparation pour publication dans *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 207
- [386] J. M. P. J. Verstegen, H. Goldring, S. Kimel, & B. Katz; «Infrared Spectra of HCl in Pure and Impure Noble-Gas Matrices. Absolute Intensities»; *The Journal of Chemical Physics* **44**, p. 3216–3224 (1966). 156
- [387] S. Viti, M. P. Collings, J. W. Dever, M. R. S. McCoustra, & D. A. Williams; «Evaporation of ices near massive stars : models based on laboratory temperature programmed desorption data»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **354**, p. 1141–1145 (2004). 53
- [388] V. Wakelam, J.-C. Loison, R. Mereau, & M. Ruaud; «Binding energies : New values and impact on the efficiency of chemical desorption»; *Molecular Astrophysics* **6**, p. 22–35 (2017). 1701.06492. 85
- [389] L. Wallace, P. Bernath, W. Livingston, K. Hinkle, J. Busler, B. Guo, & K. Zhang; «Water on the sun»; *Science* **268**, p. 1155–1158 (1995). ISSN 0036-8075. 47

- [390] C. M. Walmsley, A. Natta, E. Oliva, & L. Testi; «The structure of the Orion bar»; *Astronomy & Astrophysics* **364**, p. 301–317 (2000). 54, 77, 105
- [391] S. C. Wang; «On the Asymmetrical Top in Quantum Mechanics»; *Physical Review* **34**, p. 243–252 (1929). 24
- [392] M. Wang, G. Audi, F. G. Kondev, W. Huang, S. Naimi, & X. Xu; «The AME2016 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references»; *Chinese Physics C* **41**, p. 030 003 (2017). 4
- [393] J. K. Watson; «Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian»; *Molecular Physics* **15**, p. 479–490 (1968). 7, 14, 16
- [394] J. C. Weingartner & B. T. Draine; «Photoelectric Emission from Interstellar Dust : Grain Charging and Gas Heating»; *The Astrophysical Journal Supplement Series* **134**, p. 263–281 (2001). 52
- [395] A. Weiß, C. D. Breuck, D. P. Marrone, J. D. Vieira, J. E. Aguirre, K. A. Aird, M. Aravena, M. L. N. Ashby, M. Bayliss, B. A. Benson, et col.; «ALMA redshifts of millimeter-selected galaxies from the spt survey : the redshift distribution of dusty star-forming galaxies»; *The Astrophysical Journal* **767**, p. 88 (2013). 47
- [396] Z. Wen & C. R. O'Dell; «A three-dimensional model of the Orion Nebula»; *The Astrophysical Journal* **438**, p. 784–793 (1995). 54, 77, 105
- [397] J. M. Wiesenfeld & C. B. Moore; «Vibrational relaxation of matrix-isolated HCl and DCl»; *The Journal of Chemical Physics* **70**, p. 930–946 (1979). 209
- [398] E. B. Wilson; «The Vibration-Rotation Energy Levels of Polyatomic Molecules II. Perturbations Due to Nearby Vibrational States»; *The Journal of Chemical Physics* **4**, p. 313–316 (1936). 16
- [399] E. Wilson, J. Decius, & P. Cross; *Molecular vibrations* (McGraw-Hill, New-York) (1955). 15, 21, 22
- [400] T. L. Wilson & R. Rood; «Abundances in the Interstellar Medium»; *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **32**, p. 191–226 (1994). 101, 104
- [401] T. G. Wilson, J. M. C. Rawlings, & B. M. Swinyard; «Herschel/SPIRE observations of water production rates and ortho-to-para ratios in comets»; *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **466**, p. 1954–1962 (2016). ISSN 0035-8711. 48, 50, 51
- [402] E. S. Wirström, S. B. Charnley, M. A. Cordiner, & S. N. Milam; «Isotopic Anomalies in Primitive Solar System Matter : Spin-state-dependent Fractionation of Nitrogen and Deuterium in Interstellar Clouds»; *The Astrophysical Journal Letters* **757**, L11 (2012). 50
- [403] J. Wollrab; *Rotational Spectra and Molecular Structure* (Academic Press) (1967). 9, 31, 34
- [404] Not Found.
- [405] C. E. Woodward, M. S. Kelley, D. Bockelée-Morvan, & R. D. Gehrz; «Water in Comet C/2003 K4 (LINEAR) with Spitzer»; *The Astrophysical Journal* **671**, p. 1065–1074 (2007). 51
- [406] R. Wu, E. Bron, T. Onaka, F. Le Petit, F. Galliano, D. Languignon, T. Nakamura, & Y. Okada; «Constraining physical conditions for the PDR of Trumpler 14 in the Carina Nebula»; *Astronomy & Astrophysics* **618**, p. A53 (2018). 53, 75, 77
- [407] F. Wyrowski, P. Schilke, P. Hofner, & C. M. Walmsley; «Carbon Radio Recombination Lines in the Orion Bar»; *The Astrophysical Journal* **487**, p. L171–L174 (1997). 56
- [408] A. Yabushita, T. Hama, M. Yokoyama, M. Kawasaki, S. Andersson, R. N. Dixon, M. N. R. Ashfold, & N. Watanabe; «Translational and Rotational Energy Measurements of Photodesorbed Water Molecules in their Vibrational Ground State from Amorphous Solid Water»; *The Astrophysical Journal Letters* **699**, p. L80–L83 (2009). 182
- [409] K. Yamakawa, S. Azami, & I. Arakawa; «Phonon-mediated nuclear spin relaxation in H₂O»; *European Physical Journal D* **71**, 70 (2017). 183, 196, 200, 202
- [410] R. C. Young Owl, M. M. Meixner, M. Wolfire, A. G. G. M. Tielens, & J. Tauber; «HCN and HCO⁺ Images of the Orion Bar Photodissociation Region»; *The Astrophysical Journal* **540**, p. 886–906 (2000). 54, 56
- [411] A. Zanchet, B. Godard, N. Bulut, O. Roncero, P. Halvick, & J. Cernicharo; «H₂(v = 0,1) + C⁺(²P)→H+CH⁺ State-to-state Rate Constants for Chemical Pumping Models in Astrophysical Media»; *The Astrophysical Journal* **766**, 80 (2013). 90
- [412] A. Zanchet, M. Agúndez, V. J. Herrero, A. Aguado, & O. Roncero; «Sulfur Chemistry in the Interstellar Medium : The Effect of Vibrational Excitation of H₂ in the Reaction S⁺+H₂ → SH⁺+H»; *Astronomical Journal* **146**, 125 (2013). 90

Abstract

The purpose of this work is to study the variations of the *ortho-to-para* ratio of H_2^{16}O , H_2^{17}O and H_2^{18}O in the interstellar medium and rare gas matrix.

To begin with, a study of the infrared emission lines of water in the Orion Bar was performed. The intensities of the water lines observed in this environment were analyzed using the radiative transfer model of the Meudon PDR Code. The water chemistry modifications due to the adsorption of water molecules on interstellar grains were investigated. As H_2O is mainly produced deep inside the molecular cloud, the strong water depletion induced by the adsorption on grains has to be balanced by enhancing water gas phase production in order to retrieve the observed water line intensities. By increasing the cosmic ray ionization rate and the water photodesorption yield, an agreement between the observed and predicted intensities is obtained for an *ortho-to-para* ratio of 2.8 ± 0.1 corresponding to a spin temperature at the thermal equilibrium of (36 ± 2) K.

On the other hand, the water nuclear spin conversion mechanisms were investigated in cryogenic rare gas matrix which is a model environment for nuclear spin conversion studies. The main goal is to investigate the role of water confinement on the nuclear spin conversion characteristic time by analyzing its variation between the water isotopes (H_2^{16}O , H_2^{17}O and H_2^{18}O) trapped in argon and krypton matrices. Considering a new water line assignment and rotation-translation coupling model describing the confinement of water inside rare gas crystal, the confinement strength is derived from the far infrared spectra of water trapped in rare gas matrix. As a result, water molecules are more confined in argon matrix than in krypton matrix. The rotational structure of water isotopes in argon and krypton matrices is derived showing an important perturbation of the asymmetric rotator wave functions with a mixing of several rotation and translation states. With the confined rotational structure, the variations of the nuclear spin conversion characteristic time with the temperature are retrieved by the quantum relaxation model which takes into account intramolecular magnetic interactions through spin-rotation coupling. Furthermore considering phonon processes, the nuclear spin conversion channels between nuclear spin isomer rotational states are confirmed.

Finally, a new nuclear spin isomer enrichment method was attempted. The first results have shown that the efficiency of this method is reduced due to a quick vibrational relaxation of water molecules in rare gas matrix.

Keywords : H_2O , nuclear spin isomers, *ortho-to-para* ratio (OPR), Orion Bar, photon dominated region (PDR), rare gas matrix, far- and mid-infrared spectroscopy, rotation-translation coupling (RTC), nuclear spin conversion, spin-rotation coupling, nuclear spin enrichment.

Résumé

Ce travail s'attache à l'étude de la répartition des populations des isomères de spin nucléaire de H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O dans le milieu interstellaire et en matrice de gaz rare.

Dans une première partie, une analyse des raies d'émission infrarouge de l'eau dans la Barre d'Orion a été réalisée. Les intensités des raies de l'eau mesurées dans cet environnement ont été analysées avec le modèle de transfert radiatif du code PDR de Meudon. Les effets de l'adsorption des molécules d'eau à la surface des grains interstellaires sur la chimie de l'eau dans la Barre d'Orion ont été étudiés. H_2O se formant majoritairement au cœur du nuage moléculaire, sa forte déplétion par adsorption sur les grains nécessite une production de l'eau en phase gazeuse élevée pour reproduire les observations. Un rapport *ortho-para* de 2.8 ± 0.1 correspondant à une température de spin de (36 ± 2) K, en accord avec la température cinétique du milieu, s'est révélé correspondre aux observations après maximisation de la production de l'eau, notamment par augmentation des taux d'ionisation par les rayons cosmiques et de photodésorption de l'eau.

La deuxième partie s'inscrit dans la continuité des études réalisées au LERMA pour comprendre les mécanismes de conversion de spin nucléaire en matrice cryogénique de gaz rare, environnement modèle pour l'étude de la conversion de spin nucléaire de l'eau. Le but est d'étudier l'influence du confinement sur les temps de conversion en se basant sur les variations de la dynamique de conversion observées entre les trois isotopes de l'eau (H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O) en matrice d'argon et de krypton. La force du confinement est évaluée à partir des spectres de l'eau en matrice de gaz rare dans l'infrarouge lointain pour lesquels nous avons revisité l'attribution des transitions de l'eau. L'analyse des spectres est basée sur le modèle de couplage rotation-translation, pour lequel le confinement de la molécule dans la cage formée par les atomes de gaz rare est pris en compte. Ce modèle révèle ainsi que le confinement des molécules est plus important en matrices d'argon qu'en matrice de krypton. La structure rotationnelle des isotopes de l'eau en matrices d'argon et de krypton est établie et une perturbation des fonctions d'onde du rotateur asymétrique est observée avec des mélanges d'états de rotation et de translation. Les variations des temps de conversion de spin nucléaire mesurés en fonction de la température peuvent être reproduites par le modèle de relaxation quantique, via des couplages magnétiques intramoléculaire de type spin-rotation, en prenant en compte la structure rotationnelle confinée. La modélisation des temps de conversion par des processus phononiques a confirmé les canaux de conversion spin-rotation entre les états rotationnels des deux isomères de spin nucléaire de l'eau.

Enfin, les premiers tests de faisabilité d'un enrichissement en un isomère de spin nucléaire par pompage optique infrarouge ont montré que l'efficacité de cette technique était limitée par une relaxation vibrationnelle rapide en matrice de gaz rare.

Mots clés : H_2O , isomères de spin nucléaire, rapport *ortho-para* (OPR), Barre d'Orion, région dominée par les photons (PDR), matrice de gaz rare, spectroscopie MIR & FIR, couplage rotation-translation, conversion de spin nucléaire, couplage spin-rotation, enrichissement en isomère de spin nucléaire.