



HAL
open science

Spectroscopie infrarouge lointain et moyen à haute résolution par transformée de Fourier de molécules complexes d'intérêt atmosphérique: ClNO, ClCO et ClONO

Anusanth Anantharajah

► **To cite this version:**

Anusanth Anantharajah. Spectroscopie infrarouge lointain et moyen à haute résolution par transformée de Fourier de molécules complexes d'intérêt atmosphérique: ClNO, ClCO et ClONO. Autre. Université Paris Cité, 2020. Français. NNT : 2020UNIP7084. tel-03227435

HAL Id: tel-03227435

<https://theses.hal.science/tel-03227435>

Submitted on 17 May 2021

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 de Paris

École doctorale 129 – Sciences de l'Environnement d'Île-de-France

Spécialité : Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement

**Spectroscopie infrarouge lointain et moyen à haute résolution
par transformée de Fourier de molécules complexes
d'intérêt atmosphérique : ClNO₂, Cl₂CO et ClONO₂**

Présentée par

Anusanth ANANTHARAJAH

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Paris

Thèse dirigée par M. Fridolin KWABIA TCHANA
au **L**aboratoire **I**nteruniversitaire des **S**ystèmes **A**tmosphériques

Soutenue publiquement le 10 décembre 2020 devant le jury composé de :

Mme Souad AMMAR	Professeur Université de Paris	Présidente du jury
Mme Amanda ROSS	Directrice de Recherche Centre National de la Recherche Scientifique	Rapportrice
M. Vincent BOUDON	Directeur de Recherche Centre National de la Recherche Scientifique	Rapporteur
Mme Maud ROTGER-LANGUEREAU	Professeur Université de Reims Champagne-Ardenne	Examinatrice
M. Johannes ORPHAL	Professeur Karlsruhe Institute of Technology	Examinateur
M. Fridolin KWABIA TCHANA	Maître de Conférences HDR Université de Paris	Directeur de thèse
M. Jean-Marie FLAUD	Directeur de Recherche Émérite Centre National de la Recherche Scientifique	Invité

« *La connaissance s'acquiert par l'expérience,
tout le reste n'est que de l'information* »

Albert Einstein

Remerciements

Faire une thèse, ce n'est pas seulement effectuer des travaux en trois ans (voire plus) où il faut aimer lire, écrire et rechercher l'étincelle de la découverte. C'est aussi vivre une aventure exceptionnelle dans laquelle nous croisons, sur nos chemins, des compagnons de route qui nous tendent la main et aident à franchir les obstacles rencontrés. Les travaux présentés dans ce mémoire n'auraient pas été possible sans le soutien de personnes passionnées dans leurs projets et leurs spécialités, dont la générosité, la bonne humeur et l'esprit de collaboration m'ont permis de mener à bien mes activités de recherche. Je tiens à saisir cette occasion pour leur adresser mes plus sincères remerciements. Je vais m'efforcer d'en oublier le moins possible et je m'excuse par avance auprès des personnes écartées de cette liste qui ne saurait être, de toute façon, exhaustive.

Je souhaite tout d'abord remercier l'École Doctorale 129 (Sciences de l'Environnement d'Île-de-France) et l'Université de Paris pour le financement qui m'a été alloué et leur accompagnement durant mes années de recherche, surtout important en troisième année en vue de la pandémie liée au coronavirus. Sans les services de ces institutions, cette thèse n'aurait pas vu le jour et son bon déroulement n'aurait pas été possible.

Les travaux de recherche ont été effectués au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), dirigé par Monsieur Patrice COLL. Je le remercie vivement de m'avoir accueilli au sein de l'unité et donné l'opportunité de siéger au conseil de laboratoire en tant que représentant du collège des « Doctorants et autres CDD ».

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Fridolin KWABIA TCHANA, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée et les excellentes conditions de travail dont j'ai pu bénéficier. En supervisant mon travail sous un œil bienveillant, il a été un mentor exceptionnel qui m'a appris à grandir dans le monde de la recherche et m'a fait apprécier le travail par le biais de discussions très enrichissantes. Grâce à son expertise sur le plan théorique et expérimental, ses conseils et ses critiques toujours sincères, j'ai pu développer mes connaissances en spectroscopie moléculaire à haute résolution et progresser en toute sérénité. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour sa générosité, ses qualités humaines, son soutien et les encouragements qu'il m'a apportés durant ces trois années, comme lors des présentations effectuées dans le cadre des conférences. Je le remercie également pour m'avoir donné l'opportunité d'exercer, en dehors de ma thèse, des activités d'enseignement à l'UFR de Chimie de l'Université de Paris qui m'ont permis de développer mes compétences en communication. En écrivant ces remerciements, je commence à peine à me rendre compte de la chance que j'ai eue d'effectuer ma thèse sous sa direction.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Laurent MANCERON, chercheur associé au synchrotron SOLEIL qui, malgré son emploi du temps très chargé, a toujours répondu présent pour effectuer les travaux concernant les molécules étudiées dans le cadre de cette thèse. Je le remercie pour sa grande contribution dans les travaux, où il m'a notamment aidé à obtenir, pour la première fois, des résultats novateurs et très satisfaisants pour les trois molécules. Ces travaux comprennent les synthèses chimiques très complexes de ClNO_2 et ClONO_2 qui demandent beaucoup de temps et de patience, ainsi que l'enregistrement des spectres de ces deux molécules avec le rayonnement synchrotron de la ligne AILES à SOLEIL. En travaillant à ses côtés, j'ai pu développer mes compétences en synthèse inorganique et en instrumentation grâce aux connaissances qu'il m'a transmises avec une générosité exceptionnelle, et aux nombreuses discussions que nous avons eues durant les manip. J'aimerais lui souligner toute ma reconnaissance pour son expertise, son soutien, ses critiques sincères ainsi que ses conseils pertinents, et le remercie d'avoir suivi mes travaux de très près en siégeant parmi les membres du comité de thèse. J'en profite également pour remercier Madame Pascale ROY et toute l'équipe de la ligne AILES pour m'avoir permis d'effectuer des expériences avec le rayonnement synchrotron de SOLEIL dans le domaine infrarouge lointain. En effet, ClNO_2 et ClONO_2 sont des molécules lourdes et comportent de nombreuses vibrations de basse énergie situées dans l'infrarouge lointain. Leurs observations à haute résolution nécessitaient le rayonnement synchrotron et l'interféromètre à très haute résolution de la ligne AILES. De plus, ces molécules nécessitent l'utilisation d'une cellule en verre et téflon qui a été partiellement financée par la ligne AILES. Sans cet ensemble instrumental de pointe, nous n'aurions jamais pu observer l'ensemble des spectres dans l'infrarouge lointain pour les molécules ClNO_2 et ClONO_2 . Aussi, je tiens à remercier Monsieur Denis DOIZI qui a participé également partiellement au financement de ladite cellule dans le cadre de ces collaborations avec la ligne AILES.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Antoine JOLLY pour le suivi de l'avancement de mes travaux de recherche, en tant que membre de mon comité de thèse, et pour les conseils qu'il a apportés durant les réunions. De plus, je le remercie pour les discussions enrichissantes qui ont permis de clarifier certains points sur les études quantitatives de Cl_2CO .

Les travaux effectués dans cette thèse ont été le fruit d'une collaboration entre le LISA, la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, et des instituts et organismes internationaux, notamment l'Institut de technologie de Karlsruhe (*Karlsruher Institut für Technologie*, KIT) et le Centre allemand pour l'aéronautique et l'astronautique (*Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt*, DLR). À cet effet, j'aimerais remercier les chercheurs issus de ces organismes internationaux qui ont collaboré. En premier lieu, Monsieur Johannes ORPHAL (du KIT) pour avoir suivi avec beaucoup d'intérêt mes travaux, notamment ceux concernant ClNO_2 et ClONO_2 (qui étaient auparavant les molécules étudiées dans sa thèse), et pour ses précieux conseils, dont ceux sur les synthèses chimiques et les analyses à haute résolution.

En second lieu, Messieurs Georg Wagner et Manfred Birk (du DLR) pour nous avoir fourni leurs échantillons restants de ClNO_2 et ClONO_2 , et permis d'enregistrer des spectres pendant une brève période.

Je souhaite remercier très sincèrement tous les membres de mon jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail et pour avoir fait naître des discussions scientifiques très intéressantes. Je suis très reconnaissant envers Madame Amanda ROSS et Monsieur Vincent BOUDON d'avoir accepté de rapporter ce travail en fournissant des commentaires constructifs à l'amélioration du manuscrit, envers Madame Maud ROTGER-LANGUEREAU, Monsieur Johannes ORPHAL, et la présidente du jury Madame Souad AMMAR d'avoir bien voulu juger ce travail en tant qu'examinateur, ainsi qu'envers Monsieur Jean-Marie FLAUD de m'avoir fait l'honneur d'accepter mon invitation.

Mes trois années de recherche se sont déroulées au sein de l'équipe SpecAt (Spectroscopie & Atmosphères) du LISA où j'ai eu la chance de côtoyer des personnes exceptionnelles. À cet effet, je souhaite remercier l'ensemble des membres permanents, notamment Madame Pascale CHELIN, la chef de groupe, pour sa bonne humeur quotidienne, son soutien, ses encouragements et l'intérêt qu'elle a porté sur mes travaux, notamment lorsqu'il s'agissait de synthétiser les molécules ou de manipuler des produits dangereux. Merci également à Monsieur Xavier LANDSHEERE, l'ingénieur qui m'a beaucoup aidé durant les expériences avec le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), et qui m'a formé sur l'utilisation de l'instrument et du réservoir d'azote liquide grâce aux nombreuses discussions passionnantes et sa générosité. J'aimerais adresser mes remerciements à Monsieur Jean-Marie FLAUD, chercheur avec qui j'ai eu l'honneur de collaborer pour l'analyse à haute résolution des spectres infrarouges de ClNO_2 et ClONO_2 . J'en profite pour remercier Madame Isabelle KLEINER et Monsieur Martin SCHWELL pour les discussions scientifiques sur mes travaux (et pas que...) partagées dans la bonne humeur, leur soutien, ainsi que pour m'avoir donné l'opportunité de siéger dans le comité d'organisation local d'un colloque national et de présenter mon activité de recherche, notamment celle liée à la chimie des molécules, à un élève de lycée.

J'ai bien entendu une pensée toute particulière à mes collègues avec qui j'ai partagé durant mes trois années des moments à la fois très agréables et enrichissants au quotidien. Ma thèse aurait certainement été différente si je ne les avais pas rencontrés. C'est donc avec émotion que je remercie mes amis doctorants, docteurs, stagiaires et autres, qui sont passés dans cette tribu qui continue à grandir : Nourhene MAAROUFI, Yosra ATTAFI (qui ont bénéficié comme moi du même mentor), Ernestine MBABI, Jessica CHANE-TENG, Yohann CHAILLEUX, Maike ANDRESEN, Rebecca KUTZNER (pour la correction de mes erreurs de syntaxe en anglais et ses conseils notamment en terme de bien-être), Henda GUERMAZI, Farouk LEMMOUCHI, Safa KHEMISSI, Sachiko OKAMOTO, et Wilfried TCHANA BETNGA, pour les discussions que nous avons eues tant dans le plan scientifique qu'humain. Mention toute spéciale à Thúy NGUYEN grâce à qui j'ai pu bénéficier

d'un cours gratuit m'ayant permis de développer mes compétences linguistiques à la fois en anglais et en vietnamien dans la bonne humeur (je ne m'attendais pas à ce que le premier mot vietnamien qu'elle m'ait enseigné soit « *điên* » ou « *đồ điên* » (\simeq fou) et qu'elle me le dirait plus fréquemment ; *for me, Thúy is not xinh but she is the queen of điên*), et grâce à qui j'ai bénéficié d'un compilateur Fortran, nécessaire pour mes analyses spectrales. Je remercie toutes et tous pour leur sympathie, leur soutien moral et leurs encouragements, et ce fut un vrai plaisir de vous côtoyer. J'ai évidemment une petite pensée au chercheur défunt Monsieur Wolfgang STAHL pour sa bonne humeur et son enthousiasme. Sa disparition tragique a profondément marqué notre équipe et toute la communauté de spectroscopie moléculaire.

Je voudrais remercier la cellule informatique du LISA, particulièrement Monsieur Ahmed ELCH-EB et son apprenti Erwan FONTANO, pour avoir résolu durant ma thèse un bon nombre de problèmes qui persistaient dans mon ordinateur de bureau. J'en profite également pour adresser mes remerciements à l'ensemble de l'équipe administrative du LISA (Madame Isabelle ROSETZKY, Madame Fazia RADI, Madame Geneviève TUAL, etc.) pour leur disponibilité et leur aide dans toutes les démarches administratives en lien avec mes activités de recherche. Je souhaite remercier toutes les personnes, issues d'autres groupes et travaillant sur d'autres projets, que j'ai pu côtoyer au LISA durant ma thèse.

Bien que je possède un bureau à la Maison des Sciences de l'Environnement où siège toute l'équipe SpecAt du LISA, j'effectue également mes activités de recherche à l'Université de Paris lors des périodes d'enseignement à l'UFR de Chimie. À ce titre, j'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé avec de nombreux conseils pour mieux gérer et assurer les enseignements durant ma thèse et ma période d'ATER, notamment et entre autres mon directeur de thèse, Monsieur Christophe BOISSARD, Monsieur François MAVRÉ, Monsieur Mahamadou SEYDOU, Monsieur Angie ATTOUCHE, Monsieur Frédéric LAFFOLET et Madame Thanh HA DUONG. Ces enseignements m'ont permis de travailler avec des chercheurs et des doctorants des différents laboratoires de l'Université de Paris, ainsi qu'avec le service enseignements des TPs de Chimie qui a toujours été efficace et disponible lors des activités expérimentales. Par ailleurs, ils m'ont permis de travailler avec d'autres chercheurs du LISA tels que Monsieur Vincent MICHOD, Madame Aline GRATIEN, Monsieur Benoit LAURENT, ou encore Madame Karine DESBOEUFS que je remercie tout particulièrement pour son soutien, ses mots d'encouragements et pour avoir toujours eu une pensée pour moi durant ma thèse et surtout dans une période coïncidant la fin de ma thèse et le début de mon ATER. Je la remercie également de m'avoir donné l'opportunité de présenter mes activités de recherche, ainsi que le spectromètre IRTF, à des élèves de lycée et étudiants en Licence.

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans témoigner toute mon affection à ma famille, mon entourage et mes amis. Par ces quelques lignes, je voudrais exprimer du fond du cœur toute ma reconnaissance envers mes parents pour leur soutien et pour avoir toujours cru en moi et en l'importance de mon travail. Ils seront toujours là pour moi et sans eux, je n'en serai pas là aujourd'hui.

அப்பா, அம்மா, உங்கள் அன்புக்கு நான் அடிமை. J'ai une pensée particulière à ma sœur, mon frère, ainsi qu'à tout le reste de ma famille, qui m'ont encouragé sans défaillance durant ces trois années de thèse et qui m'ont souvent aidé à me distraire en dehors de mon travail. Ces lignes pour ne pas oublier de mentionner mes amis, d'enfance et d'adoption, qui ont su me faire prendre le recul nécessaire et qui m'ont épaulé et motivé lorsque j'en avais besoin. C'est à vous tous que je dédie cette thèse !

Ce travail de thèse a été soutenu par le programme national **LEFE** (Les **E**nveloppes **F**luides et l'**E**nvironnement) dans le cadre du projet MEANSPECFORUM (MEsure et ANalyse des bandes de ClONO₂ et ClNO₂ dans la région SPECtrale de 100 à 700 cm⁻¹ en soutien à la mission spatiale FORUM).



lefe

Table des matières

Introduction générale -----	27
Contexte scientifique -----	27
Présentation du manuscrit -----	30
1. Rappels théoriques et applications aux molécules étudiées -----	33
1.1. Hamiltonien de vibration-rotation -----	33
1.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer -----	34
1.1.2. Séparation de la translation et angles d'Euler-----	35
1.2. Hamiltonien d'une molécule polyatomique semi-rigide-----	36
1.3. Niveaux d'énergie de vibration-rotation d'un rotateur asymétrique -----	41
1.4. Applications aux molécules étudiées-----	51
1.5. Mécanismes d'élargissement spectral et profils spectraux -----	69
1.6. Intensités des raies rovibrationnelles -----	78
1.7. Conclusions -----	80
Références du chapitre -----	80
2. Synthèses chimiques des molécules instables : ClONO₂ et ClNO₂ -----	85
2.1. Synthèse chimique de ClONO ₂ -----	86
2.1.1. Synthèse de HNO ₃ -----	87
2.1.2. Synthèse de N ₂ O ₅ -----	90
2.1.3. Synthèse de Cl ₂ O-----	93
2.1.4. Synthèse de ClONO ₂ -----	96
2.2. Synthèse chimique de ClNO ₂ -----	98
2.3. Conclusions -----	101
Références du chapitre -----	101

3. Dispositifs expérimentaux et outils informatiques	103
3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	103
3.1.1. L'interférométrie de Michelson	103
3.1.2. Génération d'un interférogramme	104
3.1.3. Généralités théoriques et aspects pratiques	107
3.1.4. Avantages de la spectroscopie à transformée de Fourier	116
3.1.5. Le spectromètre à haute résolution Bruker IFS125HR	117
3.2. De la génération du faisceau IR à l'enregistrement d'un spectre	119
3.2.1. Sources IR utilisées	119
3.2.2. Séparatrices pour le rayonnement IR	127
3.2.3. Cellules d'absorption contenant une pression du gaz à étudier	128
3.2.4. Détection du faisceau IR	133
3.3. Calibration des spectres	139
3.4. Programmes informatiques utilisés pour l'analyse des spectres	140
3.4.1. Introduction	140
3.4.2. Méthode de moindres carrés non linéaire	141
3.4.3. Programmes utilisés pour l'analyse du spectre de la bande ν_3 de ClNO_2	143
3.5. Conclusions	146
Références du chapitre	146
4. Spectroscopie infrarouge à haute résolution du chlorure de nitryle (ClNO_2)	149
4.1. ClNO_2 dans l'atmosphère terrestre	149
4.2. Bandes actives en infrarouge	153
4.3. Travaux antérieurs	153
4.4. Partie expérimentale	159
4.5. Analyse rotationnelle de la région à 790 cm^{-1}	163
4.6. Analyse rotationnelle de la bande ν_3 dans la région de 370 cm^{-1}	171
4.7. Conclusions	182
Références du chapitre	183

5. Spectroscopie quantitative du phosgène (Cl_2CO) dans l'infrarouge moyen-----	189
5.1. Intérêt pour l'atmosphère terrestre-----	189
5.2. Bandes actives en infrarouge-----	193
5.3. Travaux antérieurs-----	195
5.3.1. Études qualitatives-----	195
5.3.2. Aspect quantitatif-----	197
5.4. Démarche expérimentale-----	199
5.4.1. Production chimique de Cl_2CO -----	199
5.4.2. Enregistrement des spectres IR-----	200
5.5. Intensités de bande de Cl_2CO pour les applications atmosphériques-----	203
5.5.1. Détermination des intensités de bande et analyse des incertitudes-----	203
5.5.2. Comparaisons avec les intensités de bande à température ambiante-----	206
5.5.3. Influence de la température sur les absorptions et les intensités de bande-----	207
5.6. Conclusions-----	210
Références du chapitre-----	211
6. Spectres du nitrate de chlore (ClONO_2) dans l'infrarouge lointain et première modélisation de la région de la torsion-----	215
6.1. ClONO_2 dans l'atmosphère terrestre-----	215
6.2. Bandes actives en infrarouge-----	221
6.3. Travaux antérieurs-----	222
6.3.1. Aspect qualitatif : détermination des constantes rotationnelles de l'état fondamental et de quelques états excités-----	222
6.3.2. Aspect quantitatif : mesures des sections efficaces d'absorption en soutien aux applications atmosphériques-----	226
6.4. Partie expérimentale-----	231
6.5. Analyse préliminaire de la région de la torsion-----	234
6.6. Conclusions-----	238
Références du chapitre-----	239

Conclusions et perspectives -----	249
Conclusions générales-----	249
Perspectives-----	252
Références -----	252
Annexe -----	255
1. Publications dans des revues avec comité de lecture -----	255
2. Communications dans des conférences nationales et internationales-----	255
2.1. Communications orales -----	255
2.2. Communications par affiches-----	256

Liste des tableaux

Tableau 1.1 – Association des axes x, y, z du repère mobile aux axes propres a, b, c du tenseur d'inertie de la configuration de référence.....	42
Tableau 1.2 – Table de caractères du groupe C_{2v} dont les propriétés de symétrie sont appliquées pour ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ du phosgène.	53
Tableau 1.3 – Table de caractères du groupe C_s dont les propriétés de symétrie sont appliquées pour ClONO_2 et l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ du phosgène.....	53
Tableau 1.4 – Table de caractères du groupe de symétrie $V(x,y,z)$ ou D_2	59
Tableau 1.5 – Symétries des fonctions $ J, K, \pm\rangle$ de la base symétrisée de Wang dans le groupe $V(x,y,z)$	60
Tableau 1.6 – Symétries des niveaux rotationnels $ J, K_a, K_c\rangle$ par rapport au groupe $V(a,b,c)$ dans la représentation I^r	61
Tableau 1.7 – Correspondance entre les éléments de symétrie des groupes C_{2v} , $V(x,y,z)$, $V(a,b,c)$ et le groupe de permutation-inversion (PI).	62
Tableau 1.8 – Correspondance entre les éléments de symétrie des groupes C_s , $V(x,y,z)$, $V(a,b,c)$ et le groupe PI.	62
Tableau 1.9 – Symétries des fonctions $ J, K, \pm\rangle$ de la base symétrisée de Wang pour ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$, ainsi que pour ClONO_2 et l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$	63
Tableau 1.10 – Symétries des niveaux rotationnels $ J, K_a, K_c\rangle$ pour ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ par rapport au groupe C_{2v}	63
Tableau 1.11 – Symétries des niveaux rotationnels $ J, K_a, K_c\rangle$ pour ClONO_2 et l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ par rapport au groupe C_s	63
Tableau 1.12 – Symétrie des états de vibration-rotation $ v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, J, K_a, K_c\rangle$ pour ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ par rapport au groupe C_{2v} . Les niveaux avec un poids statistique non nul sont indiqués avec un astérisque (*).	64
Tableau 1.13 – Symétrie des états de vibration-rotation $ v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7, v_8, v_9, J, K_c\rangle$ pour ClONO_2 par rapport au groupe C_s	65
Tableau 1.14 – Symétrie des états de vibration-rotation $ v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, J, K_c\rangle$ pour l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ par rapport au groupe C_s	65
Tableau 1.15 – Règles de sélection des transitions dipolaires électriques pour une molécule de type toupie asymétrique.	67

Tableau 3.1 –	Combinaisons typiques sources + séparatrices + détecteurs utilisées en fonction de la gamme spectrale.....	119
Tableau 4.1 –	Vibrations fondamentales de ClNO ₂	153
Tableau 4.2 –	Évolution des attributions des vibrations fondamentales de ClNO ₂	155
Tableau 4.3 –	Bandes chaudes apparaissant dans la région vers 793 cm ⁻¹ de ClNO ₂	157
Tableau 4.4 –	Matrice de l'Hamiltonien prenant en compte les différentes interactions perturbant l'état $v_2 = 1$ de ³⁵ ClNO ₂	165
Tableau 4.5 –	Gammes des nombres quantiques observés pour les niveaux d'énergie rotationnelle et analyse statistique des résultats des calculs des niveaux d'énergie pour les états $v_2 = 1$, $v_6 = 2$ et $v_3 = 2$ de ³⁵ ClNO ₂ , ainsi que pour l'état $v_2 = 1$ de ³⁷ ClNO ₂	166
Tableau 4.6 –	Constantes spectroscopiques et d'interaction de Fermi et de Coriolis (en cm ⁻¹) des états $v_2 = 1$, $v_3 = v_6 = 1$, $v_6 = 2$ et $v_3 = 2$ de ³⁵ ClNO ₂	167
Tableau 4.7 –	Constantes spectroscopiques et d'interaction de Fermi et de Coriolis (en cm ⁻¹) des états $v_2 = 1$ et $v_3 = v_6 = 1$ de ³⁷ ClNO ₂	168
Tableau 4.8 –	Centre de bande et constantes spectroscopiques (en cm ⁻¹) de l'état fondamental et de l'état $v_3 = 1$ de ³⁵ ClNO ₂	174
Tableau 4.9 –	Centre de bande et constantes spectroscopiques (en cm ⁻¹) de l'état fondamental et de l'état $v_3 = 1$ de ³⁷ ClNO ₂	175
Tableau 5.1 –	Vibrations fondamentales dans le cas de l'isotopomère ³⁵ Cl ₂ CO.....	194
Tableau 5.2 –	Vibrations fondamentales dans le cas de l'isotopomère ³⁵ Cl ³⁷ ClCO.....	194
Tableau 5.3 –	Conditions expérimentales utilisées pour les spectres de Cl ₂ CO élargis par N ₂ à différentes températures. P _t correspond à la pression totale incluant la pression de l'impureté CO ₂	201
Tableau 5.4 –	Intensités intégrées des bandes observées ($\times 10^{-18}$ cm ⁻¹ /(molecule.cm ⁻²)) de Cl ₂ CO à température ambiante et à basses températures. Les intensités de bande à température ambiante publiées dans les travaux antérieurs sont données à titre de comparaison.	204
Tableau 6.1 –	Vibrations infrarouges de ClONO ₂	221

Liste des figures

- Figure 1.1 – Diagramme de corrélation liant les niveaux d'énergie rotationnels d'une toupie symétrique « prolate » avec ($A = 2, B = C = 1$) et d'une toupie « oblate » ($A = B = 2, C = 1$). Entre ces deux cas, est présenté le cas d'une toupie asymétrique avec ($A = 2, B = 1.5, C = 1$). 45
- Figure 1.2 – Structures chimiques de ClNO_2 et ClONO_2 représentées avec les axes du repère mobile selon la représentation I^r 51
- Figure 1.3 – Structures chimiques des isotopomères de Cl_2CO ($^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ à gauche, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ à droite) représentées avec les axes du repère mobile selon la représentation I^r 51
- Figure 1.4 – Modes de vibration de ClNO_2 55
- Figure 1.5 – Modes de vibration des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ du phosgène. 56
- Figure 1.6 – Modes de vibration de l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ du phosgène. 56
- Figure 1.7 – Modes de vibration de ClONO_2 57
- Figure 1.8 – Schéma de principe du transfert radiatif..... 69
- Figure 1.9 – Évolution de l'intensité lumineuse $I(\sigma)$ et du coefficient d'absorption $\varepsilon(\sigma)$ correspondant à quatre pressions mesurées pour une raie isolée. 70
- Figure 1.10 – Modification des niveaux d'énergie de la molécule active. 75
- Figure 1.11 – Formes spectrales pour le profil Doppler et le profil Doppler modifié par l'effet de rétrécissement Dicke. 77
-
- Figure 2.1 – Rampe en verre Pyrex pour la synthèse de molécules instables. Le dispositif de pompage est connecté à la rampe grâce à un tombac représenté sur la photo à gauche. 85
- Figure 2.2 – Photo et schéma respectifs du montage expérimental pour la synthèse de HNO_3 . La durée maximale de cette synthèse est de 4h30 et comprend 30 minutes à 1 heure de mise en place du montage et pompage de la rampe et du ballon contenant KNO_3 , **(1)** 15 minutes de goutte à goutte de H_2SO_4 et 2 à 3 heures de chauffage lent jusqu'à absence de bulles dans le ballon, **(2)** ainsi que 30 minutes pour la récolte du produit et la purge de la rampe avec N_2 88
- Figure 2.3 – Évolution de la réaction après tout l'acide versé. 89
- Figure 2.4 – Courbe de pression de vapeur de HNO_3 et tube contenant l'acide pur. 90

Figure 2.5 – Schéma du montage expérimental pour la synthèse de N_2O_5 . La durée maximale de cette synthèse est de près de 7 heures et comprend (1) 45 minutes pour la migration de HNO_3 jusqu'au ballon refroidi à l'azote liquide et sa condensation sur la poudre de P_2O_5 contenue dans le ballon et la mise en place du bain perfluorée, (2) 4 à 5 heures pour le chauffage du ballon à $35^\circ C$ avec des cycles de pompage de NO_2 jusqu'à arrêt de production dans la rampe, et purification de l'échantillon avec des pièges à -40 et $-60^\circ C$, ainsi que 1 heure pour la récolte du produit à $-196^\circ C$, pompage de NO_2 dans cet échantillon, et purge de la rampe avec N_2	91
Figure 2.6 – Photo du montage expérimental pour la synthèse de N_2O_5	92
Figure 2.7 – Excès de NO_2 dans le ballon.....	92
Figure 2.8 – Courbe de pression de vapeur de N_2O_5 et sa récolte dans un tube en verre.....	93
Figure 2.9 – Photo et schéma du montage expérimental pour la synthèse de Cl_2O . La durée maximale de cette synthèse est de près de 3 heures et comprend (1) 1h30 de préparation du ballon de HgO refroidi à $-196^\circ C$ dans lequel sont ensuite introduits à plusieurs reprises près de 500 mbar de Cl_2 avec une surveillance constante de la pression dans la rampe, ainsi que (2) 30 minutes à 1 heure de purification à $-110^\circ C$ et de collection de l'échantillon à $-50^\circ C$ durant le pompage.....	94
Figure 2.10 – Échantillon de Cl_2O refroidi dans un bain à $-90^\circ C$	95
Figure 2.11 – Courbe de pression de vapeur de Cl_2O [7,8] et sa production dans un tube en verre. ...	96
Figure 2.12 – Montage expérimental pour la synthèse de $ClONO_2$. La durée maximale de cette synthèse est d'environ 23 heures et comprend des étapes réalisées à la fin de la synthèse de Cl_2O dont (1) la mise en place et le pompage sur le tube contenant Cl_2O refroidi à l'azote liquide (10 minutes) et (2) la mise en place et le pompage sur le tube contenant N_2O_5 refroidi également à l'azote liquide (10 minutes). L'étape (1) compte aussi pour le retrait du bain et le chauffage de Cl_2O pour la condensation sur N_2O_5 refroidi à $-196^\circ C$ (20 minutes). L'étape (2) comporte la mise en place d'un bain à $-87^\circ C$ pour le tube isolé de N_2O_5 et un réchauffement progressif qui dure 20 heures au maximum. L'étape (3) est dédiée à la purification de $ClONO_2$ par distillation à $-38^\circ C$ puis à $-80^\circ C$, ainsi qu'à la récolte de l'échantillon (1 à 2 heures).	97
Figure 2.13 – Courbe de pression de vapeur de $ClONO_2$ [1] et échantillon conservé dans un tube en verre.	98
Figure 2.14 – Photo et schéma respectifs du montage expérimental pour la synthèse de $ClNO_2$. La durée maximale de cette synthèse est de 8h30 et comprend la synthèse de HNO_3 qui dure 4h30 ainsi que les étapes suivantes : (1) la mise en place du montage et la condensation (et chauffage) de HNO_3 sur $ClHSO_3$ à froid (1 à 2 heures) et (2) la purification de $ClNO_2$ par des distillations à $-60^\circ C$ puis à $-70^\circ C$, ainsi qu'à la récolte de l'échantillon (1 à 2 heures).	99

Figure 2.15 – Courbe de pression de vapeur de ClNO_2 [8] dont l'échantillon a été conservé dans un tube.....	100
Figure 3.1 – Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.	104
Figure 3.2 – Interférogramme observé en utilisant une source monochromatique.	105
Figure 3.3 – Interférogramme observé en utilisant une source polychromatique, et spectre associé obtenu par transformée de Fourier.	106
Figure 3.4 – Fonction sinus cardinal $\text{sinc}(x)$	108
Figure 3.5 – Interférogramme non apodisé (Boxcar, fonction rectangulaire), observé après transformée de Fourier.	109
Figure 3.6 – Spectre apodisé par la fonction triangulaire.....	110
Figure 3.7 – Effet du <i>zero-filling</i> sur l'interférogramme ($\text{ZFF} = 2$). (A) Spectre avant et (B) après <i>zero-filling</i>	112
Figure 3.8 – Influence de l'erreur de phase φ sur cette fonction [12].....	115
Figure 3.9 – Trajet du faisceau lumineux dans les quatre compartiments du spectromètre IRTF Bruker IFS125HR.....	118
Figure 3.10 – Global de 5 cm de long et 5 mm de diamètre utilisé pour les mesures dans l'infrarouge moyen.....	120
Figure 3.11 – Distribution spectrale de la luminance énergétique émise par un corps noir pour une température variant entre 300 et 5800 K. Lorsque T augmente, l'intensité de l'émission augmente et la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission λ_{max} se déplace vers les petites longueurs d'onde. La droite en pointillés représente le déplacement de λ_{max} (repéré sur chaque courbe par la marque ●) suivant la loi de Wien.....	121
Figure 3.12 – Spectre électromagnétique montrant la plage de longueur d'onde couverte par le rayonnement synchrotron de SOLEIL.	123
Figure 3.13 – Schéma de principe du synchrotron SOLEIL et de ses équipements de base.....	124
Figure 3.14 – Schéma de principe de l'optique d'extraction et de transport du RS émis par un aimant de courbure vers les deux stations expérimentales de la ligne AILES. « Spectro A » désigne l'emplacement du spectromètre Bruker IFS125MR (0.008 cm^{-1}) dédié à la phase condensée et « Spectro B » désigne l'emplacement du spectromètre Bruker IFS125HR (0.00102 cm^{-1}) dédié à la phase diluée.....	124
Figure 3.15 – Gain en rapport S/B entre le RS de la ligne AILES et la source global, obtenu à la résolution maximale (0.00102 cm^{-1}) avec une cellule d'absorption de 150 m. Depuis, le gain est encore supérieur grâce à l'accroissement de la puissance de la source synchrotron.....	126

Figure 3.16 – Comparaison des spectres d’absorption de la bande ν_9 du propane enregistrés avec le rayonnement synchrotron et la source globar, à 0.00102 cm^{-1} , dans les mêmes conditions expérimentales [17].	126
Figure 3.17 – Courbes d’efficacité de quatre lames séparatrices en Mylar.	127
Figure 3.18 – Débitmètre à bille permettant de contrôler le flux de N_2 dans la cellule d’absorption.....	129
Figure 3.19 – Schéma de principe de la cellule cryogénique en acier inoxydable de 5.1 cm (à gauche) insérée dans le compartiment échantillon du spectromètre IRTF du LISA (à droite).	129
Figure 3.20 – Schéma optique d’une cellule multi-passages de type White représentant la configuration la plus simple, à savoir 4 traversées et 1 refocalisation sur le miroir champ A . B et C correspondent à deux miroirs objectifs.	131
Figure 3.21 – Schéma de la cellule cryogénique multi-passages en verre et en matériaux inertes développée spécialement pour les molécules réactives et corrosives comme ClNO_2 et ClONO_2 . 1 : fenêtres en KRS5, 2 : soufflets en téflon, 3 : miroir champ, 4 : miroirs objectifs, 5 : bride en téflon (PTFE), 6 : capteur de pression passivé.	132
Figure 3.22 – Cellule d’absorption en verre et téflon couplée au spectromètre IRTF Bruker IFS125HR de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.	132
Figure 3.23 – Détektivité des différents détecteurs suivant la gamme spectrale.	134
Figure 3.24 – Schéma de principe du bolomètre de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL destiné aux mesures à haute résolution dans l’infrarouge lointain.....	135
Figure 3.25 – Compartiment des détecteurs du spectromètre IRTF à haute résolution du LISA.....	136
Figure 3.26 – Schéma de principe du détecteur MCT développé par la ligne AILES du synchrotron SOLEIL et optimisé pour la spectroscopie à haute résolution [20].	138
Figure 3.27 – Schéma de principe de fonctionnement d’un détecteur photovoltaïque avec son préamplificateur.....	139
Figure 3.28 – Organigramme des différents programmes utilisés pour l’analyse du spectre de la bande ν_3 de ClNO_2	145
Figure 4.1 – Sources et puits de ClNO_2 montrant son rôle dans l’atmosphère terrestre.	150
Figure 4.2 – Diagramme des niveaux d’énergie des vibrations de ClNO_2 en dessous de 2000 cm^{-1}	157
Figure 4.3 – Spectre en transmittance enregistré à 297 K avec une résolution de 0.005 cm^{-1} et une pression de ClNO_2 de 10 Torr [60]......	158

-
-
- Figure 4.4** – Spectre infrarouge de la bande ν_3 enregistré à une pression de ClNO_2 de 3.06 mbar et montré à basse résolution (0.5 cm^{-1}) avec les attributions des branches Q des bandes observées [62]. Le mode ν_5 indiqué sur le spectre correspond au mode ν_6 dans notre attribution (cf. Tableau 4.2)..... 158
- Figure 4.5** – Spectromètre IRTF à haute résolution couplé au rayonnement synchrotron et à la cellule cryogénique multi-passages en verre et matériaux inertes adaptée aux substances corrosives..... 160
- Figure 4.6** – Spectre IRTF à haute résolution de la bande faible ν_6 de ClNO_2 vers 410 cm^{-1} enregistré avec les conditions expérimentales spécifiques indiquées en bas..... 162
- Figure 4.7** – Spectre IRTF à haute résolution de la bande forte ν_4 de ClNO_2 vers 652 cm^{-1} 162
- Figure 4.8** – Spectre à haute résolution de la région vers 790 cm^{-1} de ClNO_2 montrant la présence des bandes $2\nu_3$, $\nu_3+\nu_6$, ν_2 et $2\nu_6$, enregistré selon les conditions expérimentales indiquées. La structure d'une bande de type a est observée pour les bandes ν_2 avec leurs branches Q fines et intenses..... 163
- Figure 4.9** – Diagramme d'énergie montrant les interactions de Fermi et de Coriolis perturbant l'état $\nu_2 = 1$ dans la région de $12.6 \mu\text{m}$ (E. F. : état fondamental)..... 164
- Figure 4.10** – Bandes ν_2 de ClNO_2 dans la région spectrale de $12.6 \mu\text{m}$. En noir est représenté le spectre enregistré avec les conditions expérimentales indiquées dans la Figure 4.8. Sont représentés également les spectres synthétiques de $^{35}\text{ClNO}_2$ seul et $^{37}\text{ClNO}_2$ seul respectivement en bleu et en rouge, calculés dans les mêmes conditions de pression et de température. Un spectre tenant compte de la contribution des 2 isotopomères est représenté en violet pour une comparaison avec le spectre observé..... 169
- Figure 4.11** – Portion de la branche Q de la bande ν_2 de $^{37}\text{ClNO}_2$ vers 792.3 cm^{-1} , montrant des transitions rotationnelles bien reproduites. 170
- Figure 4.12** – Portion de la branche Q de la bande $2\nu_6$ de $^{35}\text{ClNO}_2$ dans la région de 820 cm^{-1} , montrant un très bon accord entre l'observation et la simulation. Il faut noter que les transitions rotationnelles sont reproduites avec des intensités relatives. 170
- Figure 4.13** – Portion de la branche Q de la bande $2\nu_3$ de $^{35}\text{ClNO}_2$ vers 734 cm^{-1} , montrant également des transitions rotationnelles bien reproduites. Il faut noter que les transitions rotationnelles sont reproduites avec des intensités relatives. 171
- Figure 4.14** – Spectre à haute résolution de la bande ν_3 de ClNO_2 observé dans la région de 370 cm^{-1} , enregistré avec le rayonnement synchrotron dans les conditions expérimentales indiquées. Le spectre est très dense en raison de la présence des 2 isotopomères de la molécule et des bandes chaudes..... 172
- Figure 4.15** – Comparaisons des spectres de la bande ν_3 enregistrés avec une source global par Orphal *et al.* [62] et le rayonnement synchrotron dans ce travail. Les nouvelles conditions expérimentales ont permis d'obtenir un spectre avec des structures bien résolues et d'observer de nouvelles raies. 176
-
-

- Figure 4.16** – Vue d’ensemble de la bande ν_3 de ClNO_2 dans la région de 370 cm^{-1} . En noir est représenté le spectre enregistré avec les conditions expérimentales indiquées dans la Figure 4.14. Sont représentés en rouge et en vert les spectres de $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$, calculés dans les conditions de mesure. Un spectre tenant compte de la contribution des 2 isotopomères est représenté en bleu pour une comparaison avec le spectre observé. 177
- Figure 4.17** – Portion de la branche Q de la bande ν_3 de $^{37}\text{ClNO}_2$ vers 364.2 cm^{-1} , montrant des transitions de la branche P de la bande ν_3 de $^{35}\text{ClNO}_2$. Le symbole « d » indique un doublet non résolu et correspond à K_c avec $K_c = J - K_a$ et $K_c = J - K_a + 1$ 178
- Figure 4.18** – Portion de la branche Q de la bande ν_3 de $^{35}\text{ClNO}_2$ vers 370.2 cm^{-1} , montrant également des transitions de la branche R de la bande ν_3 de $^{37}\text{ClNO}_2$. Le symbole « d » indique un doublet non résolu et correspond à K_c avec $K_c = J - K_a$ et $K_c = J - K_a + 1$ 178
- Figure 4.19** – Résidus (Obs. – Calc.) des positions de raies des isotopomères $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$ en fonction du nombre quantique J de l’état inférieur. 179
- Figure 4.20** – Région spectrale de 366.12 cm^{-1} montrant, pour les deux travaux, un bon accord entre l’observation et la simulation. Les raies du spectre observé qui ne sont pas reproduites dans les spectres synthétiques sont dues aux bandes chaudes. 180
- Figure 4.21** – Région spectrale de 371.5 cm^{-1} montrant un progrès apporté dans notre calcul par rapport au calcul effectué par Orphal *et al.* [62]. La raie observée qui n’est pas reproduite dans les spectres synthétiques est due à une bande chaude. 181
- Figure 4.22** – Région spectrale de 363.15 cm^{-1} montrant un progrès apporté dans notre calcul par rapport au calcul effectué par Orphal *et al.* [62]. Les raies observées qui ne sont pas reproduites dans les spectres synthétiques sont dues aux bandes chaudes. 182
- Figure 5.1** – Quelques sources favorisant la production atmosphérique de Cl_2CO 191
- Figure 5.2** – Processus de destruction de Cl_2CO dans l’atmosphère terrestre. 192
- Figure 5.3** – Spectre en transmittance enregistré avec une visée au limbe par l’instrument MkIV, et modélisé sans l’absorption de la bande ν_5 de Cl_2CO [12]. La portion des résidus (différences entre spectres observé et simulé) entourée en rouge correspond à l’absorption de Cl_2CO . En tenant compte de celle-ci dans la modélisation, les structures observées dans les résidus ont été considérablement réduites et la déviation standard est passée de 0.45 à 0.29%. 192

Figure 5.4 –	Population des niveaux fondamental et vibrationnels en fonction de la température de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$. À 300 K, l'état fondamental n'est peuplé qu'à 58%, soit près de 40% de la population qui est distribué dans les états vibrationnels excités, d'où l'importance des bandes chaudes dans les spectres en particulier dans la région de la ν_5 vers 850 cm^{-1}	198
Figure 5.5 –	Évolution de la réaction de sublimation suivant le temps et le débit de production de Cl_2CO pour 6 températures de chauffage [36].	199
Figure 5.6 –	Spectre d'absorption S1 de Cl_2CO élargi par N_2 , entre 525 et 2400 cm^{-1} . Les bandes ν_1 et ν_5 sont intenses et bien visibles.	202
Figure 5.7 –	Dépendances linéaires de l'absorbance intégrée A_{int} mesurée à 300 K avec la pression partielle de Cl_2CO à gauche pour les bandes d'intérêt pour la télédétection et à droite pour les autres bandes. Les barres d'erreur représentent 2σ en incertitude.	203
Figure 5.8 –	Contributions des différentes sources d'incertitude relative sur les intensités intégrées des bandes d'absorption de Cl_2CO à 300 K.....	205
Figure 5.9 –	Comparaison des intensités intégrées des bandes mesurées avec celles des travaux antérieurs à 300 K.....	206
Figure 5.10 –	Sections efficaces d'absorption du phosgène dans les régions spectrales des bandes ν_2/ν_4 , ν_5 et $\nu_2+\nu_6$ à 300 et 199 K. Les spectres sont enregistrés avec des mélanges contenant les pressions indiquées de phosgène et d'azote ($P_{\text{Cl}_2\text{CO}}$, P_{N_2}) à une résolution de 0.1 cm^{-1}	208
Figure 5.11 –	Sections efficaces d'absorption du phosgène dans les régions spectrales des bandes $\nu_2+\nu_5$, $2\nu_5$ et ν_1 à 300 et 199 K. Les spectres sont enregistrés avec des mélanges contenant les pressions indiquées de phosgène et d'azote ($P_{\text{Cl}_2\text{CO}}$, P_{N_2}) à une résolution de 0.1 cm^{-1}	208
Figure 5.12 –	Dépendance en température des intensités intégrées mesurées dans les 6 régions spectrales des bandes de Cl_2CO	209
Figure 6.1 –	Sources de ClONO_2 montrant sa formation en tant que « réservoir ».....	217
Figure 6.2 –	Puits de ClONO_2 montrant son rôle de source de ClO_x et de NO_x . Dans ce schéma, l'abréviation « PSC » désigne les nuages polaires stratosphériques (NPS).	218
Figure 6.3 –	Spectre infrarouge atmosphérique (tracé noir) enregistré en mars 2003 (heure UTC : 07:36:25) dans la région Arctique à une altitude de 17.3 km par l'instrument MIPAS à bord du satellite Envisat. Les tracés en couleur représentent les contributions de chaque gaz calculées avec le modèle de transfert radiatif KOPRA (<i>Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm</i>). Parmi ces tracés, la contribution de ClONO_2 est représentée en rouge dans la région spectrale illustrée.....	220

Figure 6.4 –	Spectre infrarouge dans la région de la torsion de ClONO ₂ enregistré à 300 K avec une résolution apodisée de 0.06 cm ⁻¹ . Les traits en pointillés indiquent les bandes non attribuées à ClONO ₂ . En bas du spectre observé est représentée pour plus de clarté la série de branches <i>Q</i> de la molécule sans les raies de HOCl et H ₂ O.	224
Figure 6.5 –	Spectres observé à 0.00094 cm ⁻¹ (en haut) et simulé (en bas) dans la région de 780 cm ⁻¹ à 190 K, montrant les absorptions des bandes ν_2 des 2 isotopomères ainsi que celle de la bande chaude $\nu_2+\nu_9-\nu_9$ de ³⁵ ClONO ₂	226
Figure 6.6 –	Comparaison des profils de concentration de ClONO ₂ obtenus à partir des mesures du spectromètre MkIV du <i>Jet Propulsion Laboratory</i> (JPL) utilisant la branche <i>Q</i> de la bande ν_2 (profil au coucher du soleil : courbe noire) et de l'instrument FIRS-2 du <i>Smithsonian Astrophysical Observatory</i> (SAO) utilisant la branche <i>Q</i> de la bande ν_5 (profil diurne : points blancs, profil nocturne : points noirs).	230
Figure 6.7 –	Spectre IRTF à haute résolution de la bande faible ν_7 de ClONO ₂ vers 260 cm ⁻¹ enregistré avec les conditions expérimentales spécifiques indiquées en bas.	233
Figure 6.8 –	Spectre IRTF à haute résolution des bandes fortes ν_6 et ν_5 de ClONO ₂ localisées respectivement vers 430 et 560 cm ⁻¹ . Dans cette région spectrale, la présence de la forte branche <i>Q</i> de la bande ν_9 de HNO ₃ , correspondant à la torsion, est notée vers 460 cm ⁻¹	233
Figure 6.9 –	Spectre à haute résolution de la région de la torsion de ClONO ₂ vers 120 cm ⁻¹ , enregistré avec les conditions expérimentales spécifiques listées à droite. Les structures résolues des sous-bandes de torsion observées par leurs branches <i>Q</i> sont attribuées, suivant le diagramme d'énergie.	235
Figure 6.10 –	Diagramme d'énergie de ClONO ₂ en dessous de 550 cm ⁻¹	235
Figure 6.11 –	Comparaison des spectres dans la région de la torsion de ClONO ₂ . En noir est représenté le spectre enregistré avec les conditions expérimentales indiquées dans la Figure 6.9. Les spectres synthétiques des bandes ν_9 de ³⁵ ClONO ₂ et ³⁷ ClONO ₂ sont représentés respectivement en rouge et bleu, tandis que celui de la bande chaude $2\nu_9-\nu_9$ de l'isotopomère le plus abondant est représenté en magenta.	236
Figure 6.12 –	Portion de la branche <i>Q</i> de la bande ν_9 de ³⁵ ClONO ₂ vers 123.8 cm ⁻¹ , montrant des transitions rotationnelles bien reproduites.	237
Figure 6.13 –	Portion de la branche <i>Q</i> de la bande ν_9 de ³⁷ ClONO ₂ vers 117.85 cm ⁻¹ , montrant également des transitions rotationnelles bien reproduites.	237
Figure 6.14 –	Portion de la branche <i>Q</i> de la bande chaude $2\nu_9-\nu_9$ de ³⁵ ClONO ₂ vers 120.15 cm ⁻¹ , illustrant le bon accord entre l'observation et la simulation.	238

Introduction générale

Contexte scientifique

Comme la plupart des planètes, la Terre est entourée d'une enveloppe de gaz et de poussières microscopiques en perpétuel mouvement, appelée « atmosphère ». Étant unique parmi les atmosphères des autres planètes du système solaire, l'atmosphère terrestre est indispensable à la vie puisqu'elle fournit l'air que nous respirons, assure la croissance des plantes et agit comme un bouclier en nous protégeant des chutes de météorites, en filtrant le rayonnement ultraviolet (UV) solaire nocif, et en piégeant la chaleur du Soleil par un phénomène d'effet de serre qui permet de réguler la température de la Terre à 15°C en moyenne (contre -18°C sans cette régulation). Sa composition chimique a évolué lentement depuis la formation de la Terre mais depuis le début de l'ère industrielle, cette évolution s'est considérablement accélérée. En modifiant sa composition chimique, les activités anthropiques (industrie, agriculture, transport, etc.) ont bouleversé les équilibres de la planète par les rejets et ont affecté les capacités de l'atmosphère à filtrer le rayonnement UV du Soleil et à former des nuages ou des précipitations. L'atmosphère terrestre n'est donc pas homogène et l'air que nous respirons est composé de plusieurs gaz, dont 78% de diazote, 21% de dioxygène et 1% d'autres gaz, notamment l'argon, le dioxyde de carbone, l'ozone, et d'autres gaz à l'état de trace. Il faut mentionner que cette composition n'est pas identique et varie en fonction de l'altitude et du temps. L'atmosphère étant répartie en cinq couches (troposphère jusqu'à ~ 15 km, stratosphère jusqu'à ~ 50 km, mésosphère jusqu'à ~ 85 km, thermosphère jusqu'à ~ 600 km et exosphère), chacune de ces couches comporte non seulement des proportions différentes des gaz susmentionnés, mais aussi la présence d'autres gaz à l'état de trace.

Il est donc important d'effectuer un suivi de l'évolution de la composition atmosphérique par des mesures de concentrations aux différentes échelles spatiales, notamment à l'échelle locale (couche limite planétaire, < 2 km) pour les problèmes de qualité de l'air, à l'échelle régionale (troposphère) pour les problèmes de météorologie et de climat, et à l'échelle globale (stratosphère) pour les problèmes liés à la stabilité de la couche d'ozone qui protège la biosphère du rayonnement UV nocif. Ces mesures de la composition atmosphérique aux différentes échelles spatiales constituent donc un enjeu très important, aussi bien pour les autorités politiques et sanitaires, qui doivent fixer des seuils et qui demandent des mesures fiables, que pour les scientifiques, à savoir les géophysiciens, physiciens, physico-chimistes, chimistes, soucieux de comprendre et de modéliser les processus et l'évolution du système atmosphérique.

La télédétection constitue, de nos jours, une des méthodes les plus performantes pour mesurer les concentrations des composés atmosphériques ou tout simplement pour sonder l'atmosphère terrestre à distance. Bien que cette méthode permette de couvrir une large gamme spectrale allant du domaine des micro-ondes à l'UV-visible, il convient de noter que la région de l'infrarouge est très privilégiée pour la télédétection puisqu'elle comporte les signatures spectrales de divers composés atmosphériques associées aux bandes fortes de vibration-rotation, et est particulièrement adaptée pour la restitution des profils de concentrations de ces composés en fonction de l'altitude. Il existe un bon nombre de techniques permettant de sonder l'atmosphère terrestre dans l'infrarouge, mais celle qui est la plus utilisée et la plus précise pour les mesures de concentrations en fonction de la latitude, la longitude, l'altitude et du temps, est la spectroscopie à transformée de Fourier (TF). Pour la télédétection atmosphérique, il existe différentes plateformes permettant de réaliser des mesures troposphériques ou stratosphériques avec de spectromètres à TF : absorption/émission à long parcours à partir d'instruments installés au sol ou embarqués à bord d'avion, sous ballon ou sur satellite. Suivant la résolution du spectromètre utilisé, la géométrie de visée (nadir, limbe), le type de mesure (absorption, émission, occultation solaire) ou bien encore le composé étudié, les spectromètres embarqués sont en mesure de délivrer soit la « colonne intégrée » (c'est-à-dire la concentration intégrée sur toute la hauteur d'une colonne atmosphérique), soit le profil de concentration du composé en fonction de l'altitude.

Dans le cadre de ma thèse, l'intérêt s'est porté sur trois molécules d'importance pour la chimie troposphérique et stratosphérique, notamment en lien avec la destruction de l'ozone stratosphérique : le chlorure de nitryle (ClNO_2), le phosgène (Cl_2CO) et le nitrate de chlore (ClONO_2). Les fortes signatures spectrales de ces trois molécules sont observées dans la région couvrant l'infrarouge lointain et moyen, soit $100\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$. Les rôles et impacts de ces trois molécules dans l'atmosphère terrestre ont déclenché une attention particulière pour leur quantification. Cela a été ou sera envisagée par plusieurs missions satellitaires qui ont été actives ou le seront bientôt. Dans ce contexte satellitaire, les études que nous comptons mener sont étroitement liées aux missions spatiales embarquant des spectromètres à TF suivants :

* MIPAS (*Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding*) à bord du satellite Envisat.

Il s'agit d'un spectromètre à TF qui vise au limbe et qui sonde l'émission thermique de l'atmosphère terrestre dans la région $680\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 0.025 cm^{-1} . Il a été actif pendant dix ans (entre 2002 et 2012) où il a fourni de nombreuses mesures qui n'ont pas encore été analysées ;

* ACE-FTS (*Atmospheric Chemistry Experiment-Fourier Transform Spectrometer*) à bord du satellite Scisat-1. Il s'agit d'un spectromètre à TF qui vise en occultation solaire et qui sonde dans la région $750\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 0.02 cm^{-1} . Il est toujours opérationnel et continue à fournir des mesures atmosphériques ;

- * IASI-NG (*Infrared Atmospheric Sounding Interferometer-New Generation*) possédera des configurations techniques nettement supérieures à IASI-1 et IASI-2 en matière de résolution spectrale et de rapport signal-sur-bruit. Il sera lancé à l’horizon 2022 à bord du satellite MetOp-SG. Il s’agit d’un interféromètre à TF qui vise au nadir et qui sonde l’infrarouge thermique dans la région 645–2760 cm^{-1} avec une résolution de 0.25 cm^{-1} . Ce sera une mission multi-plateforme qui pourra assurer de longues séries de mesure des espèces observées ;
- * FORUM (*Far-infrared Outgoing Radiation Understanding and Monitoring*) sera lancé à l’horizon 2026. Il embarquera un interféromètre à TF qui visera au nadir et qui sera optimal dans la région 150–1600 cm^{-1} avec une résolution de 0.3 cm^{-1} . Cette mission a été conçue pour répondre aux besoins d’observations dans l’infrarouge lointain et a été sélectionnée comme mission d’exploration de la Terre par l’Agence Spatiale Européenne (ESA).

Dans les années à venir, les instruments IASI-NG et FORUM voleront en synergie afin de fournir des spectres atmosphériques de qualité, ouvrant ainsi une nouvelle fenêtre pour la compréhension et la quantification des processus radiatifs ainsi que des effets de pollution et de la qualité de l’air. Par ailleurs, ces futures missions spatiales fourniront un grand nombre de spectres à analyser et interpréter, et permettront d’observer de nouvelles espèces atmosphériques clés *si, et seulement si*, les données spectroscopiques précises et nécessaires sont disponibles, à savoir les positions, les intensités absolues ou sections efficaces d’absorption lorsque l’approche raie-par-raie n’est pas possible, et les paramètres caractérisant les effets de pression sur les profils de raies. Pour les molécules étudiées dans cette thèse, bien que des listes de raies ont été incluses dans les bases de données internationales telles que HITRAN et GEISA, les données spectroscopiques répertoriées sont principalement incomplètes (pour Cl_2CO), de faible précision (pour ClONO_2), voire inexistantes (pour ClNO_2) dans le pire des cas. Il est de ce fait indispensable de disposer de données de qualité pour permettre des modélisations précises des spectres atmosphériques qui ont été ou seront fournis par les instruments passés et futurs, et tester, notamment pour les molécules ClNO_2 et ClONO_2 , une première détection atmosphérique avec la mission FORUM dans l’infrarouge lointain. En soutien aux applications atmosphériques, il est nécessaire d’effectuer au préalable des études de spectroscopie IRTF à haute résolution au laboratoire de ces trois molécules dans les régions de l’infrarouge lointain et moyen, ce qui permettra de fournir des données précises pour leur télédétection satellitaire. C’est dans ce contexte que s’inscrivent les travaux effectués pour chacune des trois molécules.

Présentation du manuscrit

Ce mémoire est structuré en six chapitres :

- * Le premier chapitre rappelle les bases théoriques nécessaires à la compréhension des spectres de vibration-rotation des trois molécules étudiées dans cette thèse : ClNO_2 , Cl_2CO et ClONO_2 . Ce sont toutes des molécules polyatomiques non linéaires de type toupie asymétrique pour lesquelles les niveaux d'énergie sont bien décrits par l'approximation semi-rigide. Tout au long de ce chapitre, des applications aux deux molécules, ainsi que des rappels sur les intensités de raies et les facteurs d'élargissement spectral sont abordés.
- * Le deuxième chapitre présente la synthèse chimique des molécules ClNO_2 et ClONO_2 qui sont, d'un point de vue chimique, très réactives vis-à-vis des métaux et des matériaux organiques. Par ailleurs, elles sont très instables en présence d'humidité, de chaleur, et de lumière. En prenant en compte toutes ces particularités, la synthèse à haute pureté de ces deux molécules a été possible. La procédure employée et les précautions adoptées pour leur production sont décrites en détail. La synthèse chimique a constitué une étape préliminaire aux travaux de spectroscopie IR de ClNO_2 et ClONO_2 .
- * Le troisième chapitre concerne les dispositifs expérimentaux et les programmes informatiques utilisés dans le cadre de cette thèse. Il comporte une présentation du principe de la spectroscopie IRTF et de l'instrument utilisé pour enregistrer les spectres des trois molécules étudiées, qui n'est autre que le spectromètre Bruker IFS125HR. Tout au long de la lecture, les sources, séparatrices, cellules d'absorption et détecteurs sont présentés. Outre cela, une description des programmes informatiques qui ont servi pour les analyses spectrales, notamment pour celle de la bande de ClNO_2 centrée vers 370 cm^{-1} , est donnée.
- * Des spectres IR de ClNO_2 ont été enregistrés avec de meilleures conditions expérimentales (haute résolution, long parcours, faible pression, basse température). Leurs analyses à haute résolution, effectuées dans la région vers 790 cm^{-1} comportant les absorptions des bandes $2\nu_3$, $\nu_3+\nu_6$, ν_2 et $2\nu_6$, ainsi que celle vers 370 cm^{-1} comportant l'absorption de la bande ν_3 , sont présentées dans le quatrième chapitre. Pour ces deux régions spectrales, les analyses à haute résolution ont été effectuées avec des modèles théoriques adéquats et ont permis de générer des listes de positions et d'intensités relatives.
- * Concernant Cl_2CO , il s'agit d'un composé qui a bénéficié de nombreux travaux de spectroscopie IR à haute résolution ayant permis de générer des listes de positions pour chaque bande de vibration-

rotation. Toutefois, l'aspect quantitatif, concernant les sections efficaces d'absorption n'a pas été complètement abordé pour cette molécule. Une partie de mon travail de thèse a été consacrée aux mesures des sections efficaces d'absorption de Cl_2CO dans l'infrarouge moyen, dont les résultats sont présentés dans le cinquième chapitre. Cette étude comporte un objectif double : clarifier les résultats des travaux antérieurs et évaluer/comprendre la contribution des bandes chaudes.

- * La dernière partie de mon travail de thèse concerne les vibrations de basse énergie de ClONO_2 qui sont à l'origine de nombreuses bandes chaudes observées dans les « fenêtres » atmosphériques utilisées pour la télédétection du composé. Ces vibrations n'ont jamais été observées, ni analysées à haute résolution avant ce travail. À cet effet, des spectres IR ont été enregistrés en utilisant de meilleures conditions expérimentales. Suite à cela, une première modélisation de la région de la torsion vers 120 cm^{-1} a été entamée. Les spectres des vibrations de basse énergie de ClONO_2 et la première modélisation sont présentés dans le sixième chapitre.

Le présent mémoire se termine par les conclusions générales et les perspectives ouvertes par cette thèse.

Chapitre 1

Rappels théoriques et applications aux molécules étudiées

Dans ce chapitre sont présentées, en premier lieu, les bases théoriques nécessaires à la compréhension et l'interprétation des spectres de vibration-rotation des molécules polyatomiques non linéaires étudiées dans cette thèse, qui sont toutes de type toupie asymétrique. Ces notions théoriques ont été appliquées sur les trois molécules d'importance pour la chimie de l'atmosphère terrestre : ClNO_2 , Cl_2CO et ClONO_2 . En second lieu, des rappels sur les mécanismes d'élargissement spectral ainsi que les intensités des raies d'absorption moléculaire seront abordés.

1.1. Hamiltonien de vibration-rotation

Dans le cadre de l'approximation non relativiste, l'état d'un système moléculaire, constitué de N noyaux et n électrons, est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Ψ , dont l'évolution temporelle est régie par l'équation de Schrödinger [1] :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \quad (1.1)$$

Dans cette équation appelée « équation de Schrödinger dépendante du temps », \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système moléculaire et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck réduite. Lorsque l'Hamiltonien \hat{H} ne dépend pas directement du temps ($\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$), l'équation (1.1) devient une équation différentielle aux valeurs propres qui se met sous la forme suivante :

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.2)$$

avec E l'énergie du système moléculaire. Cette équation, appelée « équation de Schrödinger indépendante du temps », permet d'étudier les états liés du système et constitue un point de départ pour la spectroscopie moléculaire. À partir de cette équation, on cherche à obtenir les fonctions d'onde décrivant les états

stationnaires (états pour lesquels l'énergie possède des valeurs déterminées), et surtout l'état de plus basse énergie (l'état fondamental) du système étudié. Les transitions s'effectuant entre ces états stationnaires, leur détermination est alors un prérequis pour les études de spectroscopie.

La fonction propre stationnaire ψ dépend des coordonnées des noyaux R et des électrons r mais ne dépend plus du temps. La fonction Ψ peut alors s'écrire comme le produit de la fonction ψ par une fonction θ qui dépend du temps :

$$\Psi(R, r, t) = \psi(R, r) \times \theta(t), \quad (1.3)$$

avec :

$$\theta(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right). \quad (1.4)$$

La résolution de l'équation (1.2) est un problème à N corps pratiquement impossible à résoudre, sauf si le problème peut se ramener à $N = 2$ corps comme pour l'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes. Même dans les cas simples de petites molécules, constituées de quelques protons et électrons, un certain nombre d'approximations est nécessaire, de manière à simplifier le problème. Pour y parvenir, il existe différentes approches qui, dans le cas des molécules à couche fermée étudiées dans cette thèse, permettent de s'affranchir du mouvement des électrons. Ces approches sont décrites brièvement dans cette partie et vont conduire à l'obtention de l'Hamiltonien moléculaire. Une des approches est basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer.

1.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [2] consiste à écrire la fonction d'onde totale de la molécule sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire. Du fait du rapport de masse élevé entre le proton et l'électron ($\simeq 1836$), les vitesses des noyaux sont en général très inférieures aux vitesses des électrons et nous pouvons donc séparer les problèmes correspondant aux mouvements des électrons et des noyaux. Ceci permet de découpler l'équation de Schrödinger en deux équations, à savoir une équation pour les électrons et une autre pour les noyaux. La première équation, à savoir celle décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes, est supposée résolue, c'est-à-dire que les valeurs propres de l'Hamiltonien électronique sont supposées connues :

$$H_e = \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_e} + U(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1.5)$$

Dans cette expression, m_e représente la masse de l'électron, les indices i et j correspondent respectivement aux noyaux et aux électrons, $U(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j)$ est l'énergie potentielle coulombienne contenant le potentiel de répulsion des noyaux, celui de répulsion des électrons et celui d'attraction noyaux-électrons. \mathbf{R}_i et \mathbf{r}_j sont respectivement les vecteurs position des noyaux et des électrons dans le repère fixe $OXYZ$, lié au laboratoire, et le terme \mathbf{p}_j est le moment cinétique de l'électron j . L'Hamiltonien de l'équation (1.5) comporte des états propres et des valeurs propres qui dépendent de façon paramétrique des coordonnées nucléaires :

$$H_e \Psi_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) = E_e(\mathbf{R}_i) \Psi_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1.6)$$

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

$$H_{vr} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{R}_i), \quad (1.7)$$

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

1.1.2. Séparation de la translation et angles d'Euler

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

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \mathbf{r}_i, \quad (1.8)$$

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

$$S^{-1}(\chi, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} +c\chi c\theta c\phi - s\chi s\phi & -s\chi c\theta c\phi - c\chi s\phi & +s\theta c\phi \\ +c\chi c\theta s\phi + s\chi c\phi & -s\chi c\theta s\phi + c\chi s\phi & +s\theta s\phi \\ -c\chi s\theta & +s\chi s\theta & +c\theta \end{pmatrix}, \quad (1.9)$$

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

1.2. Hamiltonien d'une molécule polyatomique semi-rigide

Dans le cas d'une molécule semi-rigide, les atomes effectuent des déplacements dont l'amplitude demeure petite par rapport aux distances interatomiques. Il faut faire appel à une configuration de référence mais celle-ci correspond à la configuration des atomes minimisant la fonction énergie potentielle de l'équation (1.7). L'équation (1.8) devient alors :

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot (\mathbf{r}_i^e + \Delta\mathbf{r}_i), \quad (1.10)$$

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

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i^e = \mathbf{0}. \quad (1.11)$$

Ceci traduit le fait que le centre de masse de la configuration de référence coïncide avec l'origine O' du repère lié à la molécule. On impose aux petits déplacements de satisfaire aux équations suivantes dites conditions d'Eckart [3] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^N m_i \Delta\mathbf{r}_i = \mathbf{0}, \\ \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i^e \wedge \Delta\mathbf{r}_i = \mathbf{0}. \end{array} \right. \quad (1.12)$$

La première équation garantit, compte tenu de l'équation (1.11), que le centre de masse de la molécule coïncide à tout moment avec l'origine O' du repère lié à la molécule. La deuxième équation impose aux petits déplacements de ne pas reproduire une rotation globale de la molécule, déjà paramétrisée par les angles d'Euler.

Dans le cadre de l'approximation semi-rigide, la fonction énergie multidimensionnelle de l'Hamiltonien de vibration-rotation de l'équation (1.7) se développe de la façon suivante :

$$V(R_i) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha,\beta} V_{ij}^{\alpha,\beta} \Delta r_{\alpha i} \Delta r_{\beta j} + \dots \quad (1.13)$$

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

$$V_{ij}^{\alpha,\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Delta r_{\alpha i} \partial \Delta r_{\beta j}} \right)_0, \quad (1.14)$$

satisfaisant à $V_{ij}^{\alpha,\beta} = V_{ji}^{\beta,\alpha}$. Les modes de vibration de la molécule, appelés « modes normaux » [4,5], sont décrits par $3N - 6$ coordonnées Q_k qui diagonalisent la partie quadratique du développement de la fonction énergie potentielle. Avec les coordonnées normales Q_k , le développement de l'équation (1.13) devient :

$$V(Q) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 + \sum_{k,l,m=1}^{3N-6} K_{klm} Q_k Q_l Q_m + \dots \quad (1.15)$$

avec Q désignant les $3N - 6$ coordonnées normales et λ_k et K_{klm} des constantes. Les coordonnées normales sont obtenues avec la méthode « GF » introduite par Wilson [4,5]. Sa solution nécessite la fonction énergie potentielle, développée au second ordre, comme à l'équation (1.13), et conduit aux constantes λ_k . Les coordonnées normales sont exprimées en fonction des petits déplacements par [5] :

$$\sqrt{m_i} \Delta r_{\alpha i} = \sum_{k=1}^{3N-6} l_{ik}^{\alpha} Q_k, \quad (1.16)$$

avec $\beta = x, y, z$ les coordonnées dans le repère mobile et l_{ik}^{α} des coefficients. Il peut être remarqué qu'en raison des conditions d'Eckart données dans l'équation (1.12), le nombre de degrés de liberté représenté par Δr_i est égal au nombre de coordonnées normales. Avec l'approche des modes normaux [5], l'énergie vibrationnelle classique E_{vib} à l'ordre zéro peut directement être obtenue :

$$E_{\text{vib}} = \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{1}{2} (\dot{Q}_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \quad (1.17)$$

où \dot{Q}_k^2 est la dérivée de Q_k par rapport au temps.

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

$$\omega_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi c}, \quad (1.18)$$

avec c la vitesse de la lumière.

Hamiltonien de Darling-Dennison

Parmi les différentes expressions proposées pour l'écriture de l'Hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule polyatomique non linéaire [4,6-10], la forme la plus courante est celle introduite par Darling et Dennison [6] qui a ensuite été simplifiée par Watson [7]. Cet Hamiltonien s'écrit comme :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta}(Q) (J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + U(Q) + V(Q), \quad (1.19)$$

où $\alpha, \beta = x, y, z$ correspondent aux coordonnées dans le repère lié à la molécule, J_α représente une des composantes du moment angulaire rotationnel dans ce repère.

π_α est une des composantes sur les axes moléculaires du moment angulaire vibrationnel et s'écrit à l'aide des coordonnées normales et de leurs moments conjugués par :

$$\pi_\alpha = \sum_{k,l=1}^{3N-6} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l / \hbar, \quad (1.20)$$

où ζ_{kl}^α est la constante de Coriolis couplant la coordonnée normale Q_k à une coordonnée normale Q_l par le moyen d'une rotation autour de α .

$\mu_{\alpha\beta}(Q)$ désigne les composantes de l'inverse du tenseur d'inertie effectif et peut être développé en série de Taylor en fonction des coordonnées normales autour de la position d'équilibre, si l'amplitude des vibrations est supposée petite par rapport aux distances internucléaires :

$$\mu_{\alpha\beta}(Q) = \mu_{\alpha\beta}^0 + \sum_{k,l=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}(Q)}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,m=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}(Q)}{\partial Q_k \partial Q_m} \right)_0 Q_k Q_m + \dots \quad (1.21)$$

Dans l'équation (1.19), P_k est le moment conjugué de la coordonnée normale Q_k tel que :

$$P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}. \quad (1.22)$$

$U(Q)$ est le terme de Watson représentant une petite contribution, dépendante de la masse et provenant de l'énergie cinétique. Watson l'a défini comme [7] :

$$U(Q) = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}(Q). \quad (1.23)$$

Le terme $V(Q)$ est la fonction énergie potentielle définie dans l'équation (1.15) qui ne dépend que de la coordonnée normale Q_k .

Ces calculs, détaillés dans les références [7,10-12], permettent d'arriver à la forme suivante :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots \quad (1.24)$$

avec :

$$H_0 = H_{0V} + H_{0R} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k (p_k^2 + q_k^2) + \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2, \quad (1.25)$$

$$H_1 = \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{\alpha,\beta} B_k^{\alpha\beta} J_{\alpha} J_{\beta} q_k - 2 \sum_{k,l=1}^{3N-6} \left(\frac{\omega_l}{\omega_k} \right)^{1/2} q_k p_l \sum_{\alpha} B_{\alpha} \zeta_{kl}^{\alpha} J_{\alpha} + \sum_{k \leq l \leq m=1}^{3N-6} k_{klm} q_k q_l q_m, \quad (1.26)$$

$$H_2 = \frac{3}{8} \sum_{k,l=1}^{3N-6} q_k q_l \sum_{\alpha,\beta,\gamma} (B_k^{\gamma\alpha} B_l^{\gamma\beta} + B_k^{\gamma\beta} B_l^{\gamma\alpha}) B_{\gamma}^{-1} J_{\alpha} J_{\beta} - \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{\alpha,\beta} B_k^{\alpha\beta} (\pi_{\alpha} q_k + q_k \pi_{\alpha}) J_{\beta} \quad (1.27)$$

$$+ \sum_{\alpha} B_{\alpha} \pi_{\alpha}^2 - \frac{1}{4} \sum_{\alpha} B_{\alpha} + \sum_{k \leq l \leq m \leq n=1}^{3N-6} k_{klmn} q_k q_l q_m q_n,$$

où :

* ω_k est le nombre d'onde du k ième mode normal (en cm^{-1}) :

$$\omega_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi C}; \quad (1.28)$$

- * q_k et p_k respectivement la coordonnée normale sans dimension et son moment conjugué :

$$q_k = \frac{\lambda_k^{1/4} Q_k}{\hbar^{1/2}}, \quad p_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}; \quad (1.29)$$

- * B_α est la constante principale d'inertie à l'équilibre (en cm^{-1}) qui s'obtient, comme nous le verrons dans la suite, en utilisant un moment angulaire sans dimension :

$$B_\alpha = \frac{h}{8\pi^2 c} \mu_{\alpha\alpha}^0, \quad I_\alpha^0 = \frac{1}{\mu_{\alpha\alpha}^0}; \quad (1.30)$$

- * $B_k^{\alpha\beta} = B_k^{\beta\alpha}$ sont les dérivées rotationnelles définies dans les références [12,13] comme :

$$B_k^{\alpha\beta} = B_k^{\beta\alpha} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_k} \right)_0; \quad (1.31)$$

- * $\zeta_{kl}^\alpha = -\zeta_{lk}^\alpha$ sont les constantes de couplage de Coriolis [11] :

$$\zeta_{kl}^\alpha = -\zeta_{lk}^\alpha = \sum_{i=1}^N (l_{i\beta,k} l_{i\gamma,l} - l_{i\gamma,k} l_{i\beta,l}); \quad (1.32)$$

- * π_α est une des composantes sur les axes moléculaires du moment angulaire vibrationnel et s'écrit comme dans l'équation (1.20) :

$$\pi_\alpha = \sum_{k,l=1}^{3N-6} \zeta_{kl}^\alpha q_k p_l \left(\frac{\omega_l}{\omega_k} \right)^{1/2}; \quad (1.33)$$

- * k_{klm} et k_{klmn} sont respectivement les constantes cubiques et quartiques du potentiel.

Le premier terme de l'Hamiltonien H_0 a une forme particulièrement simple : c'est la somme de l'Hamiltonien d'un rotateur rigide de tenseur d'inertie $I_{\alpha\beta}^0 = \frac{1}{\mu_{\alpha\beta}^0}$ et de $3N - 6$ oscillateurs harmoniques dont les valeurs propres peuvent être calculées. À cet ordre de l'Hamiltonien, la vibration et la rotation sont complètement séparées, ce qui n'est pas le cas aux ordres supérieurs qui font intervenir des termes d'interaction entre ces deux mouvements. H_1 et H_2 peuvent être traités par des calculs perturbatifs dans la base des états propres de H_0 . La forme explicite des termes H_n d'ordre supérieur avec $n \geq 3$ n'est pas donnée ici, mais peut être trouvée dans les références [10,12]. Pour calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien de vibration-rotation, on doit utiliser des méthodes d'approximation. Parmi celles-ci, la méthode la plus utilisée est celle de la transformation de contact [10,12-16].

Toutefois avant de la présenter plus loin, nous allons d'abord discuter les expressions à l'ordre zéro des niveaux d'énergie pour un rotateur asymétrique.

1.3. Niveaux d'énergie de vibration-rotation d'un rotateur asymétrique

Énergie de vibration-rotation à l'ordre zéro

Bien que l'Hamiltonien H_0 ne soit qu'une approximation assez grossière de l'Hamiltonien H , il est commode de discuter l'étiquetage des niveaux de rotation-vibration d'un rotateur asymétrique à partir de H_0 (équation (1.25)).

Niveaux d'énergie vibrationnels de H_{0V}

Dans le cadre de l'approximation semi-rigide, un état propre de l'Hamiltonien vibrationnel d'ordre zéro H_{0V} , correspondant à la somme de $3N - 6$ oscillateurs harmoniques indépendants de fréquence propre $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3N-6}$, défini comme :

$$H_{0V} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k (p_k^2 + q_k^2), \quad (1.34)$$

est le produit tensoriel des états propres :

$$|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0 = \prod_{k=1}^{3N-6} |v_k\rangle_0 \quad (1.35)$$

et l'énergie propre correspondante est la somme des énergies propres :

$$E_{0V}(v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right) \quad (1.36)$$

de ces $3N - 6$ Hamiltoniens, avec :

$$H_{0V}|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0 = E_{0V}|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0. \quad (1.37)$$

Niveaux d'énergie rotationnels de H_{0R}

La forme générale d'un Hamiltonien rotationnel, noté H_R , s'écrit de la manière suivante :

$$H_R = \sum_{\alpha,\beta} B_{\alpha,\beta} J_\alpha J_\beta. \quad (1.38)$$

Il est possible de simplifier cette équation en choisissant les axes x, y et z du repère mobile ($\alpha, \beta = x, y, z$) de manière à ce qu'ils coïncident avec les axes propres du tenseur d'inertie de la configuration de référence.

L'équation ci-dessus s'écrit alors :

$$H_R = B_x J_x^2 + B_y J_y^2 + B_z J_z^2 \quad (1.39)$$

avec, d'après l'équation (1.30) :

$$B_\alpha = \frac{h}{8\pi^2 c I_\alpha^0}. \quad (1.40)$$

Les trois axes propres du tenseur d'inertie sont notés a, b, c et sont choisis pour que les moments principaux d'inertie par rapport à ces axes, notés I_a^0, I_b^0, I_c^0 , puissent satisfaire à la condition $I_a^0 < I_b^0 < I_c^0$. Les constantes rotationnelles B_α d'un rotateur asymétrique sont représentées par les lettres A, B et C de sorte que $A > B > C$, et s'expriment en cm^{-1} par :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a^0}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b^0} \quad \text{et} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c^0}. \quad (1.41)$$

On appelle « représentation », une manière d'associer les axes propres a, b et c aux axes x, y et z du repère mobile. Il existe six représentations qui sont données dans le Tableau 1.1 [13].

Tableau 1.1 – Association des axes x, y, z du repère mobile aux axes propres a, b, c du tenseur d'inertie de la configuration de référence.

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

Note : Chaque association est une représentation pouvant être dextrogyre (sens du repère direct) ou lévogyre (sens du repère indirect) selon l'exposant r ou l , respectivement.

L'Hamiltonien rotationnel d'ordre zéro H_{0R} s'écrit alors comme :

$$H_{0R} = \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2 = \frac{1}{2}(B + C)J^2 + \left[A - \frac{1}{2}(B + C) \right] J_z^2 + \frac{1}{4}(B - C)[J_+^2 + J_-^2], \quad (1.42)$$

avec $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$. J_+ et J_- désignent les opérateurs de « montée » et de « descente » définis par :

$$J_+ = J_x - iJ_y \quad \text{et} \quad J_- = J_x + iJ_y. \quad (1.43)$$

L'énergie rotationnelle ne peut pas se mettre sous une forme explicite puisqu'elle résulte de la diagonalisation de H_{0R} dans la base $|J, K, M\rangle$ des états propres du moment angulaire total \mathbf{J}^2 , de sa projection J_z suivant l'axe z du repère mobile, et de sa projection J_Z suivant l'axe Z du laboratoire.

Les fonctions d'onde rotationnelles $|J, K, M\rangle$ satisfont à :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |J, K, M\rangle &= J(J + 1) |J, K, M\rangle, \\ J_Z |J, K, M\rangle &= M |J, K, M\rangle, \\ J_z |J, K, M\rangle &= K |J, K, M\rangle. \end{aligned} \quad (1.44)$$

où J , K et M sont les nombres quantiques correspondant aux opérateurs \mathbf{J}^2 , J_z et J_Z et satisfaisant à $-J \leq K, M \leq J$. L'expression de la fonction d'onde $|J, K, M\rangle$ en fonction des angles d'Euler dépend des conventions choisies. Dans ce mémoire, en utilisant les conventions de Bunker [17] :

$$|J, K, M\rangle = \left[\frac{(2J + 1)}{8\pi^2} \right]^{1/2} D_{KM}^{(J)}(\chi, \theta, \phi), \quad (1.45)$$

avec :

$$D_{KM}^{(J)}(\chi, \theta, \phi) = e^{iK\chi} d_{KM}^{(J)}(\theta) e^{iM\phi}. \quad (1.46)$$

Dans cette équation, la fonction $d_{KM}^{(J)}(\theta)$ est la fonction dite « hypergéométrique » de $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$ et est définie dans la référence [18]. Ce choix implique que les fonctions d'onde rotationnelles données dans l'équation (1.45) sont compatibles avec la relation suivante :

$$J_{\pm} |J, K, M\rangle = \sqrt{J(J + 1) - K(K \mp 1)} |J, K \mp 1, M\rangle. \quad (1.47)$$

Dans le cas où la molécule est isolée, l'énergie rotationnelle ne dépend pas du nombre quantique M . Pour simplifier, cette dépendance sera négligée et, par conséquent, la fonction d'onde sera notée $|J, K\rangle$ au lieu de $|J, K, M\rangle$.

Avec les fonctions d'onde définies dans l'équation (1.45), l'Hamiltonien rotationnel de l'équation (1.39), compte tenu des équations (1.44) et (1.47), possède des éléments de matrice diagonaux $\Delta J = \Delta K = 0$ s'écrivant :

$$\langle J, K | H_R | J, K \rangle = \left[B_z - \frac{1}{2}(B_x + B_y) \right] K^2 + \frac{1}{2}(B_x + B_y)J(J+1), \quad (1.48)$$

et des éléments de matrice non diagonaux $\Delta J = 0, \Delta K = \pm 2$ de la forme :

$$\langle J, K \pm 2 | H_R | J, K \rangle = \frac{1}{4}(B_x - B_y) \sqrt{[J(J+1) - K(K \pm 1)][J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]}. \quad (1.49)$$

Les niveaux d'énergie d'une molécule de type toupie asymétrique sont étiquetés de façon univoque par les nombres quantiques J, K_a et K_c , qui satisfont aux règles de sélection :

$$\begin{aligned} 0 &\leq K_a \leq J, \\ 0 &\leq K_c \leq J, \end{aligned} \quad (1.50)$$

$$K_a + K_c = J \text{ ou } J + 1.$$

avec K_a et K_c respectivement les projections du moment cinétique sur les axes a et c [19]. Ce ne sont pas, en général, de bons nombres quantiques, excepté dans les cas limites d'une toupie symétrique.

Dans le cas d'une toupie symétrique allongée (ou *prolate*), $K = K_a, A > B = C$ et l'énergie rotationnelle devient :

$$E_R(J, K_a) = (A - B)K_a^2 + BJ(J+1). \quad (1.51)$$

Dans le cas d'une toupie symétrique aplatie (ou *oblate*), $K = K_c, A = B > C$ et l'énergie rotationnelle devient :

$$E_R(J, K_c) = (C - B)K_c^2 + BJ(J+1). \quad (1.52)$$

Entre ces deux cas extrêmes, on introduit le coefficient d'asymétrie (ou « paramètre d'asymétrie de Ray ») κ , compris entre -1 et $+1$, qui s'exprime sans dimension comme [20] :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}. \quad (1.53)$$

Si :

- * $\kappa = -1$, la molécule est une toupie symétrique allongée.
- * $\kappa = +1$, la molécule est une toupie symétrique aplatie.

La Figure 1.1 illustre un diagramme de corrélation entre les deux cas limites et montre les variations de l'énergie rotationnelle en fonction du paramètre κ .

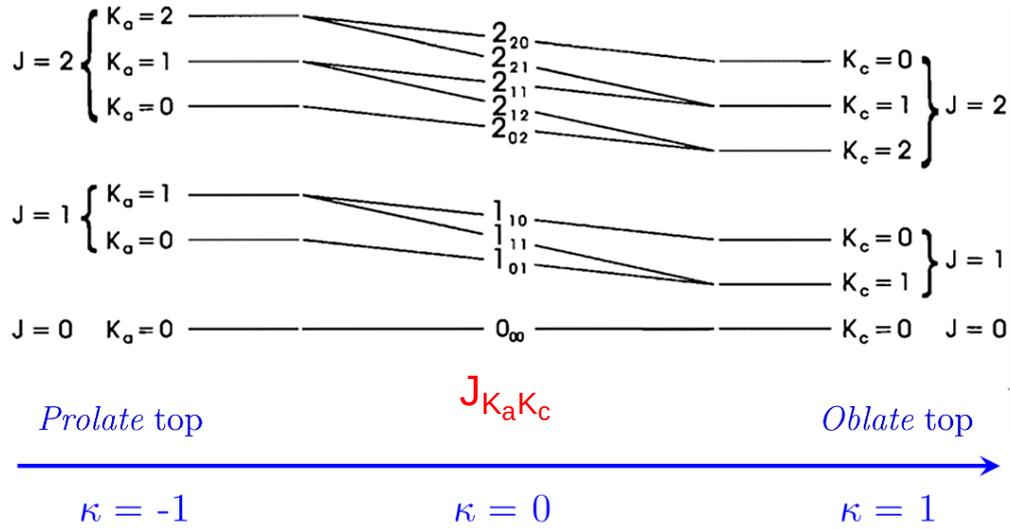


Figure 1.1 – Diagramme de corrélation liant les niveaux d'énergie rotationnels d'une toupie symétrique « prolate » avec ($A = 2, B = C = 1$) et d'une toupie « oblate » ($A = B = 2, C = 1$). Entre ces deux cas, est présenté le cas d'une toupie asymétrique avec ($A = 2, B = 1.5, C = 1$).

Transformation de contact

Comme il a déjà été signalé, il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'approximation pour calculer les valeurs propres de H . Parmi celles possibles, nous présentons la méthode de la transformation de contact qui permet d'écrire H sous une forme bloc-diagonale, après avoir effectué une suite de transformations de contact vibrationnelles [10] puis rotationnelles [13].

Transformations de contact vibrationnelles

Nous avons vu qu'il est possible, en supposant que les noyaux effectuent des mouvements de faible amplitude, de développer l'Hamiltonien de vibration-rotation sous la forme $H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots$

Les contributions de $H_1, H_2 \dots$ étant beaucoup plus faibles que celles de H_0 , ces Hamiltoniens peuvent être traités par un calcul de perturbation effectué dans la base des états propres de H_0 , mais l'application directe de la théorie des perturbations à l'Hamiltonien H conduit, dès le second ordre d'approximation, à des calculs particulièrement longs et complexes. La méthode de transformation de contact consiste à appliquer à H une ou plusieurs transformations unitaires permettant d'obtenir un opérateur possédant

les mêmes valeurs propres, mais plus facile à traiter.

Dans le cas des molécules étudiées dans cette thèse, de nombreuses combinaisons d'états vibrationnels ayant des énergies vibrationnelles comparables peuvent être trouvées. Ces états doivent donc être considérés simultanément car ils interagissent entre eux. On considère qu'ils se regroupent en polyades d'états en interaction. L'objectif des transformations de contact vibrationnelles est d'obtenir un Hamiltonien transformé H^T dont la matrice est bloc-diagonale dans la base de l'Hamiltonien H_0 , chaque bloc étant associé à une polyade donnée. Cela signifie que les transformations de contact éliminent ou rendent négligeables à certain ordre d'approximation les opérateurs qui couplent des états appartenant à des polyades différentes. Nous allons expliciter les transformations appliquées à l'Hamiltonien de départ H :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots \quad (1.54)$$

L'Hamiltonien transformé est obtenu en calculant :

$$H' = T_1 H T_1^{-1}, \quad (1.55)$$

où T_1 est une matrice unitaire. H_0 s'écrit aussi sous la forme d'un développement en série :

$$H' = H'_0 + H'_1 + H'_2 + \dots \quad (1.56)$$

T_1 est choisie de telle sorte que :

- * $H'_0 = H_0$;
- * La matrice représentant H'_1 dans la base $|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0$ se factorise en blocs correspondant aux polyades d'états en interaction.

Si on désire développer le calcul à un ordre d'approximation supérieur, on applique à H' une seconde transformation de contact :

$$H^T = T_2 H' T_2^{-1}, \quad (1.57)$$

avec :

$$H^T = H_0^T + H_1^T + H_2^T + \dots \quad (1.58)$$

T_2 est également une matrice unitaire et est choisie de telle sorte que :

- * $H_0^T = H'_0 = H_0$;
- * $H_1^T = H'_1$.
- * La matrice représentant H_2^T dans la base $|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0$ se factorise en blocs correspondant aux polyades d'états en interaction.

On peut poursuivre le traitement jusqu'à l'ordre d'approximation choisi. Ainsi, en utilisant cette méthode, il est en principe possible de factoriser la matrice Hamiltonienne, chaque bloc d'états vibrationnels pouvant être traité séparément.

Cependant, la restriction de l'Hamiltonien à une polyade d'états vibrationnels contient des paramètres non déterminables à partir des niveaux d'énergie expérimentaux. Comme l'a montré Watson [13], une nouvelle transformation appelée « transformation de contact rotationnelle » permet de réduire le nombre de termes de cet Hamiltonien pour que les termes restants soient tous déterminables à partir des résultats expérimentaux.

Transformations de contact rotationnelles

Deux cas sont distingués suivant qu'il s'agit d'un état vibrationnel isolé ou d'une polyade d'états interagissants.

Hamiltonien rotationnel pour les états isolés

Soit \mathcal{H}^T , la restriction de l'Hamiltonien transformé H^T à l'état vibrationnel $|v\rangle$:

$$\mathcal{H}^T = |v\rangle \langle v| H^T |v\rangle \langle v| = |v\rangle H_{vv} \langle v|. \quad (1.59)$$

Dans le sous-espace vibrationnel $|v\rangle$, H_{vv} n'agit plus que sur les fonctions rotationnelles. On pose :

$$H_{vv} = E_v + H_v^{rot}, \quad (1.60)$$

où :

- * La constante E_v représente l'énergie vibrationnelle de l'état $|v\rangle$;
- * H_v^{rot} est l'Hamiltonien rotationnel de l'état vibrationnel $|v\rangle$.

H_v^{rot} peut toujours être exprimé comme [13] :

$$H_v^{rot} = \sum_{p,q,r} h_v^{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p), \quad (1.61)$$

avec $p + q + r$ pair, car H_v^{rot} est hermitien (c'est-à-dire $H_v^{rot} = (H_v^{rot})^+$), invariant par rapport à l'inversion du temps ($H_v^{rot} = \tau H_v^{rot} \tau^{-1}$ avec τ l'opérateur d'inversion du temps) et appartient à la représentation totalement symétrique de la molécule étudiée. Les coefficients h_v^{pqr} sont réels et dépendent de l'état vibrationnel considéré.

Connaissant ces coefficients, on peut calculer les valeurs propres de H_v^{rot} par simple diagonalisation. Cela ne présente aucune difficulté de principe. Par contre, le problème inverse qui consiste à déterminer les h_v^{pqr} à partir des valeurs propres observées est beaucoup moins simple. En effet, il n'est pas évident que tous les coefficients h_v^{pqr} soient déterminables à partir des niveaux d'énergie expérimentaux. La problématique a été résolue par Watson [13] qui a montré que l'on peut définir une transformation unitaire réduisant H_v^{rot} en un Hamiltonien H_v^{red} possédant les mêmes valeurs propres que H_v^{rot} et dont les propriétés, pour une toupie asymétrique, sont les suivantes :

- * Il est totalement symétrique dans le groupe ponctuel $V \equiv D_2$ (groupe de rotation d'ordre 2), quelle que soit la symétrie de la molécule (il s'ensuit qu'il appartient également à la représentation totalement symétrique de la molécule considérée, qui, dans le cas de ClNO_2 , Cl_2CO et ClONO_2 , est respectivement de symétrie C_{2v} et C_s) ;
- * Son expression ne comporte qu'un nombre minimal de paramètres indépendants, déterminables à partir des résultats expérimentaux ;
- * Pour une réduction de type A [13], ses seuls éléments de matrice non nuls dans la base $|J, K\rangle$ satisfont à la règle $\Delta K = 0, \pm 2$. Notons que, pour les trois molécules étudiées, la réduction A a été utilisée pour des raisons pratiques, notamment puisque les analyses des travaux antérieurs avaient été effectuées avec cette réduction (facilitant les comparaisons) et donnaient des résultats satisfaisants.

Pour un état vibrationnel isolé, l'Hamiltonien H_v^{red} , écrit dans la réduction A , prend la forme générale suivante [13,21-23] :

$$\begin{aligned}
 H_v^{red} = & \left[A_v - \frac{1}{2}(B_v + C_v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B_v + C_v) \mathbf{J}^2 + \frac{1}{2}(B_v - C_v) J_{xy}^2 \\
 & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 \mathbf{J}^2 - \Delta_J^v (\mathbf{J}^2)^2 - \delta_K^v \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} - 2 \delta_J^v J_{xy}^2 \mathbf{J}^2 \\
 & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 \mathbf{J}^2 + H_{JK}^v J_z^2 (\mathbf{J}^2)^2 + H_J^v (\mathbf{J}^2)^3 \\
 & + h_K^v \{ J_z^4, J_{xy}^2 \} + h_{KJ}^v \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} \mathbf{J}^2 + 2 h_J^v J_{xy}^2 (\mathbf{J}^2)^2 \\
 & + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 \mathbf{J}^2 + L_{KJ}^v J_z^4 (\mathbf{J}^2)^2 + L_{JK}^v J_z^2 (\mathbf{J}^2)^3 + L_J^v (\mathbf{J}^2)^4 \\
 & + l_K^v \{ J_z^6, J_{xy}^2 \} + l_{KJ}^v \{ J_z^4, J_{xy}^2 \} \mathbf{J}^2 + l_{JK}^v \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} (\mathbf{J}^2)^2 + 2 l_J^v J_{xy}^2 (\mathbf{J}^2)^3 \\
 & + P_K^v J_z^{10} + P_{KKKJ}^v J_z^8 \mathbf{J}^2 + P_{KKJ}^v J_z^6 (\mathbf{J}^2)^2 + P_{KJJ}^v J_z^4 (\mathbf{J}^2)^3 + P_{KJJJ}^v J_z^2 (\mathbf{J}^2)^4 + P_J^v (\mathbf{J}^2)^5 \\
 & + p_K^v \{ J_z^8, J_{xy}^2 \} + p_{KKJ}^v \{ J_z^6, J_{xy}^2 \} \mathbf{J}^2 + p_{KJ}^v \{ J_z^4, J_{xy}^2 \} (\mathbf{J}^2)^2 + p_{KJJ}^v \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} (\mathbf{J}^2)^3 \\
 & + 2 p_J^v J_{xy}^2 (\mathbf{J}^2)^4 + Q_K^v J_z^{12} + R_K^v J_z^{14} + \dots
 \end{aligned} \tag{1.62}$$

avec :

$$J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2 \quad (1.63)$$

et l'anti-commutateur :

$$\{A, B\} = AB + BA. \quad (1.64)$$

Cet Hamiltonien, appelé « Hamiltonien de Watson », permet de tenir compte des effets de la distorsion centrifuge par des termes polynômiaux correspondant à un développement suivant les puissances des composantes du moment angulaire rotationnel. Les termes Δ_K^v , Δ_{JK}^v , Δ_J^v , ..., Q_K^v , R_K^v dans cet Hamiltonien sont appelées « constantes de distorsion ». L'Hamiltonien de Watson permet de reproduire de façon très satisfaisante les résultats expérimentaux dans le cas d'états non résonnants.

Hamiltonien rotationnel pour les états résonnants

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au modèle théorique utilisé pour le calcul des énergies de vibration-rotation lorsque l'on se trouve dans le cas d'états interagissants.

Il a été vu précédemment qu'après application d'une suite de transformations de contact vibrationnelles, la matrice Hamiltonienne se décompose en blocs de résonance, indépendants les uns des autres et de dimension finie. Pour chaque bloc traité séparément, une forme *a priori* de l'Hamiltonien peut être définie et s'écrira comme un développement de l'Hamiltonien à l'aide d'opérateurs bien choisis, dont les coefficients inconnus au départ pourront être déterminés à partir des valeurs expérimentales. Pour une polyade d'états interagissants correspondant à un bloc de résonance B de la matrice Hamiltonienne, la restriction \mathcal{H}^T de l'Hamiltonien H^T s'écrit :

$$\mathcal{H}^T = \sum_{v,v' \in B} |v\rangle \langle v| H^T |v'\rangle \langle v'| = \sum_{v,v' \in B} |v\rangle H_{vv'} \langle v'|, \quad (1.65)$$

avec $H_{vv'}$ un Hamiltonien qui opère uniquement sur les fonctions rotationnelles, et v et v' représentant deux états vibrationnels appartenant à la polyade.

Deux types d'opérateurs sont distingués :

* Opérateurs diagonaux en v

Dans le cas où $v = v'$, $H_{vv'}$ peut être mis sous la forme suivante :

$$H_{vv'} = E_v + H_v^{red}, \quad (1.66)$$

avec H_v^{red} défini dans l'équation (1.62). Une suite de transformations de contact rotationnelles peut être appliquée sur chaque sous-bloc diagonal en v du bloc de résonance, et transforme l'Hamiltonien initial H_{vv} en un Hamiltonien $H_{vv'}$ plus simple ayant la forme réduite proposée par Watson. Les résultats du paragraphe précédent restent alors valables.

* Opérateurs hors diagonaux en v

Pour la partie non diagonale en v de l'Hamiltonien $H_{vv'}$ (avec $v \neq v'$), les opérateurs rotationnels, susceptibles d'apparaître, dépendent des propriétés de symétrie des états $|v\rangle$ et $|v'\rangle$. L'Hamiltonien $H_{vv'}$ peut être mis sous la forme suivante :

$$H_{vv'} = H_{vv'}^A + H_{vv'}^C. \quad (1.67)$$

Dans cette expression, on distingue :

- Les opérateurs de type anharmonique (ou Fermi ou Darling-Dennison), dont les interactions impliquent des niveaux proches en énergie, de même symétrie et ayant la même valeur du nombre quantique J :

$$H_{vv'}^A = h_0^A + h_1^A J_z^2 + h_2^A \mathbf{J}^2 + h_3^A J_{xy}^2 + h_4^A \{J_z^2, J_{xy}^2\} ; \quad (1.68)$$

- Les opérateurs de type Coriolis, dont les interactions impliquent des niveaux proches en énergie et de symétrie différente :

$$H_{vv'}^C = h_1^C iJ_y + h_2^C \{J_x, J_z\} + h_3^C \{iJ_y, J_z^2\} + h_4^C \{\{J_x, J_z\} J_z^2\} + h_5^C \{J_-^3 - J_+^3\} + \dots \quad (1.69)$$

Généralement pour des molécules avec des symétries basses (par exemple C_s dans le cas de ClONO₂ et de l'isotopomère ³⁵Cl³⁷ClCO du phosgène), il existe trois types d'interactions de Coriolis :

- Coriolis de type A :

$$C^A = h_1^A J_z + h_2^A \{iJ_y, J_x\} + h_3^A J_z \mathbf{J}^2 + h_4^A J_z^3 + h_5^A \{J_z, J_{xy}^2\} + \dots \quad (1.70)$$

- Coriolis de type B :

$$C^B = h_1^B J_x + h_2^B \{iJ_y, J_z\} + h_3^B J_x \mathbf{J}^2 + h_4^B \{J_x, J_z^2\} + h_5^B \{J_-^3 + J_+^3\} + \dots \quad (1.71)$$

- Coriolis de type C :

$$C^C = h_1^C iJ_y + h_2^C \{J_x, J_z\} + h_3^C iJ_y \mathbf{J}^2 + h_4^C \{iJ_y, J_z^2\} + h_5^C \{J_-^3 - J_+^3\} + \dots \quad (1.72)$$

1.4. Applications aux molécules étudiées

Le chlorure de nitryle (ClNO_2), le phosgène (Cl_2CO) et le nitrate de chlore (ClONO_2) sont trois molécules non linéaires de type toupie asymétrique, dont les niveaux d'énergie sont bien décrits par l'approximation semi-rigide. Leurs structures attachées au repère mobile sont représentées dans les Figures 1.2 et 1.3. Compte tenu du choix des axes x, y, z , on identifie $x = b$, $y = c$ et $z = a$, correspondant à la représentation I^r (voisine d'une toupie *prolate*).

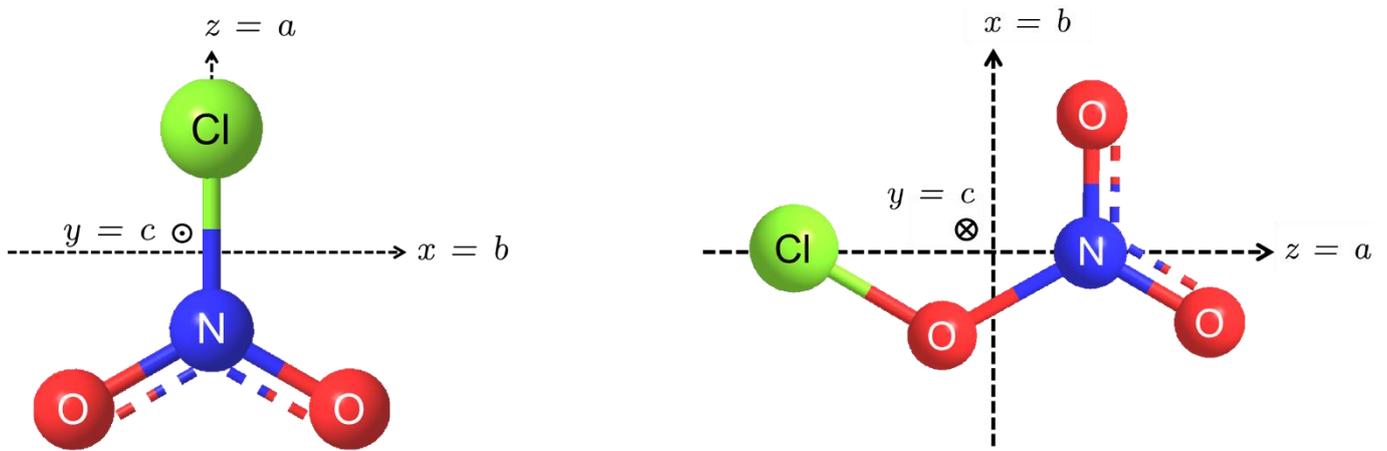


Figure 1.2 - Structures chimiques de ClNO_2 et ClONO_2 représentées avec les axes du repère mobile selon la représentation I^r .

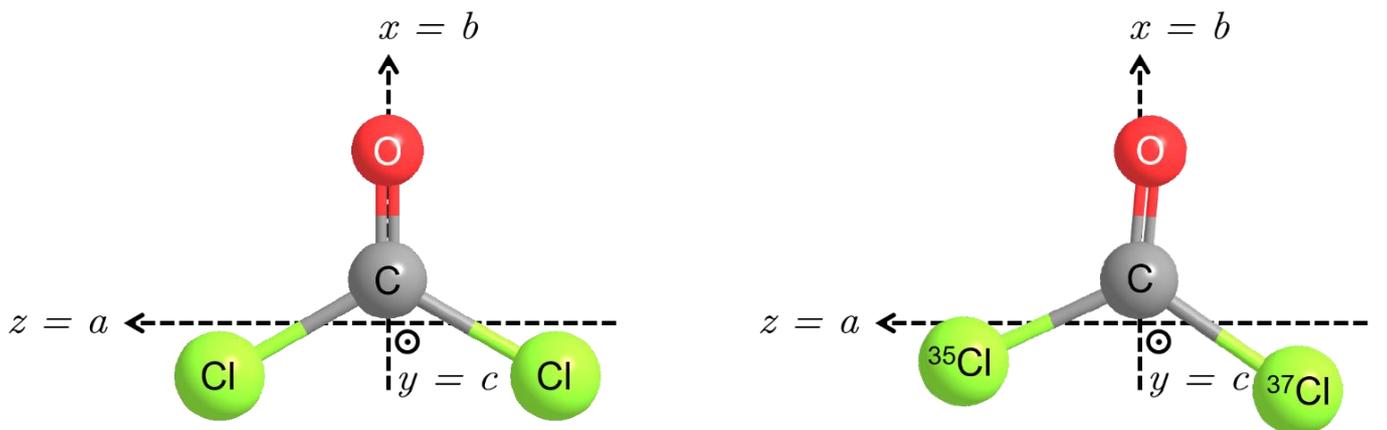


Figure 1.3 - Structures chimiques des isotopomères de Cl_2CO ($^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ à gauche, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ à droite) représentées avec les axes du repère mobile selon la représentation I^r .

À la symétrie de la configuration d'équilibre de la molécule est associé le groupe de symétrie (groupe ponctuel) de la molécule, défini comme le groupe des opérations de symétrie qui transforment cette configuration d'équilibre de la molécule en elle-même.

1.4.1. Groupe ponctuel de symétrie

Dans le cas de ClNO_2 et des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ du phosgène, le groupe de symétrie est le groupe C_{2v} , défini par quatre opérations de symétrie qui sont :

- * L'identité E ;
- * La rotation d'ordre deux, d'un angle π autour de l'axe z , notée C_2^z ;
- * La réflexion par rapport au plan xz de la molécule, notée σ_{xz} ;
- * La réflexion par rapport au plan yz , notée σ_{yz} .

La table de caractères du groupe comprend quatre représentations irréductibles non dégénérées, notées A_1 , A_2 , B_1 et B_2 .

En ce qui concerne ClONO_2 et l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ du phosgène, ce sont des molécules qui appartiennent au groupe de symétrie C_s , défini par les deux opérations de symétrie suivantes :

- * L'identité E ;
- * La réflexion par rapport au plan xz de la molécule, notée σ_{xz} .

La table de caractères du groupe C_s comprend deux représentations irréductibles non dégénérées, notées A' et A'' .

L'ensemble des résultats essentiels concernant les propriétés de symétrie du groupe C_{2v} , pour ClNO_2 et de l'isotopomère $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ (ou $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$), et du groupe C_s pour ClONO_2 et l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ sont regroupés respectivement dans les Tableaux 1.2 et 1.3 qui listent :

- * La table de caractères du groupe ;
- * Les types de symétrie des composantes d'un vecteur polaire \mathbf{T} (coordonnées de translation (T_x, T_y, T_z)) dans le référentiel mobile $(O'xyz)$;
- * Les types de symétrie des composantes d'un vecteur axial \mathbf{R} (coordonnées de rotation (R_x, R_y, R_z)) dans le référentiel mobile $(O'xyz)$;
- * Les types de symétrie des coordonnées normales sans dimension $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}$.

Tableau 1.2 – Table de caractères du groupe C_{2v} dont les propriétés de symétrie sont appliquées pour ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ du phosgène.

	E	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}	Vecteur		Coordonnées normales
					Polaire	Axial	
A_1	1	1	1	1	T_z		q_1, q_2, q_3
A_2	1	1	-1	-1		R_z	
B_1	1	-1	1	-1	T_x	R_y	q_5, q_6
B_2	1	-1	-1	1	T_y	R_x	q_4

Tableau 1.3 – Table de caractères du groupe C_s dont les propriétés de symétrie sont appliquées pour ClONO_2 et l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ du phosgène.

	E	σ_{xz}	Vecteur		Coordonnées normales	
			Polaire	Axial	ClONO_2	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$
A'	1	1	T_x, T_z	R_y	$q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6, q_7$	q_1, q_2, q_3, q_4, q_5
A''	1	-1	T_y	R_x, R_z	q_8, q_9	q_6

1.4.2. Modes normaux de vibration et symétrie des fonctions d'onde vibrationnelles de H_{0V}

En accord avec l'approximation semi-rigide, présentée dans la section 1.2, les modes normaux, leur type de symétrie et celle des fonctions d'onde vibrationnelles sont obtenus pour les deux molécules étudiées.

Modes normaux de vibration

Les $3N$ petits déplacements $\Delta\mathbf{r}_i$, avec $1 \leq i \leq N$ introduits dans la section 1.2, se décomposent en une combinaison de plusieurs représentations irréductibles, notée Γ_{3N} .

Dans le cas de ClNO_2 et des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ du phosgène, celle-ci s'obtient à partir du **Tableau 1.2** :

$$\Gamma_{3N} = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 4B_1 \oplus 3B_2. \quad (1.73)$$

Pour ClONO_2 , Γ_{3N} s'obtient à partir du **Tableau 1.3** :

$$\Gamma_{3N} = 10A' \oplus 5A''. \quad (1.74)$$

En procédant de la même manière pour l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ du phosgène :

$$\Gamma_{3N} = 8A' \oplus 4A''. \quad (1.75)$$

En accord avec les conditions d'Eckart données dans l'équation (1.12), la combinaison de représentations irréductibles des modes normaux de vibration, notée Γ_{3N-6} , s'obtient en retirant à Γ_{3N} la contribution des mouvements des atomes correspondant à des translations et des rotations globales.

Pour ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ du phosgène, Γ_{3N-6} est déduite de l'équation (1.73) :

$$\Gamma_{3N-6} = 3A_1 \oplus 2B_1 \oplus B_2. \quad (1.76)$$

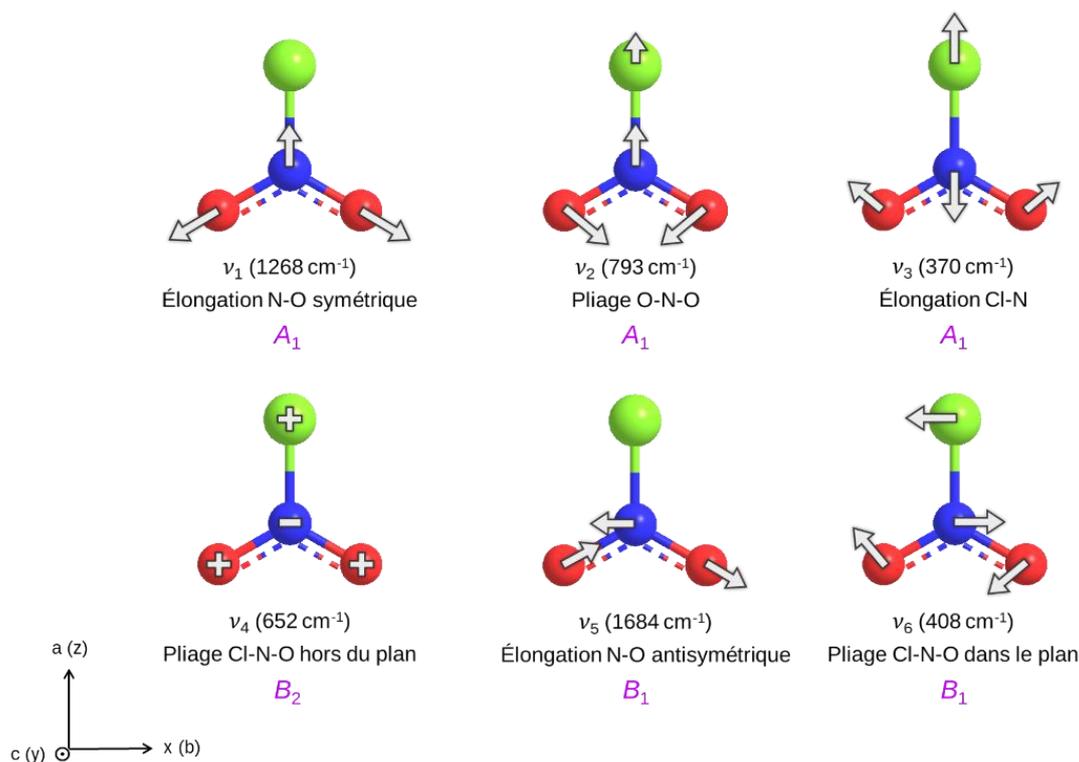
Dans le cas de ClONO_2 , elle est déduite de l'équation (1.74) :

$$\Gamma_{3N-6} = 7A' \oplus 2A''. \quad (1.77)$$

Pour $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, Γ_{3N-6} est déduite de l'équation (1.75) :

$$\Gamma_{3N-6} = 5A' \oplus A''. \quad (1.78)$$

La **Figure 1.4** illustre les mouvements de faible amplitude des atomes constituant ClNO_2 pour les six modes normaux ν_i qui ont les mêmes symétries que les coordonnées normales sans dimension q_i (avec $1 \leq i \leq 6$). La représentation irréductible de chaque mode normal, la nature du mouvement, ainsi que la fréquence de vibration en cm^{-1} sont indiquées. Cette figure montre que les modes $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_5$ et ν_6 correspondent à des déplacements des atomes à l'intérieur du plan de la molécule, et que seul le mode ν_4 est caractérisé par un mouvement en dehors de ce plan.

Figure 1.4 – Modes de vibration de ClNO_2 .

Les Figures 1.5 et 1.6 illustrent les mouvements de faible amplitude des atomes constituant Cl_2CO pour les six modes normaux ν_i qui ont les mêmes symétries que les coordonnées normales sans dimension q_i (avec $1 \leq i \leq 6$). La représentation irréductible de chaque mode normal, la nature du mouvement, ainsi que la fréquence de vibration en cm^{-1} sont indiquées. Dans le cas des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$, la Figure 1.5 montre que les modes ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_5 et ν_6 correspondent à des déplacements des atomes à l'intérieur du plan de la molécule, et que seul le mode ν_4 est caractérisé par un mouvement en dehors de ce plan. Dans le cas de l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, la Figure 1.6 montre que les modes ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 et ν_5 correspondent à des déplacements des atomes à l'intérieur du plan de la molécule, et que seul le mode ν_6 est caractérisé par un mouvement en dehors de ce plan.

La Figure 1.7 illustre les mouvements de faible et de grande amplitudes des atomes constituant ClONO_2 pour les neuf modes normaux ν_i (avec $1 \leq i \leq 9$). La représentation irréductible de chaque mode normal, la nature du mouvement, ainsi que la fréquence de vibration en cm^{-1} sont indiquées. Cette figure montre qu'excepté les modes ν_8 et ν_9 qui caractérisent des mouvements des atomes en dehors du plan de la molécule, les modes ν_1 à ν_7 correspondent à des mouvements à l'intérieur de ce plan.

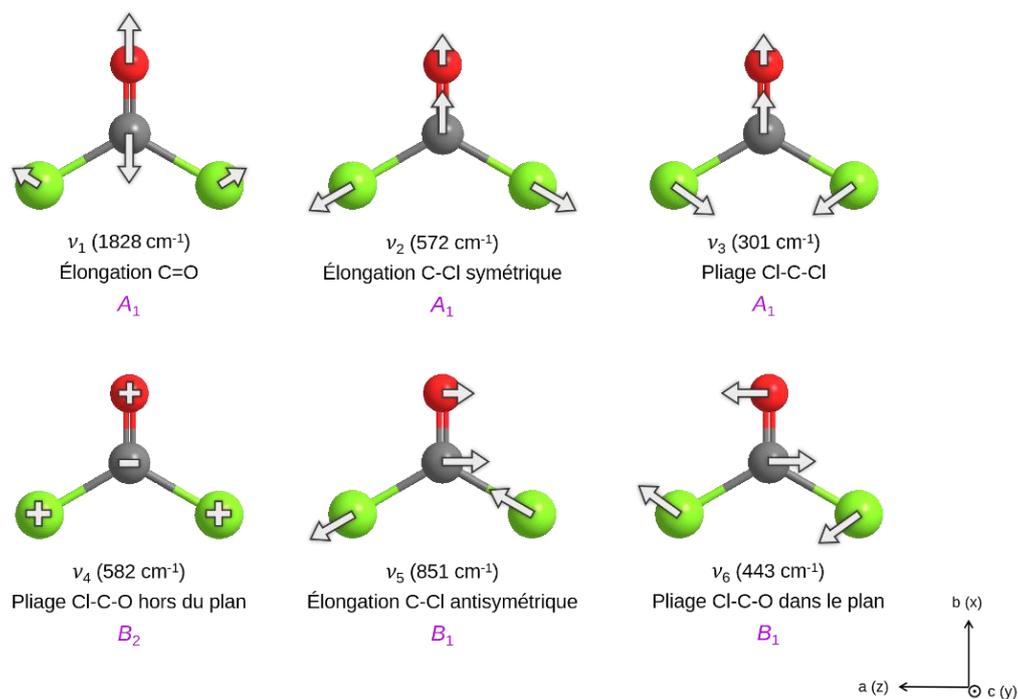


Figure 1.5 - Modes de vibration des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ du phosgène.

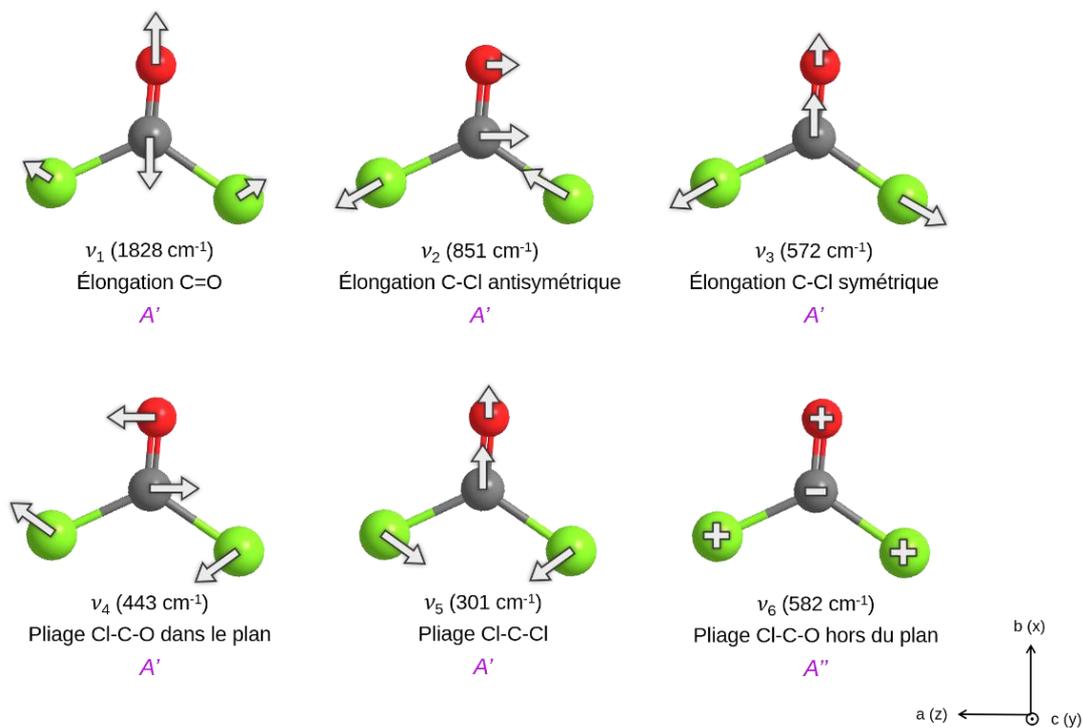
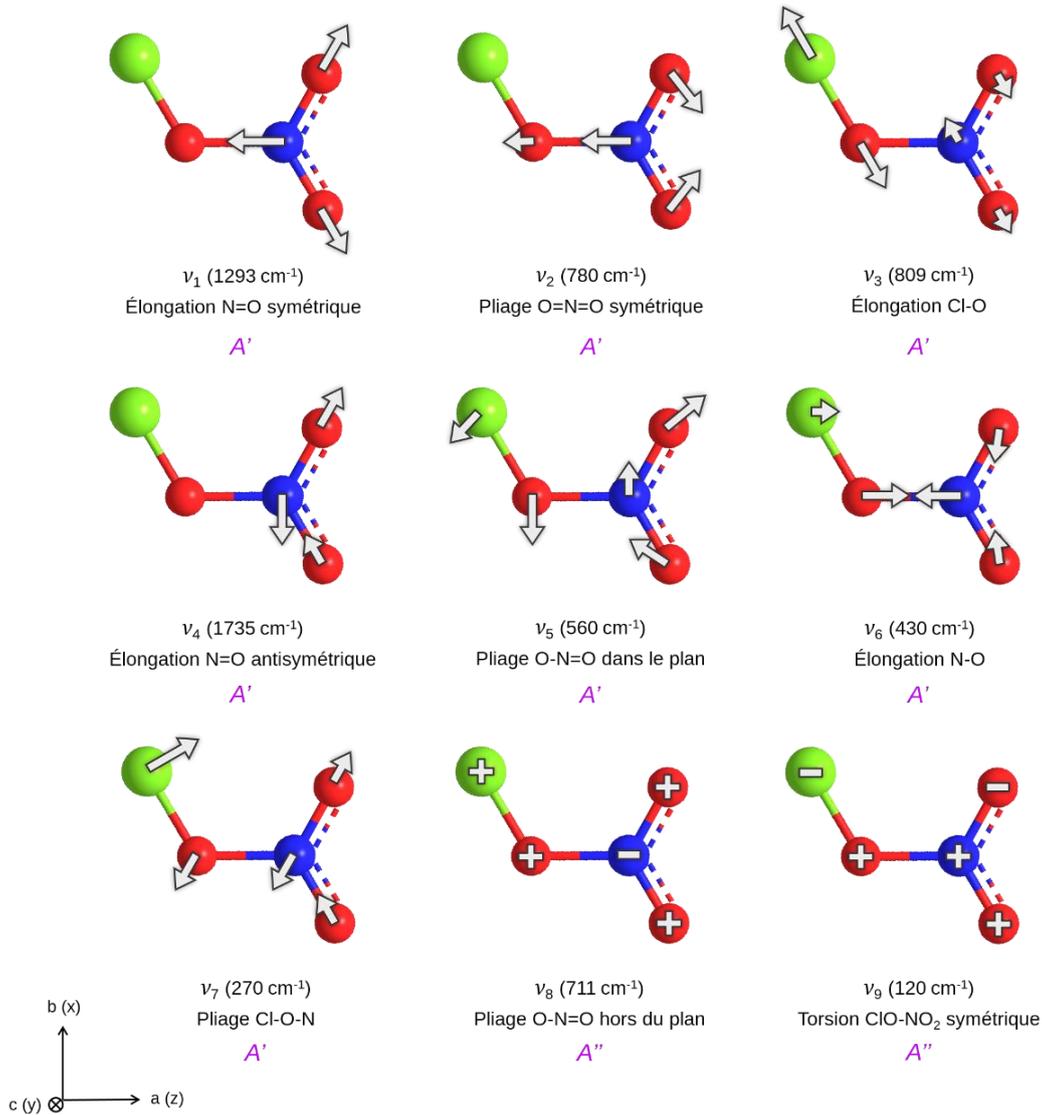


Figure 1.6 - Modes de vibration de l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ du phosgène.


 Figure 1.7 – Modes de vibration de ClONO₂.

Symétrie des fonctions d'onde vibrationnelles

Le type de symétrie $\Gamma(|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0)$ d'un état vibrationnel $|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0$ est le produit direct des types de symétrie $\Gamma(|v_s\rangle)$ de chacun des états vibrationnels $|v_s\rangle$ le composant :

$$\Gamma(|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0) = \Gamma(|v_1\rangle) \otimes \Gamma(|v_2\rangle) \otimes \dots \otimes \Gamma(|v_s\rangle). \quad (1.79)$$

Le type de symétrie $\Gamma(|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0)$ de l'état propre $|v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle_0$ de l'Hamiltonien vibrationnel d'ordre zéro H_{0V} peut être déterminé à partir du type de coordonnées normales $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$. En effet, le type de symétrie $\Gamma(|v_s\rangle)$ d'un état propre $|v_s\rangle$ d'un oscillateur harmonique à une dimension peut être déterminé à partir du type de symétrie de la coordonnée normale correspondante

q_s puisque la fonction d'onde est une fonction paire (respectivement impaire) de la coordonnée normale q_s lorsque le nombre quantique vibrationnel v_s est pair (respectivement impair).

À partir des Tableaux 1.2 et 1.3, il peut donc être déduit pour :

* ClNO_2 , $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$:

$$\Gamma(|v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6\rangle_0) = \begin{cases} A_1 & \text{si } v_5 + v_6 \text{ pair et } v_4 \text{ pair} \\ B_2 & \text{si } v_5 + v_6 \text{ pair et } v_4 \text{ impair} \\ B_1 & \text{si } v_5 + v_6 \text{ impair et } v_4 \text{ pair} \\ A_2 & \text{si } v_5 + v_6 \text{ impair et } v_4 \text{ impair} \end{cases} . \quad (1.80)$$

* ClONO_2 :

$$\Gamma(|v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7, v_8, v_9\rangle_0) = \begin{cases} A' & \text{si } v_8 + v_9 \text{ pair} \\ A'' & \text{si } v_8 + v_9 \text{ impair} \end{cases} . \quad (1.81)$$

* $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$:

$$\Gamma(|v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6\rangle_0) = \begin{cases} A' & \text{si } v_6 \text{ pair} \\ A'' & \text{si } v_6 \text{ impair} \end{cases} . \quad (1.82)$$

1.4.3. Symétrie des fonctions d'onde de vibration-rotation

Symétrie des fonctions d'onde rotationnelles

Quel que soit le groupe ponctuel d'une molécule, son ellipsoïde d'inertie possède au moins trois plans de symétrie et trois axes binaires. L'Hamiltonien de rotation d'une molécule, pour un état vibrationnel isolé, est donc invariant dans le groupe de symétrie V (ou D_2) qui possède les quatre opérations de symétries suivantes :

* L'identité E ;

* Trois rotations d'ordre deux, d'angle π autour des axes x, y, z , notées respectivement C_2^x, C_2^y, C_2^z .

Ces quatre opérations de symétrie déterminent quatre représentations irréductibles non dégénérées, notées A, B_x, B_y et B_z . La table de caractères du groupe qui comprend ces quatre représentations irréductibles est donnée dans le Tableau 1.4.

Il a été vu précédemment que les fonctions propres de l'Hamiltonien de rotation H_{0R} sont obtenues en diagonalisant ce dernier dans la base standard $|J, K\rangle$. Les états $|J, K_a, K_c\rangle$ s'expriment donc comme des combinaisons linéaires des états $|J, K\rangle$. On s'intéresse d'abord aux propriétés de symétrie de ces derniers afin d'en déduire ensuite la symétrie des états $|J, K_a, K_c\rangle$.

Tableau 1.4 – Table de caractères du groupe de symétrie $V(x, y, z)$ ou D_2 .

	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
A	1	1	1	1
B_z	1	1	-1	-1
B_y	1	-1	1	-1
B_x	1	-1	-1	1

Pour cela, la base symétrisée des fonctions d'onde rotationnelles, appelée « base de Wang » [24], est introduite :

$$\left\{ \begin{array}{l} |J, 0, +\rangle = |J, 0\rangle, \\ |J, K, +\rangle = (|J, K\rangle + |J, -K\rangle)/\sqrt{2} \quad \text{pour } K > 0, \\ |J, K, -\rangle = (|J, K\rangle - |J, -K\rangle)/\sqrt{2} \quad \text{pour } K > 0. \end{array} \right. \quad (1.83)$$

Dans cette base de Wang, les éléments de matrices de H_{0R} connectant les états $|J, K, +\rangle$ et $|J, K, -\rangle$ disparaissent ainsi que les éléments connectant des valeurs paires et impaires de K . La matrice peut donc être découpée en quatre sous-matrices indépendantes, désignées généralement par E^+ , E^- , O^+ et O^- pour chaque valeur de J et dépendant de la parité de K (E pour les états avec K pair, O pour les états avec K impair). Ces états se transforment de la manière suivante sous l'effet des opérations du groupe de symétrie D_2 :

$$\begin{aligned} C_2^x |J, K, +\rangle &= (-1)^J |J, K, +\rangle, \\ C_2^y |J, K, +\rangle &= (-1)^{J-K} |J, K, +\rangle, \\ C_2^z |J, K, +\rangle &= (-1)^K |J, K, +\rangle. \end{aligned} \quad (1.84)$$

$$\begin{aligned}
 C_2^x |J, K, -\rangle &= (-1)^{J+1} |J, K, -\rangle, \\
 C_2^y |J, K, -\rangle &= (-1)^{J-K+1} |J, K, -\rangle, \\
 C_2^z |J, K, -\rangle &= (-1)^K |J, K, -\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{1.85}$$

Les relations (1.84) et (1.85) nous permettent donc de déterminer la manière dont se transforment les états $|J, K, \pm\rangle$ lorsqu'on leur applique chacune des trois rotations, c'est-à-dire leur type de symétrie par rapport au groupe V . D'après ces relations :

* Pour une molécule symétrique allongée, avec $K = K_a$:

$$C_2^{z=a} |J, K_a\rangle = (-1)^{K_a} |J, K_a\rangle. \tag{1.86}$$

* Pour une molécule symétrique aplatie, avec $K = K_c$:

$$C_2^{z=c} |J, K_c\rangle = (-1)^{K_c} |J, K_c\rangle. \tag{1.87}$$

Les types de symétrie des fonctions $|J, K, \pm\rangle$ de la base symétrisée de Wang par rapport au groupe $V(x, y, z)$ sont regroupés dans le **Tableau 1.5**.

Tableau 1.5 – Symétries des fonctions $|J, K, \pm\rangle$ de la base symétrisée de Wang dans le groupe $V(x, y, z)$.

Parité de J	Pair	Impair
Etat	Symétrie	
E^+	A	B_z
E^-	B_z	A
O^+	B_x	B_y
O^-	B_x	B_x

ClNO_2 , Cl_2CO et ClONO_2 étant des rotateurs faiblement asymétriques voisins de rotateurs symétriques allongés ($\kappa = -0.6957$ pour ClNO_2 [25], $\kappa \sim -0.6$ pour Cl_2CO [26] et $\kappa \sim -0.9$ pour ClONO_2 [27]), les axes principaux d'inertie a, b, c (les constantes d'inertie étant telles que $A > B > C$) aux axes moléculaires z, x, y .

Dans ces conditions, la relation entre les représentations irréductibles du groupe $V(x,y,z)$ et celles du groupe $V(a,b,c)$ est définie comme :

$$\begin{aligned} A &\longrightarrow A, \\ B_x &\longrightarrow B_b, \\ B_y &\longrightarrow B_c, \\ B_z &\longrightarrow B_a. \end{aligned}$$

On peut alors déterminer dans le groupe $V(a,b,c)$ les types de symétrie des fonctions $|J, K_a, K_c\rangle$ qui, en réalité, ne dépendent que de la parité de K_a et K_c , et sont donnés dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 – Symétries des niveaux rotationnels $|J, K_a, K_c\rangle$ par rapport au groupe $V(a,b,c)$ dans la représentation I^r .

K_a	K_c	Symétrie
pair	pair	A
pair	impair	B_b
impair	pair	B_c
impair	impair	B_a

Le groupe C_{2v} étant isomorphe au groupe $V(a,b,c)$, et compte tenu du choix des axes (a,b,c) , les opérations du groupe C_{2v} , à savoir C_2^z , σ_{xz} et σ_{yz} , sont équivalentes respectivement aux opérations C_2^a , C_2^c et C_2^b du groupe $V(a,b,c)$ (cf. Tableau 1.7). La correspondance avec le groupe de permutation-inversion (PI) dont il sera utile plus tard : l'opération (12) traduit la permutation des noyaux d'oxygène identiques, E^* est le changement de signe des positions de tous les noyaux par rapport au centre de masse et (12)* la permutation des noyaux d'oxygène identiques suivie de l'opération E^* .

Le groupe C_s étant un sous-groupe homomorphe du groupe V , la correspondance entre les éléments de symétrie des quatre groupes est établie dans le Tableau 1.8.

À partir des équations (1.83), (1.84) et (1.85), ainsi que des Tableaux 1.7 et 1.8, on peut déduire les symétries des fonctions $|J, K, \pm\rangle$ de la base symétrisée de Wang (cf. Tableau 1.9) et les symétries des niveaux rotationnels $|J, K_a, K_c\rangle$ pour les molécules ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ (cf. Tableau 1.10), ainsi que les molécules ClONO_2 et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ (cf. Tableau 1.11). Dans le cas de ClONO_2 , les symétries des niveaux rotationnels $|J, K_a, K_c\rangle$ ne dépendent que de la parité de K_c .

Tableau 1.7 – Correspondance entre les éléments de symétrie des groupes C_{2v} , $V(x,y,z)$, $V(a,b,c)$ et le groupe de permutation-inversion (PI).

Groupe	Eléments de symétrie			
C_{2v}	E	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}
$V(x,y,z)$	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
$V(a,b,c)$	E	C_2^a	C_2^c	C_2^b
PI	E	(12)	E^*	(12)*

Tableau 1.8 – Correspondance entre les éléments de symétrie des groupes C_s , $V(x,y,z)$, $V(a,b,c)$ et le groupe PI.

Groupe	Eléments de symétrie	
C_{2v}	E	σ_{xz}
$V(x,y,z)$	E	C_2^y
$V(a,b,c)$	E	C_2^c
PI	E	E^*

Tableau 1.9 – Symétries des fonctions $|J, K, \pm\rangle$ de la base symétrisée de Wang pour ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$, ainsi que pour ClONO_2 et l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$.

Parité de J	Pair		Impair	
Molécules	$\text{ClNO}_2,$ $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}, ^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$	$\text{ClONO}_2,$ $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$	$\text{ClNO}_2,$ $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}, ^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$	$\text{ClONO}_2,$ $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$
Groupe de symétrie	C_{2v}	C_s	C_{2v}	C_s
Etat	Symétrie		Symétrie	
E^+	A_1	A'	A_2	A''
E^-	A_2	A''	A_1	A'
O^+	B_2	A''	B_1	A'
O^-	B_1	A'	B_2	A''

 Tableau 1.10 – Symétries des niveaux rotationnels $|J, K_a, K_c\rangle$ pour ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ par rapport au groupe C_{2v} .

Molécules		$\text{ClNO}_2, ^{35}\text{Cl}_2\text{CO}, ^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$
Groupe de symétrie		C_{2v}
K_a	K_c	Symétrie
pair	pair	A_1
pair	impair	A_2
impair	pair	B_1
impair	impair	B_2

 Tableau 1.11 – Symétries des niveaux rotationnels $|J, K_a, K_c\rangle$ pour ClONO_2 et l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ par rapport au groupe C_s .

Molécules	$\text{ClONO}_2, ^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$
Groupe de symétrie	C_s
Parité de K_c	Symétrie
pair	A'
impair	A''

Dans le cas de ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$, en rassemblant les résultats du **Tableau 1.10** et ceux de la relation (1.80), les symétries des fonctions d'onde de vibration peuvent être obtenues (cf. **Tableau 1.12**). Pour ClONO_2 , en rassemblant les résultats du **Tableau 1.11** et ceux de la relation (1.81), les symétries des fonctions d'onde de vibration sont regroupées dans le **Tableau 1.13**. Similairement, pour l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, en rassemblant les résultats du **Tableau 1.11** et ceux de la relation (1.82), les symétries des fonctions d'onde de vibration sont regroupées dans le **Tableau 1.14**.

Tableau 1.12 – Symétrie des états de vibration-rotation $|v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, J, K_a, K_c\rangle$ pour ClNO_2 et les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ par rapport au groupe C_{2v} . Les niveaux avec un poids statistique non nul sont indiqués avec un astérisque (*).

Molécules				$\text{ClNO}_2, ^{35}\text{Cl}_2\text{CO}, ^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$
Groupe de symétrie				C_{2v}
$v_5 + v_6$	v_4	K_a	K_c	Symétrie
pair	pair	pair	pair	A_1^*
pair	pair	pair	impair	A_2^*
pair	pair	impair	pair	B_1
pair	pair	impair	impair	B_2
impair	impair	pair	pair	A_2^*
impair	impair	pair	impair	A_1^*
impair	impair	impair	pair	B_2
impair	impair	impair	impair	B_1
impair	pair	pair	pair	B_1
impair	pair	pair	impair	B_2
impair	pair	impair	pair	A_1^*
impair	pair	impair	impair	A_2^*
pair	impair	pair	pair	B_2
pair	impair	pair	impair	B_1
pair	impair	impair	pair	A_2^*
pair	impair	impair	impair	A_1^*

Tableau 1.13 - Symétrie des états de vibration-rotation $|v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7, v_8, v_9, J, K_c\rangle$ pour ClONO₂ par rapport au groupe C_s .

Molécule		ClONO ₂
Groupe de symétrie		C_s
$v_8 + v_9$	K_c	Symétrie
pair	pair	A'
pair	impair	A''
impair	pair	A''
impair	impair	A'

Tableau 1.14 - Symétrie des états de vibration-rotation $|v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, J, K_c\rangle$ pour l'isotopomère ³⁵Cl³⁷ClCO par rapport au groupe C_s .

Molécule		³⁵ Cl ³⁷ ClCO
Groupe de symétrie		C_s
v_6	K_c	Symétrie
pair	pair	A'
pair	impair	A''
impair	pair	A''
impair	impair	A'

1.4.4. Règles de sélection dans le cas d'une toupie asymétrique

Une transition de vibration-rotation entre deux niveaux i (initial) et f (final) caractérisés par les états $|v''_1, v''_2, v''_3, \dots, v''_{3N-6}, J'' K''_a K''_c\rangle$ et $|v'_1, v'_2, v'_3, \dots, v'_{3N-6}, J' K'_a K'_c\rangle$ est permise si les composantes μ_Δ du moment dipolaire μ sur les axes du repère fixe $\Delta = X, Y, Z$ possèdent des éléments matriciels non nuls

M_{Δ}^{if} , soit :

$$M_{\Delta}^{if} = \langle v'_1, v'_2, v'_3, \dots, v'_{3N-6}, J' K'_a K'_c | \mu_{\Delta} | v''_1, v''_2, v''_3, \dots, v''_{3N-6}, J'' K''_a K''_c \rangle \neq 0, \quad (1.88)$$

avec :

$$\mu_{\Delta} = \sum_{\delta=a,b,c} \mu_{\delta} \Phi_{\Delta\delta}, \quad (1.89)$$

où μ_{Δ} est la composante du moment dipolaire μ sur les axes du repère fixe $\Delta = X, Y, Z$, μ_{δ} est la composante du moment dipolaire μ sur les axes du repère mobile a, b, c , et $\Phi_{\Delta\delta}$ est le cosinus directeur des angles entre les deux axes δ et Δ .

La condition $M_{\Delta}^{if} \neq 0$ implique nécessairement que cet élément matriciel soit totalement symétrique dans le groupe de symétrie de la molécule, ce qui donne :

$$\begin{aligned} & \Gamma(|v'_1, v'_2, v'_3, \dots, v'_{3N-6}, J' K'_a K'_c\rangle) \otimes \Gamma(\mu_{\Delta}) \otimes \Gamma(|v''_1, v''_2, v''_3, \dots, v''_{3N-6}, J'' K''_a K''_c\rangle) \\ &= \begin{cases} A' & \text{pour les molécules ClONO}_2 \text{ et } {}^{35}\text{Cl}{}^{37}\text{ClCO (dans le groupe } C_s) \\ A_1 & \text{pour les molécules ClNO}_2, {}^{35}\text{Cl}_2\text{CO et } {}^{37}\text{Cl}_2\text{CO (dans le groupe } C_{2v}) \end{cases}. \end{aligned} \quad (1.90)$$

La symétrie de μ_{Δ} est donnée par :

$$\Gamma(\mu_{\Delta}) = \begin{cases} A'' & \text{pour les molécules ClONO}_2 \text{ et } {}^{35}\text{Cl}{}^{37}\text{ClCO} \\ A_2 & \text{pour les molécules ClNO}_2, {}^{35}\text{Cl}_2\text{CO et } {}^{37}\text{Cl}_2\text{CO} \end{cases}, \quad (1.91)$$

ce qui impose :

$$\begin{aligned} & \Gamma(|v'_1, v'_2, v'_3, \dots, v'_{3N-6}, J' K'_a K'_c\rangle) \otimes \Gamma(|v''_1, v''_2, v''_3, \dots, v''_{3N-6}, J'' K''_a K''_c\rangle) \\ &= \begin{cases} A'' & \text{pour les molécules ClONO}_2 \text{ et } {}^{35}\text{Cl}{}^{37}\text{ClCO} \\ A_2 & \text{pour les molécules ClNO}_2, {}^{35}\text{Cl}_2\text{CO et } {}^{37}\text{Cl}_2\text{CO} \end{cases}, \end{aligned} \quad (1.92)$$

et correspond aux seules transitions « permises » suivantes :

$$\begin{aligned} & \text{Pour ClONO}_2 \text{ et } {}^{35}\text{Cl}{}^{37}\text{ClCO} : A' \leftrightarrow A''. \\ & \text{Pour ClNO}_2, {}^{35}\text{Cl}_2\text{CO et } {}^{37}\text{Cl}_2\text{CO} : \begin{cases} A_1 \leftrightarrow A_2 \\ B_1 \leftrightarrow B_2 \end{cases}. \end{aligned} \quad (1.93)$$

De plus, les transitions étudiées étant des transitions dipolaires électriques, la règle de sélection sur le nombre quantique J se traduit par :

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (1.94)$$

Les transitions avec $\Delta J = 0$ forment la branche Q , celles avec $\Delta J = -1$ forment la branche P , et celles avec $\Delta J = +1$ forment la branche R .

Par convention, la transition faisant intervenir la composante du moment dipolaire :

- * sur l'axe a est appelée transition de type a ;
- * sur l'axe b est appelée transition de type b ;
- * sur l'axe c est appelée transition de type c .

Le Tableau 1.15 présente les règles de sélection des transitions dipolaires électriques pour une molécule de type toupie asymétrique. Pour une molécule non linéaire et de symétrie plus basse comme ClONO_2 , les transitions de type a ou b peuvent intervenir simultanément dans une bande donnée ; ces bandes sont dites « hybrides ».

Tableau 1.15 – Règles de sélection des transitions dipolaires électriques pour une molécule de type toupie asymétrique.

	ΔK_a	ΔK_c	$K'_a K'_c \leftrightarrow K''_a K''_c$
$\mu_a \neq 0$, type a	$0, \pm 2, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$pp \leftrightarrow pi$ ou $ii \leftrightarrow pi$
$\mu_b \neq 0$, type b	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$pp \leftrightarrow ii$ ou $pi \leftrightarrow ip$
$\mu_c \neq 0$, type c	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$0, \pm 2, \dots$	$pp \leftrightarrow ip$ ou $pi \leftrightarrow ii$

Note : p = pair, i = impair.

1.4.5. Fonction de spin nucléaire et poids statistique

Pour une molécule de type XYZ_2 , lors de l'échange de deux noyaux identiques, la fonction d'onde totale doit, d'après les règles d'exclusion de Pauli, changer de signe pour des fermions ou rester inchangée pour des bosons. Les propriétés de symétrie de la fonction d'onde totale déterminent le poids statistique des niveaux et l'intensité des transitions observées.

La fonction d'onde totale Ψ_{tot} peut s'écrire approximativement sous la forme :

$$\Psi_{tot} \approx \Psi_{elec} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_{nuc}, \quad (1.95)$$

avec Ψ_{elec} la fonction d'onde électronique, Ψ_{vib} la fonction d'onde vibrationnelle, Ψ_{rot} la fonction d'onde rotationnelle et Ψ_{nuc} la fonction d'onde nucléaire. Afin de déterminer les propriétés de symétrie de la fonction d'onde totale, il est important de classer individuellement la symétrie des fonctions Ψ_{elec} , Ψ_{vib} , Ψ_{rot} et Ψ_{nuc} .

Dans le cas de $\text{ClN}^{16}\text{O}_2$ qui appartient au groupe C_{2v} , la fonction d'onde électronique dans l'état fondamental est totalement symétrique (symétrie A_1). Les symétries des fonctions d'onde vibrationnelle et rotationnelle sont données respectivement dans l'équation (1.80) et le Tableau 1.10. Quant à la fonction d'onde nucléaire, dans le cas de $\text{ClN}^{16}\text{O}_2$, elle doit être symétrique par rapport à l'échange (permutation (12)) des noyaux d'oxygène et rester inchangée par l'opération du changement de signe de toutes les coordonnées du laboratoire (E^*).

Soit I le spin d'une des particules identiques. On peut montrer que le nombre d'états de spin symétrique est $(2I + 1)(I + 1)$, celui des états de spin antisymétriques $(2I + 1)I$. Par conséquent, le rapport des dégénérescences nucléaires des états antisymétriques et symétriques de spin nucléaire vaut $\frac{I}{I+1}$. Pour l'oxygène ^{16}O , on a $I = 0$, ce qui induit que les états antisymétriques de spin de $\text{ClN}^{16}\text{O}_2$ n'existent pas.

Dans le cas de $\text{ClN}^{16}\text{O}_2$, les noyaux identiques (noyaux d'oxygène) obéissent à la statistique de Bose-Einstein, imposant à la fonction d'onde totale d'être inchangée lors de l'échange de ces deux noyaux et est donc de symétrie A_1 ou A_2 .

D'après le Tableau 1.12 qui donne les symétries des niveaux de vibration-rotation de ClNO_2 , on en déduit que seuls existent les niveaux de vibration-rotation marqués d'un astérisque (*), ce qui s'écrit de façon synthétique :

$$v_5 + v_6 + v_4 + K_a. \quad (1.96)$$

Pour l'état fondamental ($\sum_t v_t = 0$), seuls les états avec K_a pair existent pour $\text{ClN}^{16}\text{O}_2$.

1.5. Mécanismes d'élargissement spectral et profils spectraux

1.5.1. Spectroscopie d'absorption en phase gazeuse

Un rayonnement d'intensité $I_0(\sigma)$ traverse un milieu absorbant mais non diffusant et non émissif. L'intensité $I(\sigma)$ du faisceau au nombre d'onde σ , après un parcours de longueur ℓ dans le milieu, dépend de l'interaction entre le rayonnement et la matière. Une représentation schématique du transfert radiatif est présentée dans la Figure 1.8.

Le coefficient d'absorption $\varepsilon(\sigma)$ est défini comme la diminution relative de l'intensité du faisceau au nombre d'onde σ par unité de longueur de trajet [28] :

$$\varepsilon(\sigma) = -\frac{1}{I(\sigma)} \frac{dI(\sigma)}{d\ell}. \quad (1.97)$$

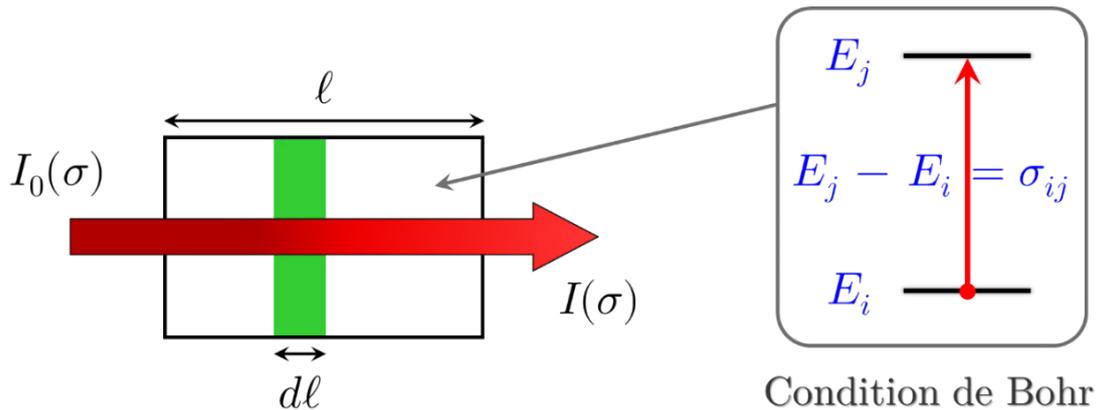


Figure 1.8 – Schéma de principe du transfert radiatif.

Son unité est la longueur réciproque ou cm^{-1} . La forme intégrale de l'équation (1.97) pour un milieu homogène est la loi de Beer-Lambert :

$$I(\sigma) = I_0(\sigma) \exp(-\varepsilon(\sigma)\ell). \quad (1.98)$$

En spectroscopie d'absorption, en particulier par transformée de Fourier, cette intensité est convoluée par la fonction d'appareil (*instrumental line shape (ils)*) f_{ils} :

$$I(\sigma) = [I_0(\sigma) \exp(-\varepsilon(\sigma)\ell)] \otimes f_{ils}(\sigma) = [I_0(\sigma) \exp(-\alpha(\sigma)N\ell)] \otimes f_{ils}(\sigma). \quad (1.99)$$

Les contributions à la fonction d'appareil seront abordées dans le chapitre 3.

Dans l'équation (1.99), $\alpha(\sigma)$ est la section efficace d'absorption (en $\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$) du gaz de densité de molécules N (en $\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$). Dans les conditions standard de température ($T_0 = 273.15 \text{ K}$) et de pression ($P_0 = 1 \text{ atm} = 1013.25 \text{ mbar}$), N est égal au nombre de Loschmidt n_L [29] :

$$N = n_L = 2.6867661(47) \times 10^{19} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

Le coefficient d'absorption $\varepsilon(\sigma)$ s'exprime en fonction du coefficient d'absorption intégré ε_{ij} en cm^{-2} et du profil normalisé de la raie $g(\sigma - \sigma_{ij})$ en cm , que nous allons détailler ci-après :

$$\varepsilon(\sigma) = \varepsilon_{ij} g(\sigma - \sigma_{ij}) = \alpha_{ij} N g(\sigma - \sigma_{ij}), \quad (1.100)$$

avec α_{ij} la section efficace d'absorption intégrée (en $\text{cm}^{-1} / (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$).

La Figure 1.9 illustre un exemple de l'intensité lumineuse $I(\sigma)$ et du coefficient d'absorption $\varepsilon(\sigma)$ correspondant à différentes pressions à une température T pour une raie isolée centrée au nombre d'onde σ_0 .

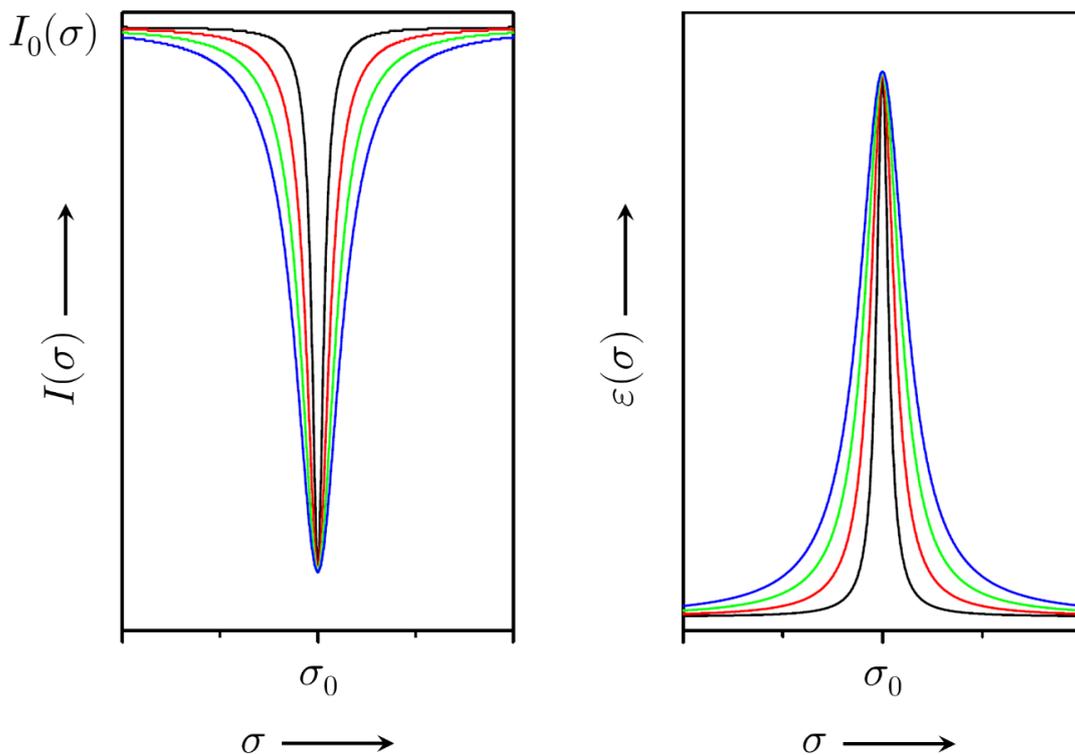


Figure 1.9 – Évolution de l'intensité lumineuse $I(\sigma)$ et du coefficient d'absorption $\varepsilon(\sigma)$ correspondant à quatre pressions mesurées pour une raie isolée.

1.5.2. Mécanismes d'élargissement spectral

Une raie spectrale fine (dont l'aspect est celui d'un pic de Dirac) est observée lorsque la transition (en absorption ou en émission) se fait strictement entre deux niveaux d'énergie, autrement dit que les énergies des deux états impliqués sont parfaitement définies. Dans la réalité, une raie n'est jamais infiniment étroite, même si aucun élargissement dû au spectromètre n'est supposé, et présente une certaine largeur à mi-hauteur. Cet élargissement est dû à plusieurs phénomènes physiques qui sont présentés dans cette partie.

Élargissement naturel

Toujours présent, cet élargissement est la conséquence de la durée de vie finie d'un niveau d'énergie excité de la molécule. En effet, une molécule étant sur un état excité j ne peut pas y rester indéfiniment puisqu'il se désexcite vers un état i non excité et de plus faible énergie, à savoir l'état fondamental, qui a une durée de vie infinie. L'état excité j n'est alors pas considéré comme un état stationnaire. Il est caractérisé par une durée de vie τ et au bout de ce temps, un processus de désexcitation par émission d'un photon par exemple (émission spontanée) est enclenché. Si un photon est émis, la raie spectrale possédera une distribution non nulle en nombres d'onde. La largeur naturelle de cette raie correspond à la largeur minimale qu'elle puisse présenter en absorption ou en émission. Elle est théoriquement décrite par le principe d'incertitude d'Heisenberg [28] :

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar, \quad (1.101)$$

avec ΔE l'incertitude sur l'énergie d'un photon émis lors d'une transition d'un état excité j vers un état i de plus basse énergie, et \hbar la constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054571800(13) \times 10^{-34}$ J·s [30]). Conformément à ce principe, un état excité n'a une énergie parfaitement définie que si sa durée de vie τ est infinie. Ceci n'étant jamais le cas, l'énergie d'un état excité est alors plus ou moins étalée quelque soient les niveaux observés, ce qui conduit à un élargissement de la raie spectrale lors de la transition.

Après l'excitation, les molécules vont revenir à l'équilibre et la population de l'état excité j diminue exponentiellement avec le temps [28,31] :

$$N_j(t) = N_j(0) \exp(-A_{ji}t) = N_j(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right), \quad (1.102)$$

où A_{ji} est le coefficient d'Einstein de l'émission spontanée lié à la durée de vie moyenne

de l'état excité : $\tau_j = \frac{1}{A_{ji}}$. Après ce temps, la population diminue de $(1/\exp)$ par rapport à la valeur initiale à $t = 0$, notée $N_j(0)$. Par ailleurs, le flux lumineux $L_j(t)$, qui est proportionnel à la population $N_j(t)$, diminue également exponentiellement avec le temps :

$$L_j(t) = L_j(0) \exp(-A_{ji}t). \quad (1.103)$$

À partir de la transformée de Fourier de $L_j(t)$, la largeur naturelle γ_N (en cm^{-1}) (dite « demi-largeur à mi-hauteur ») de la transition observée est ainsi obtenue :

$$\gamma_N = \frac{A_{ji}}{2\pi c} = \frac{1}{2\pi c \tau_j}. \quad (1.104)$$

L'élargissement naturel étant un phénomène homogène, c'est-à-dire qui affecte de façon identique tous les atomes, le profil de la raie prend alors la forme d'une lorentzienne. Dans le domaine infrarouge, la durée de vie des transitions ro-vibrationnelles est de l'ordre de 10^{-3} s [31], ce qui correspond à une largeur naturelle de $5.31 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$. La largeur réelle d'une raie étant généralement beaucoup plus grande que cette valeur, l'élargissement naturel dans l'infrarouge est alors négligeable par rapport aux contributions des autres phénomènes physiques élargissant la raie, notamment les effets de pression (effets collisionnels) et de l'agitation thermique des molécules (effet Doppler) qui sont des effets observables dans les conditions de température et pression atmosphériques.

Élargissement Doppler

Parmi les contributions prédominantes à l'élargissement des raies [32], il s'agit d'un effet lié à l'agitation thermique des molécules et qui dépend donc de la température du milieu. En phase gazeuse, les molécules qui absorbent ou émettent le rayonnement sont constamment en mouvement dû à l'agitation thermique. Certaines d'entre elles se déplacent dans la même direction que le photon avec lequel l'interaction a lieu, tandis que d'autres se déplacent dans la direction opposée. Dans ce cas, le profil complet de la raie est donné par la contribution de plusieurs molécules ou par une même molécule présentant plusieurs portions de trajectoire entre chaque collision, certaines allant vers le photon et d'autres s'en éloignant.

Pour traiter l'influence de cet effet sur le profil de raie, nous omettons les effets des collisions entre la molécule active et les molécules environnantes. La position de la molécule active à l'instant t et se déplaçant à la vitesse \vec{v} est déterminée par $\vec{r} = \vec{v} \cdot t$, conduisant à un déplacement Doppler de $\frac{\omega_0 v_z}{c}$.

v_z est la composante de la vitesse de la molécule active par rapport au référentiel du laboratoire suivant la direction de propagation Oz du rayonnement : $v_z = \vec{v} \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$. \vec{k} est le vecteur d'onde et dépend de la fréquence ω_0 dans le référentiel de la molécule : $|\vec{k}| = \frac{\omega_0}{c}$.

Dans un gaz à l'équilibre thermodynamique, v_z satisfait la distribution de Maxwell-Boltzmann $f_{MB}(v_z)$:

$$f_{MB}(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right), \quad (1.105)$$

entraînant un élargissement inhomogène de raie, symétrique autour de ω_0 car $\pm v_z$ ont la même probabilité. Dans cette équation, m est la masse de la molécule active, $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38064852(79) \times 10^{-23}$ J·K⁻¹ [30] est la constante de Boltzmann, et T est la température de l'échantillon.

La fonction d'auto-corrélation des molécules du milieu en l'absence de collision est sous la forme [32,33] :

$$\phi(t) = \int f_{MB}(\vec{v}) \exp[i(\vec{k}\vec{v} + \omega_0)t] d\vec{v} = \exp\left[i\omega_0 t - \left(\frac{\Delta\omega_D t}{2}\right)^2\right], \quad (1.106)$$

avec $\Delta\omega_D = k\tilde{v} = \frac{\omega_0}{c}\tilde{v}$ (où $\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ est la vitesse la plus probable à la température T et m est la masse de la molécule active).

Le profil Doppler est alors donné par :

$$I_D(\omega) = \frac{1}{\Delta\omega_D \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}\right)^2\right]. \quad (1.107)$$

$I_D(\omega)$ est caractérisé par la demi-largeur à mi-hauteur, γ_D , exprimée en cm⁻¹ :

$$\gamma_D = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\omega_D}{2\pi c} = \sqrt{\ln 2} \frac{\omega_0}{c} \tilde{v} \simeq 3.5812 \times 10^{-7} \sigma_0 \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (1.108)$$

Dans l'équation (1.108), σ_0 est le nombre d'onde de la transition étudiée en cm⁻¹ et M est la masse molaire de la molécule étudiée (en g·mol⁻¹).

L'élargissement Doppler dépend ainsi de la température de la molécule, de sa masse et du nombre d'onde de la transition étudiée, mais est indépendant de la pression. Cet élargissement de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ est prédominant aux hautes températures et aux basses pressions ($\leq 0.5 \text{ mbar}$). Par ailleurs, il s'agit d'un élargissement inhomogène puisque la distribution des vitesses intervient explicitement dans le processus d'élargissement. Autrement dit, la probabilité qu'une molécule absorbe un photon n'est pas identique pour toutes les molécules et l'absorption d'une radiation varie avec la vitesse des molécules.

Élargissement dû à la pression

L'expérience montre que les raies sont élargies, quelques fois de façon asymétrique, et souvent déplacées par la pression. Ces élargissements et déplacements proviennent de l'interaction entre la molécule active avec les autres molécules de son environnement. Lors des collisions entre la molécule active et des perturbateurs, il y a un échange d'énergie qui conduit à modifier leurs niveaux d'énergies. Si τ_c est l'intervalle de temps moyen entre deux collisions, le nombre des molécules non perturbées après un temps t est en relation avec τ_c selon [28] :

$$N(t) = N(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right). \quad (1.109)$$

On obtient un élargissement de raie :

$$\gamma = \frac{1}{2\pi c \tau_c}. \quad (1.110)$$

Quand la molécule A avec ses niveaux d'énergie E_1 et E_2 s'approche d'une autre molécule B , les niveaux d'énergie sont modifiés et cette modification dépend de la distance R et de l'orientation relative des molécules. En général, la modification de E_1 est différente de celle de E_2 (cf. Figure 1.10), cette différence conduisant au déplacement Δ de la raie.

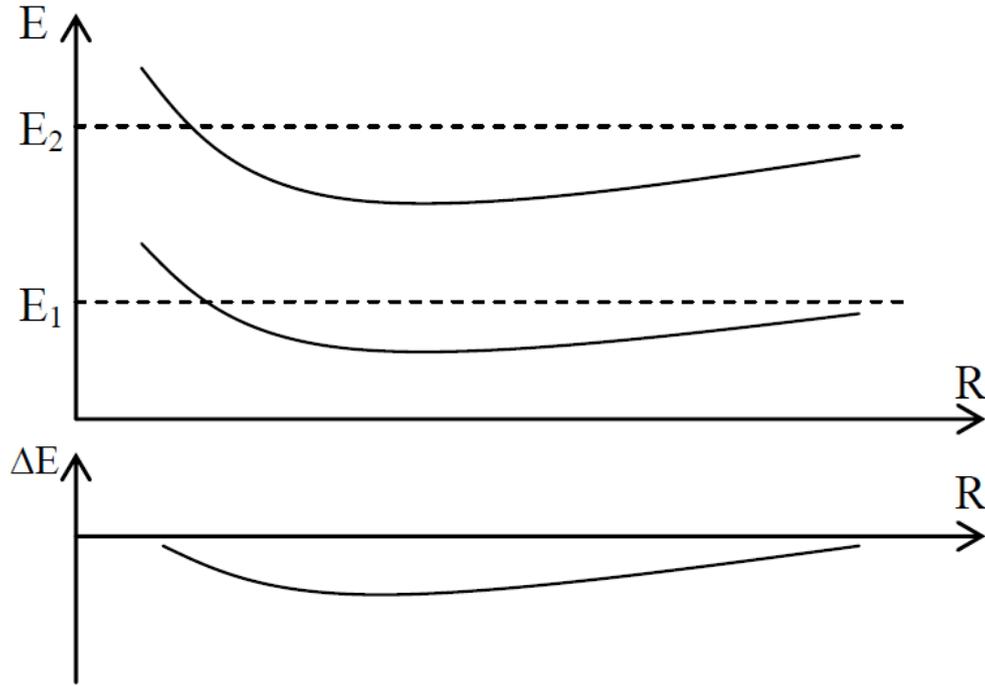


Figure 1.10 – Modification des niveaux d'énergie de la molécule active.

Si on omet l'effet Doppler, la fonction d'autocorrélation dipolaire des molécules due aux collisions peut être écrite pour une raie isolée sous la forme [33] :

$$\phi(t) = \int f_{\text{MB}}(\vec{v}) \exp[(i\omega_0 - \gamma(v) + i\Delta(v))t] d\vec{v}. \quad (1.111)$$

Si on suppose que γ et Δ sont indépendants de la vitesse de molécule, alors :

$$\phi(t) = \exp[(i\omega_0 - \gamma + i\Delta)t]. \quad (1.112)$$

Alors, le profil de raie est donné par :

$$I_L(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[-\frac{1}{[i(\omega - \omega_0 - \Delta) - \gamma]} \right] = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + \gamma^2}, \quad (1.113)$$

avec γ et Δ respectivement la demi-largeur à mi-hauteur et le déplacement, qui proviennent des collisions entre la molécule active et les perturbateurs. Ces paramètres de raie sont donc appelés des paramètres collisionnels.

Profil de Voigt

Si on prend en compte simultanément l'effet Doppler et l'effet de pression et qu'on suppose qu'ils sont statistiquement indépendants, la fonction d'auto-corrélation est égale au produit des fonctions d'auto-corrélation décrivant chaque cause d'élargissement individuelle [32] :

$$\phi(t) = \int f_{\text{MB}}(\vec{v}) \exp[(i\vec{k} \cdot \vec{v} + i\omega_0 - \gamma + i\Delta)t] d\vec{v}. \quad (1.114)$$

Alors :

$$I_V(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\int f_{\text{MB}}(\vec{v}) d\vec{v} \int_0^{+\infty} \exp[-i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta - i\gamma)t] dt \right], \quad (1.115)$$

$$I_V(\omega) = \text{Re} \left[\frac{1}{\pi} \int \frac{f_{\text{MB}}(\vec{v})}{i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta - i\gamma)} d\vec{v} \right]. \quad (1.116)$$

Ceci a conduit à [34] :

$$I_V(\omega) = \text{Re}[\text{VP}(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta, \gamma)]. \quad (1.117)$$

La fonction de probabilité complexe $\text{VP}(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta, \gamma)$ est donnée par [35] :

$$\text{VP}(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta, \gamma) = \frac{1}{i\Delta\omega_D(\sqrt{\pi})^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-t^2) \left[\frac{1}{\left(\frac{\omega - \omega_0 - \Delta}{\Delta\omega_D} + t - i \frac{\gamma}{\Delta\omega_D} \right)} \right], \quad (1.118)$$

avec :

$$\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \tilde{v} = \frac{2\pi c}{\sqrt{\ln 2}} \gamma_D. \quad (1.119)$$

γ_D est la largeur Doppler définie dans l'équation (1.108).

Le profil de Voigt peut aussi être écrit sous la forme d'une convolution du profil Doppler et du profil Lorentzien [33,36,37] :

$$I_V(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_D(t) \otimes I_L(x+t, y) dt, \quad (1.120)$$

avec :

$$x = \frac{\omega - \omega_0 - \Delta}{\Delta\omega_D}, \quad y = \frac{\gamma}{\Delta\omega_D},$$

$$I_D(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\omega_D} \exp(-t^2), \quad I_L(x, y) = \frac{1}{\pi} \frac{y}{x^2 + y^2}. \quad (1.121)$$

L'effet Dicke [35], présenté dans la Figure 1.11, est généralement modélisé en utilisant le modèle des collisions douces (profil de Galatry) [39] ou le modèle des collisions fortes (profil de Rautian) [32,40], où les changements de vitesse sont caractérisés par un paramètre empirique appelé la fréquence des collisions changeant la vitesse. Pour la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, une dépendance quadratique en vitesse absolue [41,42] ou une loi en puissance en vitesse relative (appelée également « loi hypergéométrique ») sont souvent utilisées [43,44]. Pour chacune de ces approches, d'autres paramètres empiriques sont ensuite ajoutés pour décrire la dépendance en vitesse. Une description détaillée de ces profils qui modélisent les écarts au profil de Voigt est donnée dans la référence [34].

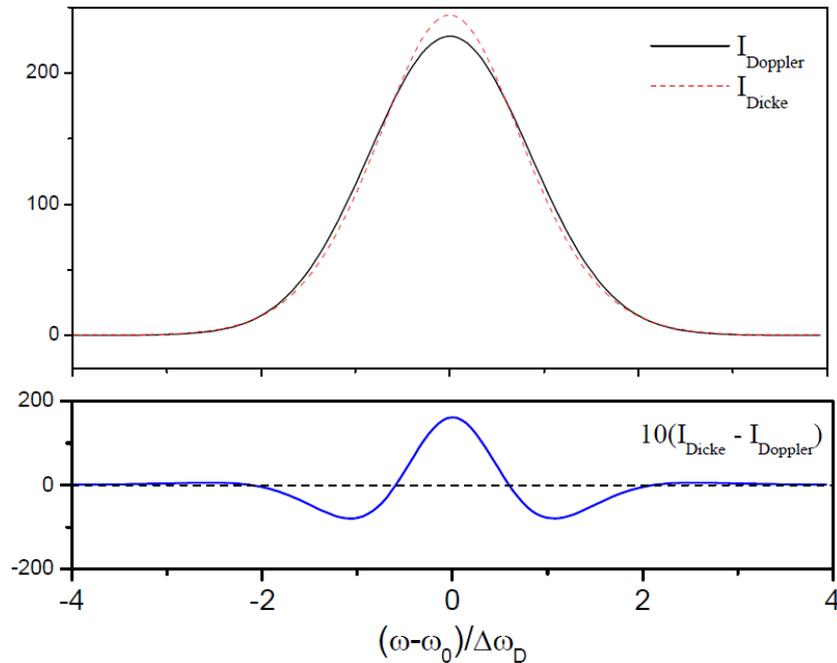


Figure 1.11 – Formes spectrales pour le profil Doppler et le profil Doppler modifié par l'effet de rétrécissement Dicke.

1.6. Intensités des raies rovibrationnelles

Pour la détermination des intensités des raies rovibrationnelles, il est nécessaire de calculer la fonction de partition totale Z_T (ou somme des états) de la molécule étudiée. Comme l'indique son expression :

$$Z_T = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right), \quad (1.122)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, il s'agit d'une fonction qui dépend des niveaux d'énergie et de leur dégénérescence (respectivement E_n et g_n pour le niveau n), ainsi que de la température. La somme sur tous les états n étant infinie, il faut faire des approximations pour calculer la fonction de partition. En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer qui néglige l'influence des électrons, il est possible de séparer la contribution électronique Z_e de la contribution rovibrationnelle Z_{RV} :

$$Z_T = Z_e \cdot Z_{RV}. \quad (1.123)$$

La fonction Z_e est supposée égale à 1 en raison de l'écart important en énergie entre les états électroniques. Par ailleurs, compte tenu de l'approximation semi-rigide, l'énergie rovibrationnelle E_{RV} est la somme de l'énergie vibrationnelle E_v et de l'énergie rotationnelle E_r . La fonction de partition totale s'exprime alors comme :

$$Z_T = Z_v \cdot Z_r = \sum_v \exp\left(-\frac{hcE_v}{k_B T}\right) \cdot \sum_r g_r \exp\left(-\frac{hcE_r}{k_B T}\right), \quad (1.124)$$

avec Z_v et Z_r respectivement les fonctions de partition vibrationnelle et rotationnelle, g_r est le poids statistique du niveau de rotation R , et E_v et E_r sont en cm^{-1} . Pour les états vibrationnels, $g_v = 1$ puisqu'ils ne sont pas dégénérés.

Dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fonction de partition vibrationnelle s'exprime en fonction des modes de vibration de la molécule étudiée :

$$Z_v(\text{ClNO}_2) = Z_v(\text{Cl}_2\text{CO}) = \prod_{i=1}^6 \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_i}{k_B T}\right)\right]^{-d_i}, \quad (1.125)$$

$$Z_v(\text{ClONO}_2) = \prod_{j=1}^9 \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_j}{k_B T}\right)\right]^{-d_j}. \quad (1.126)$$

Dans ces expressions, ν_i et ν_j sont respectivement les nombres d'onde des modes vibrationnels i et j , et $d_i = d_j = 1$ les dégénérescences de chaque mode pour i (j) allant de 1 à 6 (à 9).

Dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide, la fonction de partition rotationnelle s'écrit :

$$Z_r = \sum_i g_i (2J_i + 1) \exp\left(-\frac{hcE_i}{k_B T}\right), \quad (1.127)$$

où la somme est sur tous les niveaux d'énergie rotationnelle i caractérisés par une valeur du nombre quantique rotationnel J_i , une énergie E_i et un poids statistique g_i . Dans le cas de nos analyses des molécules ClNO₂ et ClONO₂, $J_{i \max} = 100$, ce qui correspond au « cut-off » au-delà duquel les intensités sont considérées comme nulles.

L'intensité $I(\sigma)$ d'un rayonnement électromagnétique transmis par une substance homogène absorbante est relié à l'intensité $I_0(\sigma)$ du rayonnement incident par la loi de Beer-Lambert, énoncée dans l'équation (1.98).

En absence de champ extérieur, l'intensité S_{ij} d'une raie reliant un niveau inférieur i d'énergie E_i à un niveau supérieur j d'énergie E_j s'obtient en intégrant le coefficient d'absorption $\varepsilon(\sigma)$ sur toute la raie [45] :

$$S_{ij} = \int_{\text{sur la raie}} \varepsilon(\sigma) d\sigma = \frac{8\pi^3 \sigma_{ij}}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma_{ij}}{k_B T}\right)\right] N \frac{g_i}{Z_{RV}} \exp\left(-\frac{hcE_i}{k_B T}\right) R_i^j. \quad (1.128)$$

Dans cette équation, $\sigma_{ij} = E_j - E_i$ est le nombre d'onde de la transition selon la condition de résonance de Bohr (cf. Figure 1.8), g_i représente le poids statistique du niveau inférieur i , N correspond au nombre de molécules par unité de volume (ou densité de molécules), et Z_{RV} désigne la fonction de partition rovibrationnelle. R_i^j est l'élément de matrice du moment dipolaire qui s'exprime comme [45] :

$$R_i^j = 3 \sum_{M_i, M_j} |\langle i | \mu_Z | j \rangle|^2, \quad (1.129)$$

où μ_Z est la composante du moment dipolaire dans le repère fixe du laboratoire où la somme s'effectue sur les valeurs M_i et M_j des nombres quantiques rotationnels M des niveaux inférieur et supérieur, respectivement.

Dans les bases de données spectroscopiques, l'intensité intégrée S_{ij} d'une raie (en cm^{-2}) est exprimée en fonction de la densité de molécules N (en $\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$). Ceci conduit à la détermination du « coefficient intégré par unité de concentration » S_{ij}^N en $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ [45] :

$$S_{ij}^N = \frac{S_{ij}}{N}. \quad (1.130)$$

Par ailleurs, l'intensité intégrée S_{ij} peut s'exprimer en fonction de la pression P du gaz (en atm), ce qui permet de déterminer le « coefficient intégré par unité de pression » S_{ij}^P en $\text{cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}$ [45] :

$$S_{ij}^P = \frac{S_{ij}}{P}. \quad (1.131)$$

Les coefficients intégrés S_{ij}^N et S_{ij}^P sont liés par la relation suivante [45] :

$$S_{ij}^P = n_L \frac{T_0}{T} S_{ij}^N, \quad (1.132)$$

avec n_L le nombre de Loschmidt et T_0 la température standard.

1.7. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases théoriques nécessaires pour la compréhension des spectres de vibration-rotation des molécules polyatomiques non linéaires. Tout d'abord, nous avons abordé les notions théoriques permettant de calculer les niveaux d'énergie des états isolés ainsi que ceux des états résonnants. Ensuite, nous avons utilisé les concepts de symétrie moléculaire pour déterminer la symétrie des fonctions d'onde de vibration-rotation des molécules ClNO_2 , Cl_2CO et ClONO_2 , et les règles de sélection des transitions permises en spectroscopie infrarouge. Enfin, nous avons décrit les causes d'élargissement des raies et le calcul des intensités des transitions de vibration-rotation.

Références du chapitre

- [1] Schrödinger E. What is matter? Sci Am 1953;189:52-7.
- [2] Born M, Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann Phys 1927;389:457-84.
- [3] Eckart C. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules. Phys Rev 1935;47:552-8.

-
-
- [4] Wilson EB, Howard JB. The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules I. Mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules. *J Chem Phys* 1936;4:260.
- [5] Wilson EB Jr, Decius JC, Cross PC. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. New York: McGraw-Hill; 1955.
- [6] Darling BT, Dennison DM. The water vapor molecule. *Phys Rev* 1940;57:128-39.
- [7] Watson JKG. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian. *Mol Phys* 1968;15:479-90.
- [8] Louck JD. Derivation of the molecular vibration-rotation Hamiltonian from the Schrödinger equation for the molecular model. *J Mol Spectrosc* 1976;61:107.
- [9] Michelot F. Nuclear hyperfine interactions in non-linear semi-rigid molecules. I. The molecular hamiltonian. *Mol Phys* 1982;45:949.
- [10] Amat G, Nielsen HH, Tarrago G. *Rotation-vibration of polyatomic molecules; higher order energies and frequencies of spectral transitions*. New York: Dekker; 1971.
- [11] Papoušek D, Aliev MR. *Molecular vibrational-rotational spectra*. Amsterdam: Elsevier; 1984.
- [12] Aliev MR, Watson JKG. Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules. *J Mol Spectrosc* 1976;61:29-52.
- [13] Watson JKG. In: Durig JR, editor. *Vibrational spectra and structure, Volume 6*. Amsterdam: Elsevier; 1977.
- [14] Van Vleck JH. On σ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules. *Phys Rev* 1929;33:467-506.
- [15] Shaffer WH, Nielsen HH, Thomas LH. The rotation-vibration energies of tetrahedrally symmetric pentatomic molecules. I. *Phys Rev* 1939;56:895-907.
- [16] Goldsmith M, Amat G, Nielsen HH. Higher order rotation-vibration energies of polyatomic molecules. I. *J Chem Phys* 1956;24:1178-82.
- [17] Bunker PR. *Molecular symmetry and spectroscopy*. 1st edition. New York: Academic Press; 1979.
- [18] Edmonds AR. *Angular momentum in quantum mechanics*. New Jersey: Princeton University Press; 1960.
- [19] Mulliken RS. Species classification and rotational energy level patterns of non-linear triatomic molecules. *Phys Rev* 1941;59:873-89.
-
-

- [20] Ray BS. Über die eigenwerte des asymmetrischen kreisels. *Z. Phys* 1932;78:74-91.
- [21] Watson JKG. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. *J Chem Phys* 1967;46:1935-49.
- [22] Watson JKG. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules: II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's results. *J Chem Phys* 1968;48:181-5.
- [23] Watson JKG. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules: III. Sextic coefficients. *J Chem Phys* 1968;48:4517-24.
- [24] Wang SC. On the asymmetrical top in quantum mechanics. *Phys Rev* 1929;34:243-52.
- [25] Duxbury G, McPheat R. High-resolution absorption spectrum of the ν_2 band of nitryl chloride, ClNO_2 , at 793 cm^{-1} . *J Mol Spectrosc* 1995;174:446-58.
- [26] Kwabia Tchana F, Lafferty WJ, Flaud J-M, Manceron L, Ndao M. High-resolution analysis of the ν_1 and ν_5 bands of phosgene $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ and $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$. *Mol Phys* 2015;113:3241-6.
- [27] Butler RAH, Petkie DT, Helminger P, De Lucia FC, Kisiel Z. The rotational spectrum of chlorine nitrate (ClONO_2): the $\nu_5/\nu_6\nu_9$ dyad. *J Mol Spectrosc* 2007;243:1-9.
- [28] Thorne AP, Litzén U, Johansson S. *Spectrophysics: principles and applications*. Berlin: Springer; 1999.
- [29] Vander Auwera J. *Quantitative high resolution Fourier transform infrared spectroscopy*. Habilitation à diriger des recherches, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, 2004. 72 pp.
- [30] Mohr PJ, Newell DB, Taylor BN. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014. *J Phys Chem Ref Data* 2016;45:043102.
- [31] Demtröder W. *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*. 3rd ed. Berlin: Springer-Verlag; 2003.
- [32] Rautian SG, Sobel'man II. The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines. *Sov Phys Usp* 1967;9:701-16.
- [33] Hartmann J-M, Boulet C, Robert D. *Collisional effects on molecular spectra: laboratory experiments and models, consequences for applications*. Amsterdam: Elsevier; 2008.
- [34] Ngo NH. *Profil spectral des raies d'absorption de la vapeur d'eau pour l'étude de l'atmosphère de la Terre par télédétection*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Créteil, 2013. 199 pp.

-
-
- [35] Abramowitz M, Stegun IA. Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables. New York: Dover Publications; 1972.
- [36] Voigt W. Über das gesetz intensitätsverteilung innerhalb der linien eines gasspektrums. Sitzber Bayr Akad München Ber 1912;25:603-20.
- [37] Armstrong BH. Spectrum line profiles: the Voigt function. J Quant Spectrosc Radiat Transf 1967;7:61-88.
- [38] Dicke RH. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines. Phys Rev 1953;89:472-3.
- [39] Galatry L. Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines. Phys Rev 1961;122:1218-23.
- [40] Nelkin M, Ghatak A. Simple binary collision model for Van Hove's $G_s(r,t)$. Phys Rev 1964;135:A4-9.
- [41] Rohart F, Mäder H, Nicolaisen HW. Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions: studies on CH_3F by millimeter wave coherent transients. J Chem Phys 1994;101:6475-86.
- [42] Rohart F, Ellendt A, Kaghat F, Mäder H. Self and polar foreign gas line broadening and frequency shifting of CH_3F : effect of the speed dependence observed by millimeter-wave coherent transients. J Mol Spectrosc 1997;185:222-33.
- [43] Berman PR. Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles. J Quant Spectrosc Radiat Transf 1972;12:1331-42.
- [44] Pickett HM. Effects of velocity averaging on the shape of absorption lines. J Chem Phys 1980;73:6090.
- [45] Flaud J-M, Camy-Peyret C, Toth RA. Water vapour line parameters from microwave to medium infrared: an atlas of H_2^{16}O , H_2^{17}O and H_2^{18}O line positions and intensities between 0 and 4350 cm^{-1} . Pergamon Press, Oxford, 1981.

Chapitre 2

Synthèses chimiques des molécules instables : ClONO_2 et ClNO_2

Étant donné que ClONO_2 et ClNO_2 ne sont pas produits commercialement, il faut désormais les synthétiser au laboratoire avec beaucoup de temps et de patience puisque même pour des chimistes, la synthèse à haute pureté de telles molécules instables est très complexe. En effet, ces molécules sont très réactives vis-à-vis des métaux et des matériaux organiques et très instables en présence d'humidité, de chaleur et de lumière [1,2]. Il faut ainsi prendre en compte ces différentes particularités. De ce fait, nous avons utilisé une ligne de production (rampe) en verre, équipée de raccords Rotulex et vannes en PTFE, développée spécifiquement pour les synthèses de molécules instables et résistante aux produits corrosifs, comme représentée sur la Figure 2.1.

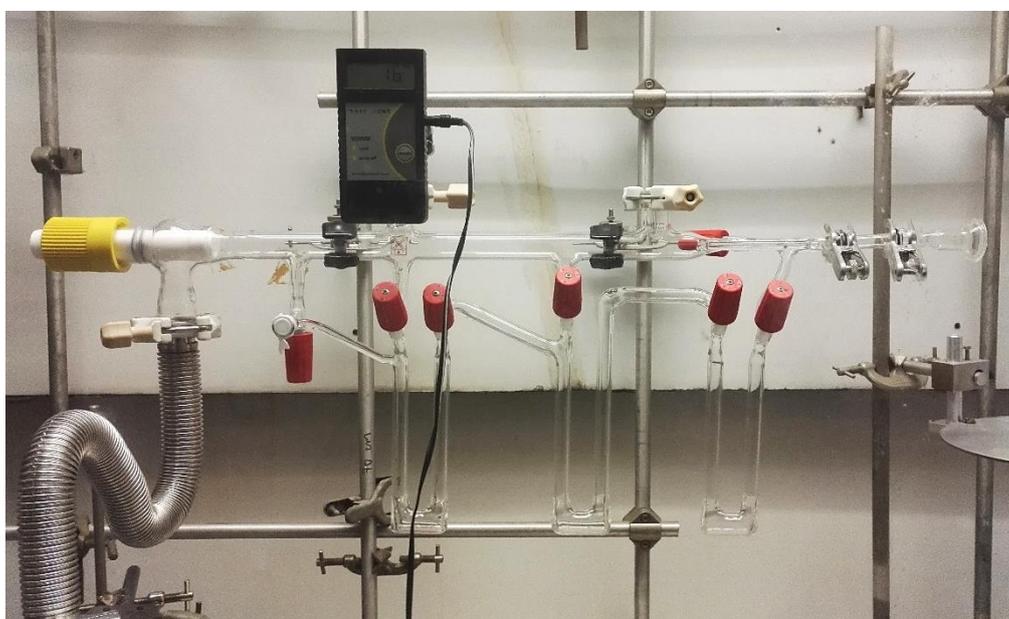


Figure 2.1 – Rampe en verre Pyrex pour la synthèse de molécules instables. Le dispositif de pompage est connecté à la rampe grâce à un tombac représenté sur la photo à gauche.

Des pompes primaire et secondaire ont été connectées pour assurer le vide dans la rampe en continu et éliminer les traces de molécules atmosphériques (H₂O, CO₂) et d'espèces non-condensables pendant les synthèses. La lecture de pression est rendue possible grâce aux jauges piézoélectriques et Pirani combinées (Thyracont), positionnées sur la ligne de pompage et sur la rampe. Les pompes étaient protégées grâce à un piège en verre, refroidi à l'azote liquide (-196°C) et placé entre la partie pompage et la rampe, permettant de regrouper toutes les substances corrosives résiduelles et d'éviter leurs entrées dans les pompes. Après chaque étape, ce piège de résidus était déconnecté du système pour laisser évaporer son contenu sous une hotte aspirante.

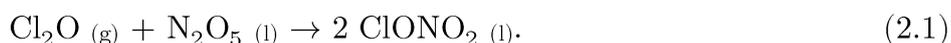
Dépendant des étapes à réaliser, des ballons en Pyrex équipés de raccords Rotulex, et des pièces en verre supplémentaires sont branchés sur cette rampe. Pour les distillations/purifications en fonction de la température, des sondes ont été utilisées pour contrôler la température dans les bains préparés dans les dewars à notre disposition. Plus souvent, des bains méthanol-azote liquide (-90 à -40°C) ont été sujets à l'utilisation de ces sondes. Les étapes réalisées faisaient tout de même appel à des dewars remplis d'azote liquide ou de glace (0°C). Ces distillations ont été effectuées à partir des pressions de vapeur des composés et des produits secondaires présents, permettant d'éliminer au maximum les impuretés.

À chaque fin d'étape, la pureté du produit a été contrôlée (sauf pour ClONO₂ où il a été judicieux de la vérifier à SOLEIL) à basse résolution par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du LISA. Pour cela, une petite cellule en verre équipée de fenêtres en ZnSe à ses extrémités, résistant aux produits corrosifs, a été connectée afin de recueillir une petite pression du produit synthétisé. Idéalement, il serait préférable de connecter un spectromètre à la rampe pour contrôler directement la pureté du produit. Les différents produits synthétisés ont pu être identifiés par leurs aspects, leurs couleurs, leurs pressions de vapeur, leurs spectres infrarouges, et leur comportement pendant les distillations.

Tous les composés instables obtenus à chaque étape sont recueillis dans des tubes en Pyrex et conservés à froid dans des réservoirs d'azote liquide afin d'éviter toute décomposition.

2.1. Synthèse chimique de ClONO₂

Pour la synthèse de ClONO₂, nous nous étions basés sur la méthode proposée pour la première fois par Schmeisser *et al.* [3] permettant d'obtenir un composé très pur avec un meilleur rendement. Cette méthode fait intervenir le monoxyde de dichlore (Cl₂O) et le pentoxyde d'azote (N₂O₅) selon la réaction :

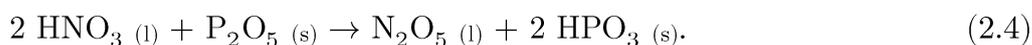
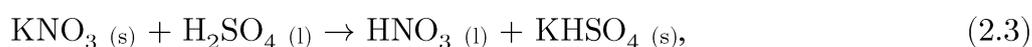


Ne pouvant pas être achetés commercialement, Cl₂O et N₂O₅ nécessitent également d'être synthétisés. Cl₂O a été synthétisé par la réaction entre le chlore et l'oxyde de mercure, proposée pour la première fois par Cady [4] :



La procédure utilisée pour cette étape est similaire à celle décrite par Wagner et Birk, qui consistait à introduire une pression de Cl₂ dans un ballon contenant des billes de verre dispersés sur du HgO et recueillir le produit dans un tube.

N₂O₅ a été synthétisé en appliquant la méthode de Gruenhut *et al.* [5] qui nécessite de préparer au préalable l'acide nitrique (HNO₃) pur :



2.1.1. Synthèse de HNO₃

Cette étape fait intervenir un sel de nitrate (KNO₃ ou NaNO₃) et un acide fort concentré (H₂SO₄) pur à 99.99% fourni par Sigma-Aldrich. La réaction s'effectue dans un ballon en Pyrex connecté à la rampe afin de recueillir du HNO₃ très pur. Nous nous étions basés sur un montage proposé par Kay et Stern [6] en ajoutant des modifications, notamment l'utilisation d'une ampoule à brome pour verser goutte à goutte l'acide concentré, comme illustré sur la Figure 2.2.

Tout d'abord, il faut s'assurer que tout est en pompage et que le vide dans la rampe est meilleur que 5.10⁻⁴ mbar. Près de 20 g de KNO₃ (de préférence sec) ont été introduits dans un ballon tricol avec un barreau aimanté pour l'agitation. Le tricol est connecté au système et refroidi à 0°C avec un bain d'eau et de glace. Avec un flux de N₂ gazeux en circulation, le tricol a été pompé sous vide pour enlever les traces d'air et d'humidité. Un excès de H₂SO₄ pur (30 mL) a été introduit avec précaution dans le ballon à l'aide d'une ampoule à brome préalablement connectée sur le col du milieu du tricol de préférence. L'acide a été pompé et des bulles d'air ont été éliminés au maximum. Un des tubes de la rampe a été refroidi à l'azote liquide (-196°C) pour recueillir le produit. Il faut privilégier l'obscurité dans cette étape pour éviter toute décomposition des vapeurs d'acide. L'acide a été ensuite versé goutte à goutte sur le KNO₃. Une fois le goutte à goutte terminé, le ballon a été agité pour homogénéiser le mélange réactionnel et le bain d'eau a été retiré du montage.

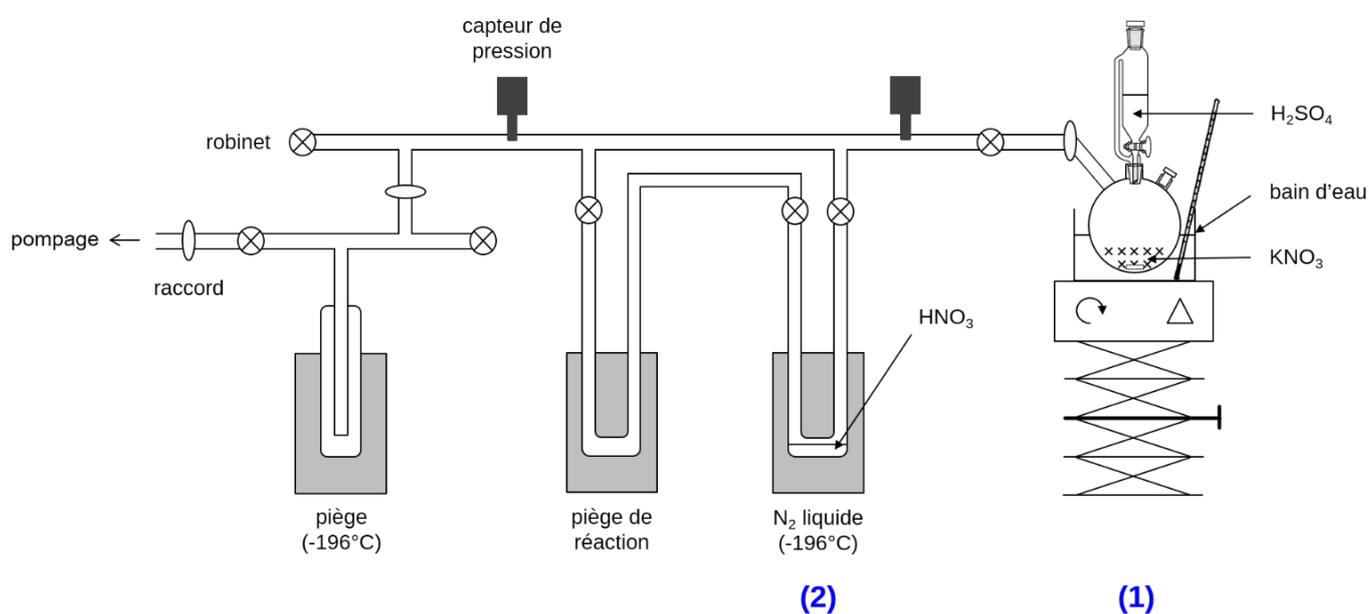


Figure 2.2 – Photo et schéma respectifs du montage expérimental pour la synthèse de HNO_3 . La durée maximale de cette synthèse est de 4h30 et comprend 30 minutes à 1 heure de mise en place du montage et pompage de la rampe et du ballon contenant KNO_3 , (1) 15 minutes de goutte à goutte de H_2SO_4 et 2 à 3 heures de chauffage lent jusqu'à absence de bulles dans le ballon, (2) ainsi que 30 minutes pour la récolte du produit et la purge de la rampe avec N_2 .

La réaction étant très lente, il faut chauffer doucement le ballon pour que la réaction puisse continuer. Beaucoup de gouttelettes sont apparues sur les parois du ballon, montrant ainsi que le mélange éclabousse (cf. Figure 2.3), et se propagent vers la rampe. Il a fallu agiter progressivement le mélange jusqu'à la vitesse maximale si le sel de nitrate ne réagit pas, et observer le tube refroidi à l'azote liquide pour vérifier la formation de HNO_3 .

Le ballon a été isolé de la rampe et pompé pour enlever les impuretés non condensables jusqu'au piège. Le contenu du tube a été vérifié à l'aide de la courbe de pression de vapeur de HNO_3 , pour vérifier si des distillations sont nécessaires. Il faut noter que la pression de vapeur de HNO_3 vaut 68 mbar à 21°C (cf. Figure 2.4) [2]. Une petite pression de HNO_3 a été introduite dans une petite cellule en verre équipée de lames de ZnSe afin de contrôler la pureté à basse résolution. Dans notre cas, HNO_3 se présente sous la forme d'un liquide incolore (cf. Figure 2.4).



Figure 2.3 – Évolution de la réaction après tout l'acide versé.

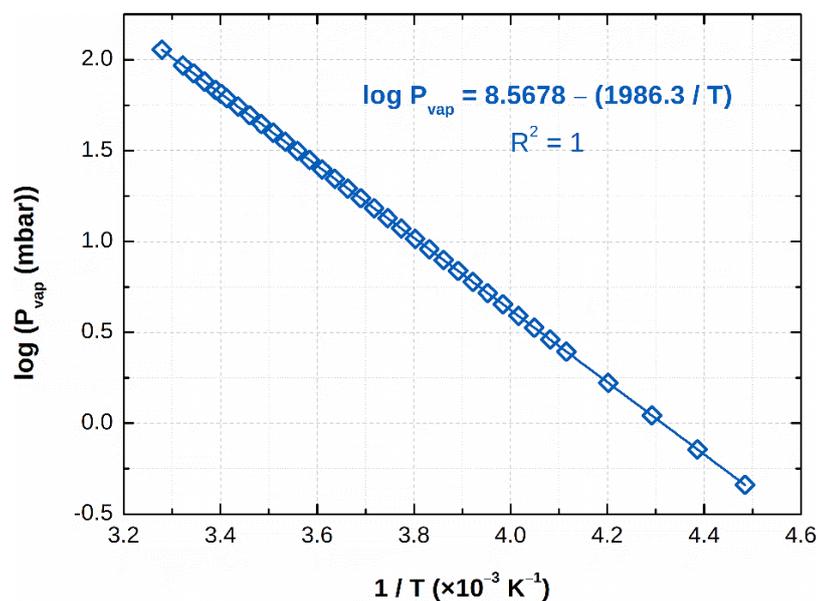


Figure 2.4 – Courbe de pression de vapeur de HNO_3 et tube contenant l'acide pur.

2.1.2. Synthèse de N_2O_5

L'acide nitrique synthétisé doit être très pur pour aboutir à un meilleur rendement de N_2O_5 . Pour cela, il faut le faire réagir avec un excès de P_2O_5 , comme illustré dans le montage expérimental de la Figure 2.5. Dans notre cas, nous avons produit 8 g de HNO_3 , conservé à froid dans un tube de la rampe, qu'il faudra ainsi faire réagir sur environ 10 g de P_2O_5 . Ce dernier étant pulvérulent contrairement à KNO_3 qui est sous forme de cristaux, il faudra peser la quantité souhaitée sous la hotte.

Tout d'abord, cette masse de P_2O_5 a été introduite via un entonnoir à usage unique dans le ballon connecté au système et refroidi à l'azote liquide. Un flux de N_2 gazeux circule dans la rampe qui a été ensuite pompée avec le ballon. Toujours en absence de lumière, HNO_3 est condensé sur du P_2O_5 refroidi dans le ballon. Il faut disposer d'un agitateur magnétique chauffant pour effectuer la réaction à $35^\circ C$ et préparer un bain d'alumine. La température n'étant pas assez homogène dans le ballon et dans le bain, nous avons opté ensuite pour un bain d'huile perfluorée (cf. Figure 2.6).

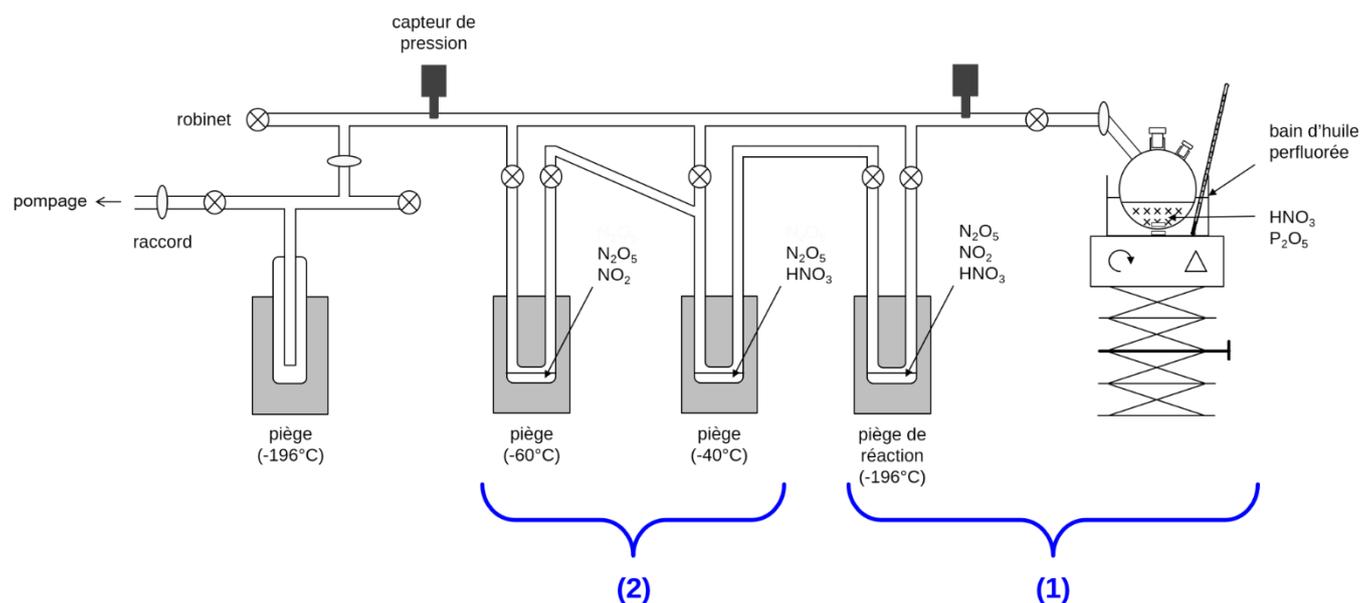


Figure 2.5 – Schéma du montage expérimental pour la synthèse de N_2O_5 . La durée maximale de cette synthèse est de près de 7 heures et comprend **(1)** 45 minutes pour la migration de HNO_3 jusqu'au ballon refroidi à l'azote liquide et sa condensation sur la poudre de P_2O_5 contenue dans le ballon et la mise en place du bain perfluorée, **(2)** 4 à 5 heures pour le chauffage du ballon à 35°C avec des cycles de pompage de NO_2 jusqu'à arrêt de production dans la rampe, et purification de l'échantillon avec des pièges à -40 et -60°C , ainsi que 1 heure pour la récolte du produit à -196°C , pompage de NO_2 dans cet échantillon, et purge de la rampe avec N_2 .

Nous avons observé que la réaction produisait beaucoup de NO_2 , visible par sa coloration orange-brune, ainsi que du N_2O_5 . Dans un des tubes de la rampe, il se produisait une quantité infime de N_2O_5 reconnaissable par sa coloration blanche. Malgré cela, le NO_2 continuait à envahir le ballon au fur et à mesure que la réaction se déroule (cf. **Figure 2.7**). Afin d'éviter que le NO_2 prenne plus de place, nous avons isolé le tube de stockage et pompé sur le ballon pour enlever le NO_2 au maximum. Puis une fois la coloration disparue, nous avons continué la réaction en isolant le pompage. Mais le NO_2 se produisait à nouveau en quantité importante. Ce processus a été répété plusieurs fois jusqu'à ce qu'il y ait suffisamment de N_2O_5 dans le tube de stockage. Dans certains cas, une émulsion apparaissait quand la réaction avait lieu. Il a fallu refroidir pour que l'émulsion disparaisse. Le ballon est ensuite isolé de la rampe pour observer le contenu du tube. De la même manière que dans le ballon, du NO_2 se dégage du tube contenant le N_2O_5 .



Figure 2.6 – Photo du montage expérimental pour la synthèse de N_2O_5 .



Figure 2.7 – Excès de NO_2 dans le ballon.

Il a fallu également pomper dessus malgré le fait qu'une partie du produit serait perdue par pompage et distillations. En distillant le produit dans des tubes refroidis à -40°C et à -60°C pour séparer HNO₃ et NO₂ respectivement, comme proposé dans la littérature [1,2], il est difficile, même à l'azote liquide, de séparer NO₂ de N₂O₅. Cependant, le contenu du tube a été vérifié à l'aide de la pression de vapeur de N₂O₅, valant 0.88 mbar à -40°C (cf. Figure 2.8). Une petite pression de produit a été introduite dans la cellule pour le contrôle de la pureté, confirmant ainsi la présence de N₂O₅. Dans notre cas, N₂O₅ se présente sous la forme d'un solide blanc (cf. Figure 2.8).

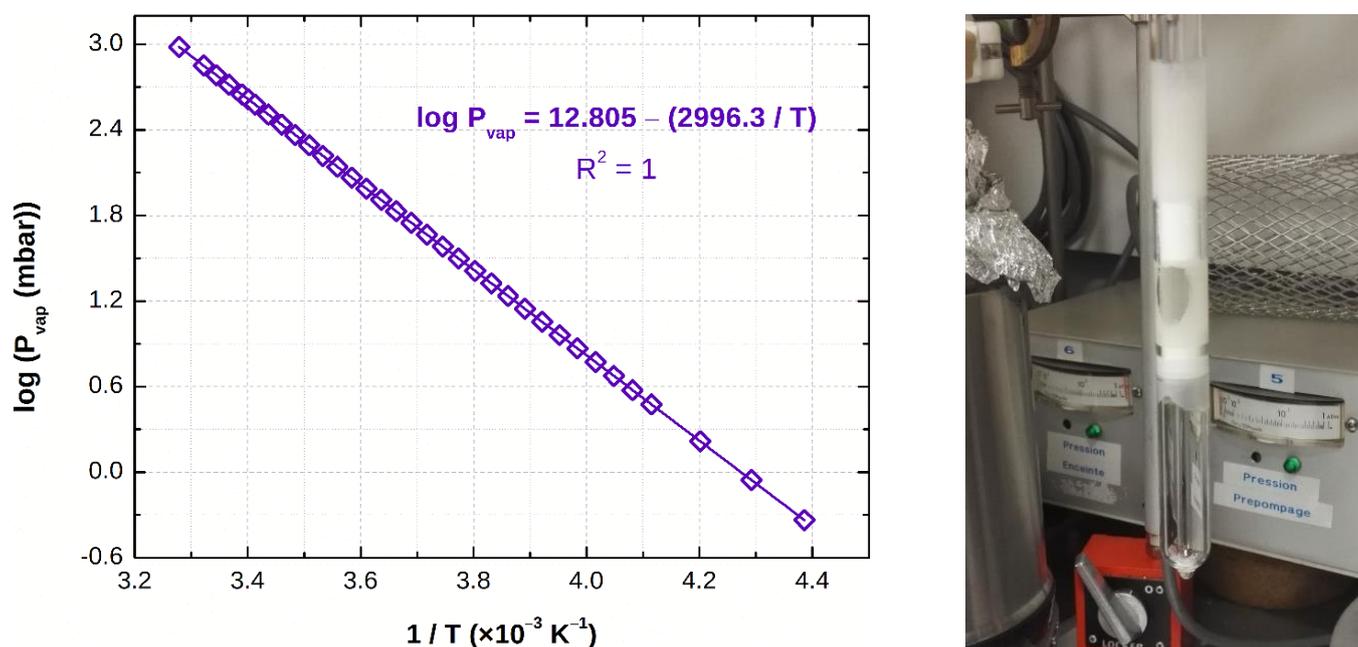


Figure 2.8 - Courbe de pression de vapeur de N₂O₅ et sa récolte dans un tube en verre.

2.1.3. Synthèse de Cl₂O

Dans cette étape, le principe consiste à faire circuler un flux de chlore (Cl₂) gazeux dans un ballon contenant des billes de verre dispersées dans une poudre d'oxyde de mercure (HgO), comme illustré dans la Figure 2.9. Au préalable, des quantités équivalentes de HgO et de billes de verre ont été introduites dans le ballon à l'aide d'un entonnoir à usage unique. Ce ballon, encerclé de grille métallique, est ensuite connecté à l'extrémité de la rampe, refroidi à -196°C, isolé, et pompé sous vide. Parallèlement, une bouteille de Cl₂ reliée à son manodétendeur a été connectée (cf. Figure 2.9).

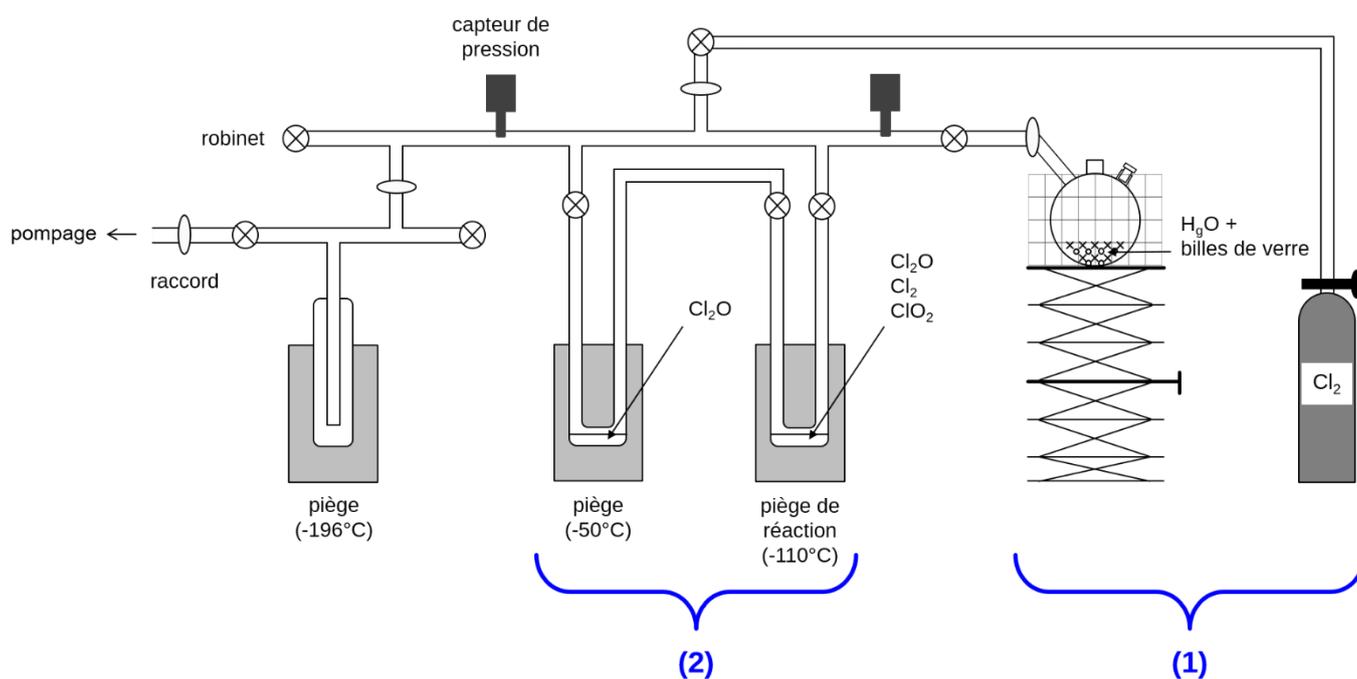


Figure 2.9 – Photo et schéma du montage expérimental pour la synthèse de Cl_2O . La durée maximale de cette synthèse est de près de 3 heures et comprend **(1)** 1h30 de préparation du ballon de HgO refroidi à -196°C dans lequel sont ensuite introduits à plusieurs reprises près de 500 mbar de Cl_2 avec une surveillance constante de la pression dans la rampe, ainsi que **(2)** 30 minutes à 1 heure de purification à -110°C et de collection de l'échantillon à -50°C durant le pompage.

Le système est ensuite mis en pompage primaire puis secondaire. En fonction de la quantité de Cl₂O désirée par rapport à la quantité de N₂O₅ produite, une pression de Cl₂ (~ 500 mbar dans notre cas) a été introduite dans la rampe puis le produit formé est collecté dans un tube de la rampe refroidi à -90°C (tube de collection) grâce à un bain éthanol/N₂ liquide (cf. Figure 2.10). Les étapes d'introduction de Cl₂ et de collection du produit ont été effectuées 5 fois toutes les 30 minutes en pompage pour recueillir suffisamment de produit. Le produit rouge issu de ces 5 « batchs » a été purifié dans un autre tube de la rampe (tube de purification) refroidi vers -105°C afin d'éliminer les impuretés de Cl₂ en grande partie et de ClO₂, à l'aide de la pression de vapeur de Cl₂O représentée sur la Figure 2.11. En effet, ces impuretés sont difficiles à éliminer à -196°C mais disparaissent vers -96°C avec le produit. Il a fallu donc refroidir le tube de purification entre -110 et -100°C et le tube de collection à -50°C qui était en pompage. Après purification, un tube en verre a été connecté à la rampe puis refroidi à l'azote liquide pour recueillir le produit purifié de couleur rouge vif (cf. Figure 2.11). Ceci confirme visiblement qu'il s'agit effectivement du Cl₂O qui a été formé. Dans notre cas, environ 2 g de Cl₂O ont été obtenus.

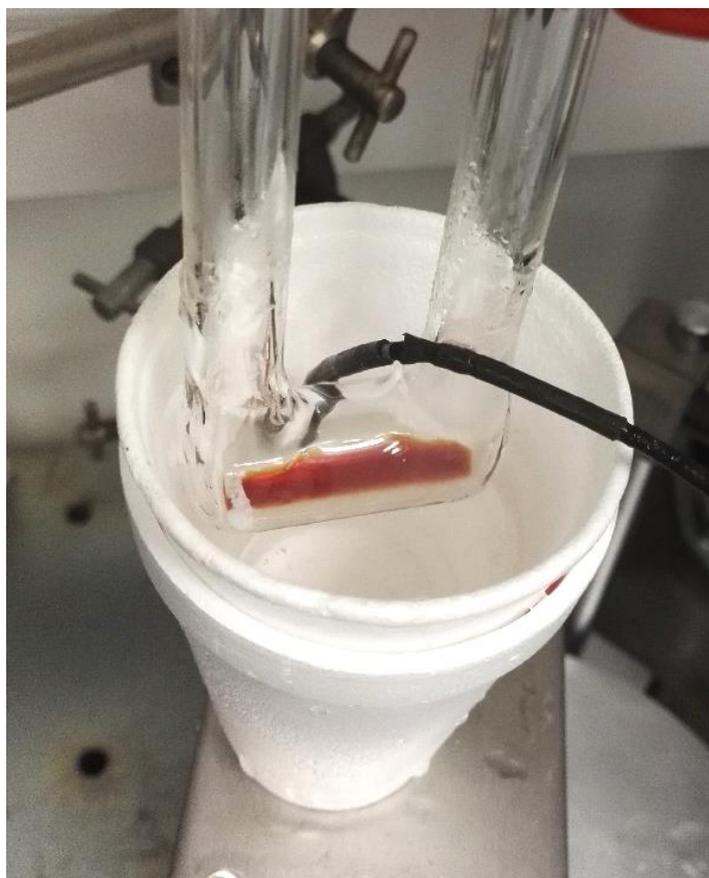


Figure 2.10 – Échantillon de Cl₂O refroidi dans un bain à -90°C.

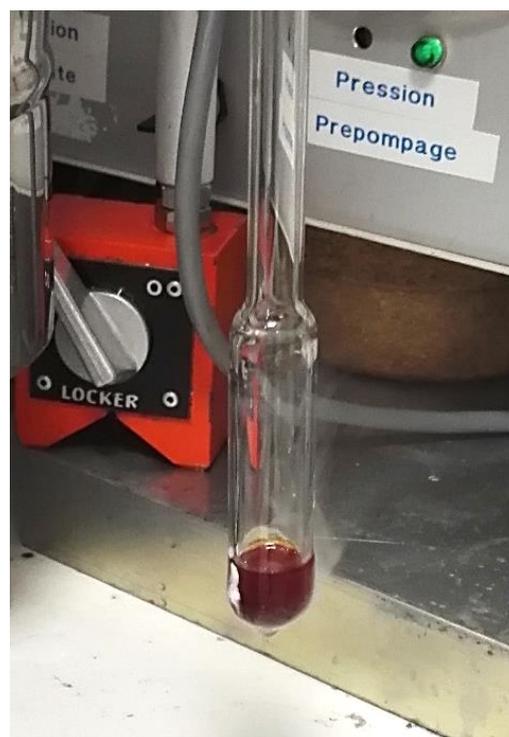
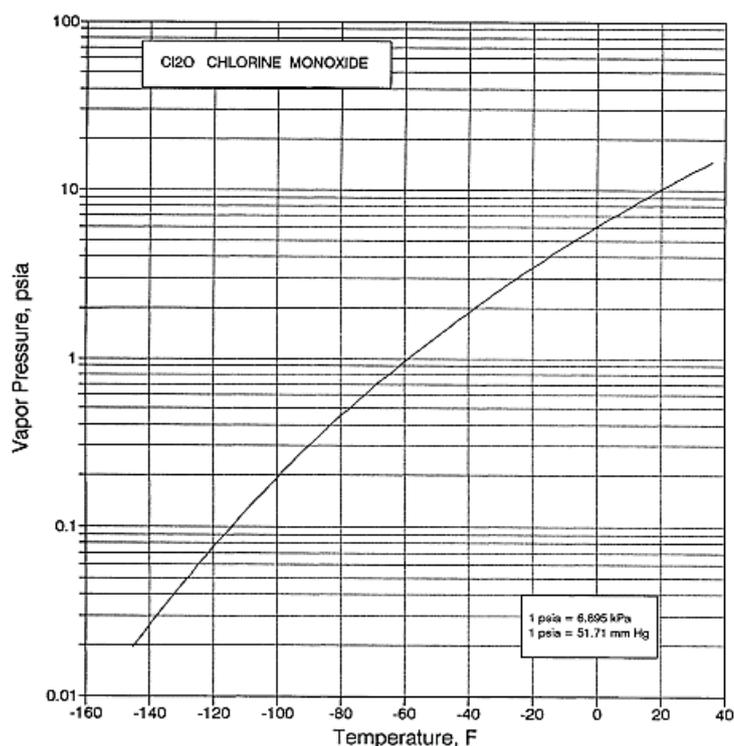


Figure 2.11 – Courbe de pression de vapeur de Cl_2O [7,8] et sa production dans un tube en verre.

2.1.4. Synthèse de ClONO_2

Les deux réactifs N_2O_5 et Cl_2O vont être utilisés pour la production de ClONO_2 . Cette étape (cf. Figure 2.12) repose sur la condensation de Cl_2O sur du N_2O_5 à froid et nécessite un chauffage lent jusqu'à 0°C pendant 15 heures [3]. En réalité, la réaction est complète quand le bain dans lequel se trouve le tube de N_2O_5 se trouve à -10°C [3]. Suite à la production de Cl_2O , le tube qui le contient est resté à froid (-196°C) et connecté sur la rampe (cf. Figure 2.11). Il a fallu donc connecter le tube contenant N_2O_5 à la rampe et le placer à froid (-196°C) pour effectuer la réaction. Les tubes connectés ont été pompés pour éviter toute entrée d'eau et d'air. Il faut ensuite réchauffer le tube de Cl_2O en laissant toujours le tube de N_2O_5 à -196°C pour la condensation, puis une fois que tout le Cl_2O ait disparu de son contenant, il faut isoler le tube de N_2O_5 et le placer dans un bain à -87°C . A partir de cet instant, il faut laisser la réaction se réchauffer doucement jusqu'à 0°C pendant toute la nuit en couvrant le tube de papier aluminium.

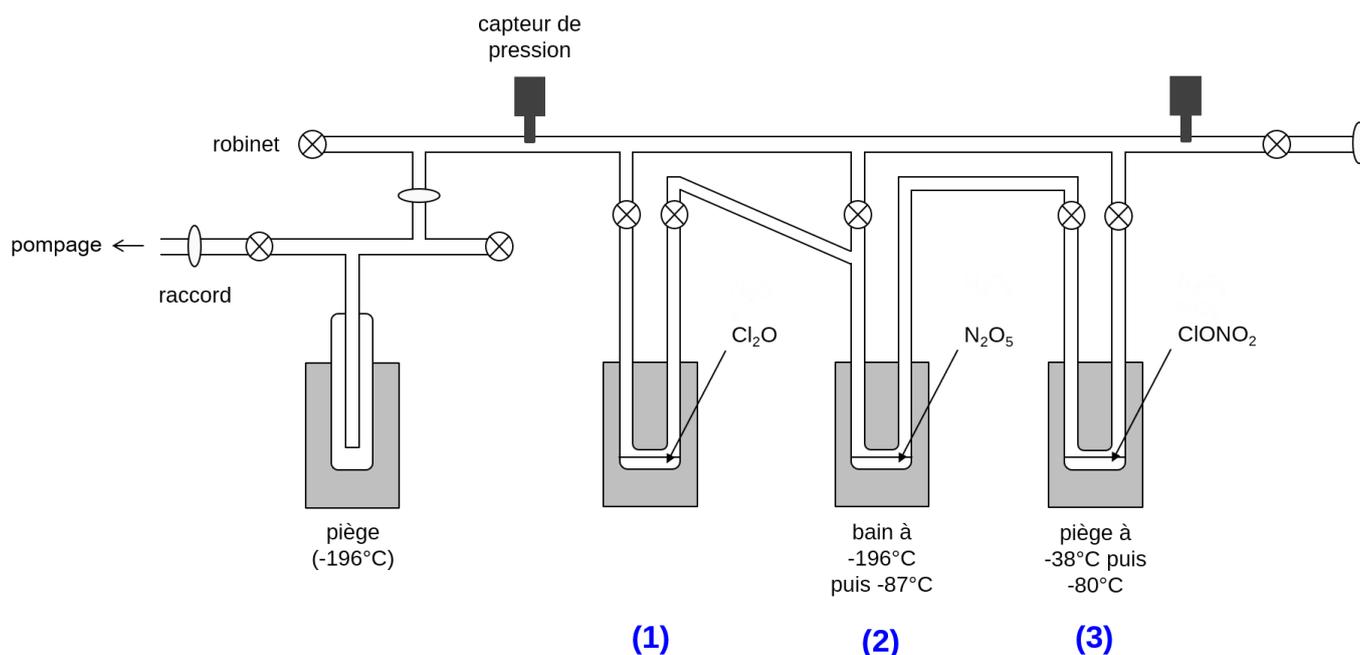


Figure 2.12 - Montage expérimental pour la synthèse de ClONO₂. La durée maximale de cette synthèse est d'environ 23 heures et comprend des étapes réalisées à la fin de la synthèse de Cl₂O dont (1) la mise en place et le pompage sur le tube contenant Cl₂O refroidi à l'azote liquide (10 minutes) et (2) la mise en place et le pompage sur le tube contenant N₂O₅ refroidi également à l'azote liquide (10 minutes). L'étape (1) compte aussi pour le retrait du bain et le chauffage de Cl₂O pour la condensation sur N₂O₅ refroidi à -196°C (20 minutes). L'étape (2) comporte la mise en place d'un bain à -87°C pour le tube isolé de N₂O₅ et un réchauffement progressif qui dure 20 heures au maximum. L'étape (3) est dédiée à la purification de ClONO₂ par distillation à -38°C puis à -80°C, ainsi qu'à la récolte de l'échantillon (1 à 2 heures).

Le tube a ensuite été purifié pour éliminer les impuretés de N₂O₅. Dans notre cas, nous avons purifié le tube d'apparence jaune orangé lorsqu'il était à -18°C et nous l'avons purifié dans un autre tube d'abord avec un bain à -38°C après pompage des non-condensables, puis avec un bain à -80°C, suivant la pression de vapeur de ClONO₂ (cf. Figure 2.13). Grâce à cette courbe et aux données de la littérature, la pression de ClONO₂ a été vérifiée en se plaçant vers -73°C [1,2]. Après purification, tout le produit de couleur jaune a été recueilli dans un tube en verre refroidi à -196°C. En plus de la pression contenue dans le tube, la coloration confirme également que du ClONO₂ a bien été formé (cf. Figure 2.13). Dans notre cas, près de 2 à 3 g de ClONO₂ ont été obtenus.

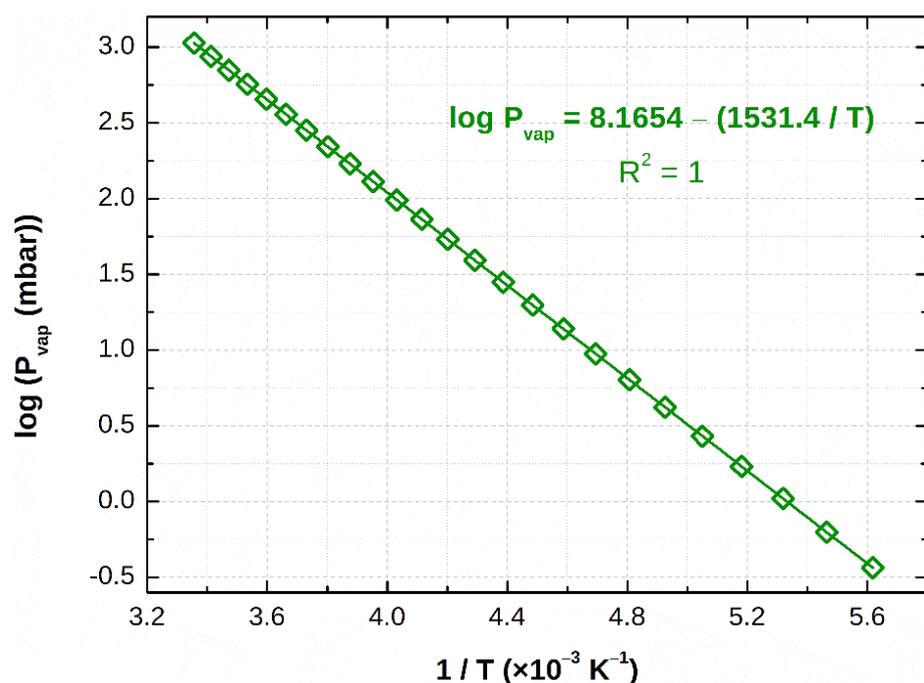
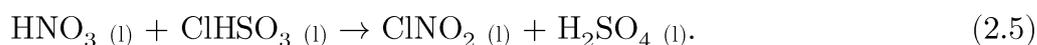


Figure 2.13 – Courbe de pression de vapeur de ClONO₂ [1] et échantillon conservé dans un tube en verre.

2.2. Synthèse chimique de ClNO₂

Par rapport aux produits dont nous disposons pour la synthèse de ClNO₂, nous étions partis sur la méthode décrite par Shechter *et al.* [9], faisant intervenir l'acide nitrique (HNO₃) synthétisé très pur et l'acide chlorosulfonique (ClHSO₃) disponible commercialement, selon la réaction :



Cette réaction repose sur la condensation de HNO₃ sur du ClHSO₃ en quantités stœchiométriques (cf. Figure 2.14). En fonction de la quantité de HNO₃ désirée (15 g dans notre cas), il faut introduire une quantité équivalente de ClHSO₃ stœchiométriquement (~ 16 mL dans notre cas) dans un ballon refroidi à -196°C. Il faut ensuite chauffer doucement le HNO₃ produit dans un tube de la rampe pour qu'il puisse migrer jusqu'au ballon contenant l'acide. Pour des mesures de sécurité, nous avons protégé le ballon en l'encerclant avec une grille métallique afin de pouvoir chauffer le ballon contenant le milieu réactionnel. Il faut noter qu'un piège a été placé entre le ballon et la rampe pour éviter toute propagation de particules, comme illustré sur la Figure 2.14.

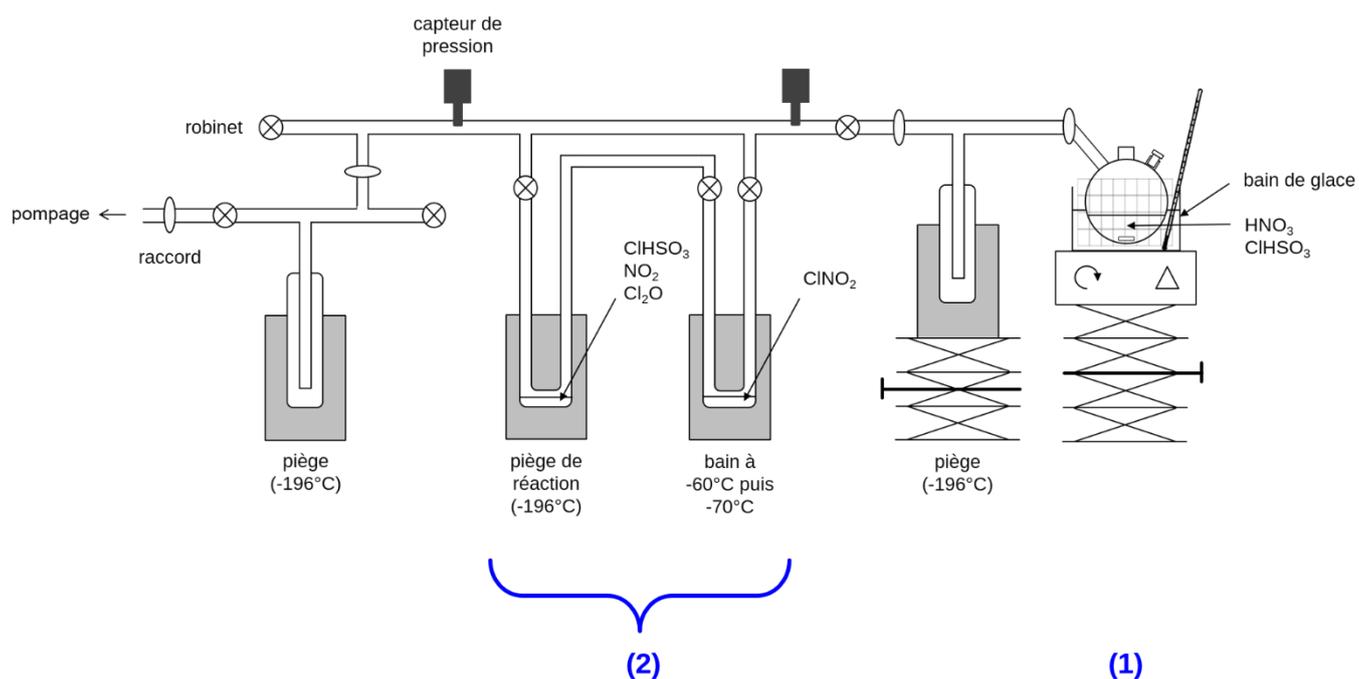


Figure 2.14 – Photo et schéma respectifs du montage expérimental pour la synthèse de ClNO_2 . La durée maximale de cette synthèse est de 8h30 et comprend la synthèse de HNO_3 qui dure 4h30 ainsi que les étapes suivantes : **(1)** la mise en place du montage et la condensation (et chauffage) de HNO_3 sur ClHSO_3 à froid (1 à 2 heures) et **(2)** la purification de ClNO_2 par des distillations à -60°C puis à -70°C , ainsi qu'à la récolte de l'échantillon (1 à 2 heures).

Deux des trois tubes de la rampe ont été refroidis à -196°C pour la purification, puis, un tube parmi les deux refroidis (en l'occurrence celui qui est proche du ballon) a été placé dans un bain à -60°C afin d'éliminer les impuretés de ClHSO₃, en fonction des pressions de vapeur de ClNO₂ représentées dans la Figure 2.15. Cependant, cela ne suffisait pas pour enlever les impuretés orange de NO₂ et les cristaux blancs dans le contenu jaune. Il a fallu donc préparer un bain à -70°C, permettant également de contrôler la pression du produit à -76°C et donc de vérifier s'il y a beaucoup d'impuretés. Or, des taches rouges étaient présentes dans le contenu du tube, attestant la formation de Cl₂O. Nous avons donc pompé à travers le tube pour enlever tout le Cl₂O formé, puis contrôlé la pression du liquide jaune vif du tube à -86°C (11 mbar), confirmant qu'il s'agit bien de ClNO₂. Nous avons ainsi recueilli tout le ClNO₂ dans un tube de stockage en verre, mais il y avait du liquide jaune mélangé avec des cristaux blancs et un peu de Cl₂O dans un tube de la rampe. Nous avons tout de même récupéré la partie jaunâtre après avoir vérifié sa pression à -85°C (~ 10 mbar) pour compléter le contenu jaune du tube de stockage. Après purification, environ 9 g de ClNO₂ ont été récoltés dans notre cas (cf. Figure 2.15).

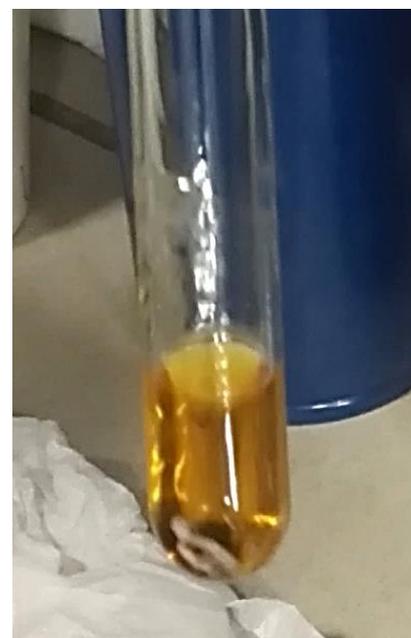
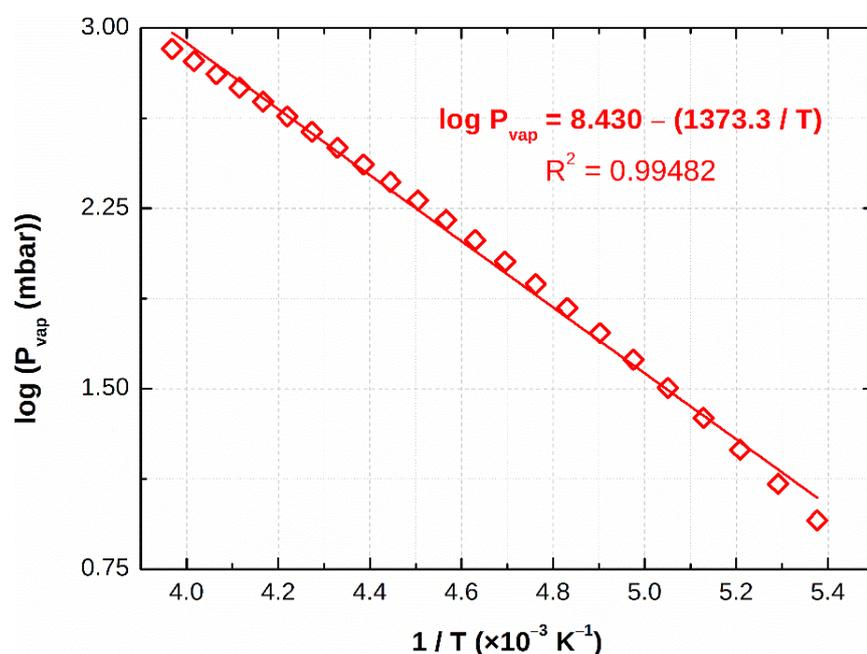


Figure 2.15 – Courbe de pression de vapeur de ClNO₂ [8] dont l'échantillon a été conservé dans un tube.

2.3. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les synthèses à haute pureté de ClONO_2 et ClNO_2 en détail avec une description des procédures employées. Les échantillons produits pour ces deux molécules vont nous permettre d'effectuer par la suite d'enregistrer des spectres infrarouges et de mener des études de spectroscopie pour les vibrations d'intérêt pour cette thèse.

Références du chapitre

- [1] Orphal J. Spectroscopie infrarouge à haute résolution de molécules instables d'intérêt atmosphérique : ClONO_2 , ClNO_2 et BrONO_2 . Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Orsay, France, No d'ordre : 3510 (1995).
- [2] Wagner G, Birk M. New infrared spectroscopic database for chlorine nitrate. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2003;82:443-60.
- [3] Schmeisser M. Chlorine(I) nitrate. In: Young Tyree S Jr, editor. *Inorganic syntheses, Volume IX*. New York: McGraw-Hill; 1967. p. 127-30.
- [4] Cady GH. Chlorine(I) oxide. In Audrieth LF, editor. *Inorganic syntheses, Volume V*. New York: McGraw-Hill; 1957. p. 156-65.
- [5] Gruenhut NS, Goldfrank M, Cushing ML, Caesar GV. Nitrogen(V) oxide. In Audrieth LF, editor. *Inorganic syntheses, Volume III*. New York: McGraw-Hill; 1950. p. 78-81.
- [6] Kay WB, Stern SA. Phase relations of nitric acid at physicochemical equilibrium. *Ind Eng Chem* 1955;47:1463-9.
- [7] Yaws CL. *Handbook of vapor pressure, Volume 4: Inorganic compounds and elements*. Houston: Gulf Publishing Company; 1995.
- [8] Yaws CL, Satyro MA. Vapor pressure – Inorganic compounds. In Yaws CL, editor. *The Yaws handbook of vapor pressure: Antoine coefficients*. Oxford: Gulf Professional Publishing; 2015. p. 317.
- [9] Shechter H, Conrad F, Daulton AL, Kaplan RB. Orientation in reactions of nitryl chloride and acrylic systems. *J Am Chem Soc* 1952;74:3052-6.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux et outils informatiques

La spectroscopie à transformée de Fourier (TF) est une technique utilisée pour sonder l'atmosphère terrestre et restituer les profils de concentration des composés. La région de l'infrarouge est notamment privilégiée pour la télédétection atmosphérique puisqu'elle couvre une gamme qui comporte les signatures spectrales de divers composés. Parmi elles, les signatures des vibrations fondamentales des molécules ClNO_2 , Cl_2CO et ClONO_2 sont observées dans les régions de l'infrarouge lointain et moyen, entre 100 et 1900 cm^{-1} . Toutefois, pour ces molécules d'intérêt atmosphérique, des études par spectroscopie IRTF ont été menées au laboratoire afin de fournir des données spectroscopiques précises pour leur télédétection satellitaire.

Pour y parvenir, des spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant l'interféromètre à TF à haute résolution Bruker IFS125HR. Dans ce chapitre, après avoir rappelé le principe de base de la spectroscopie à TF et abordé quelques aspects théoriques et pratiques, une présentation du spectromètre est donnée (source, séparatrices et détecteurs) ainsi qu'une description des cellules d'absorption. Enfin, les programmes informatiques utilisés pour l'analyse de la bande centrée vers 370 cm^{-1} de ClNO_2 sont présentés.

3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

3.1.1. L'interférométrie de Michelson

Le fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier est basé sur le principe de l'interféromètre de Michelson, illustré dans la Figure 3.1. Un tel interféromètre est constitué d'une lame semi-transparente à faces parallèles appelée « séparatrice », inclinée à 45° , qui divise un faisceau de lumière collimaté en deux faisceaux orthogonaux d'amplitude comparable, et de deux miroirs (l'un fixe et l'autre mobile) totalement réfléchissants positionnés de part et d'autre de la séparatrice.

Un des deux faisceaux est réfléchi sur le miroir fixe tandis que l'autre est transmis vers le miroir mobile. Ces deux faisceaux sont à nouveau réfléchis par les deux miroirs puis se recombinent au niveau de la séparatrice. En raison du déplacement du miroir mobile, les deux faisceaux parcourent des distances différentes, entraînant des interférences constructives et destructives à la séparatrice, variant comme une fonction de la différence de marche optique $\delta = 2(d_2 - d_1)$ avec d_1 et d_2 les distances de la séparatrice jusqu'aux miroirs fixe et mobile respectivement (cf. Figure 3.1). À la sortie de la séparatrice, le faisceau recombinaison est recueilli au niveau d'un détecteur sous forme de signal qui est amplifié, digitalisé et enregistré sur l'ordinateur pilotant l'instrument. Ce signal correspond à l'intensité lumineuse au niveau du détecteur qui dépend de la différence de marche optique δ induite.

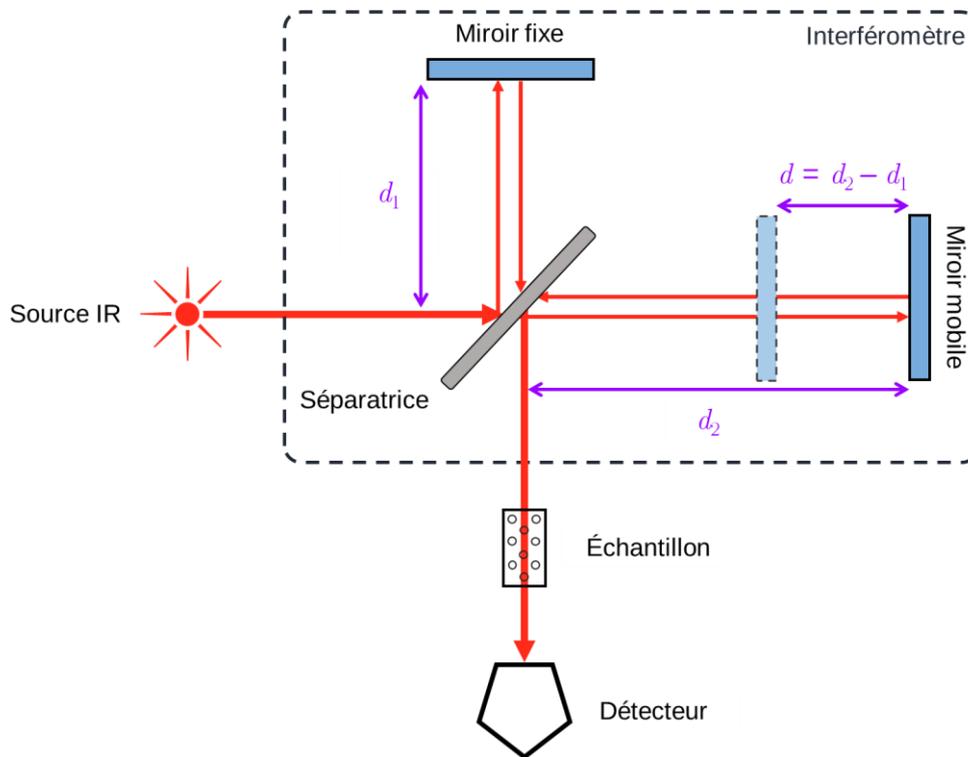


Figure 3.1 – Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.

3.1.2. Génération d'un interférogramme

Dans le cas d'une source de rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ , le détecteur reçoit un signal non nul lorsque les faisceaux, réfléchis par les miroirs, interfèrent de façon constructive et sont en phase sur la lame séparatrice. La condition d'interférences est donnée par la relation :

$$\delta = \left(\frac{n}{2} + 1\right) \lambda, \quad (3.1)$$

avec n un entier. Pour les valeurs paires de n , les interférences sont constructives tandis que pour les valeurs impaires de n , les interférences sont destructives. De façon générale, l'intensité I' du signal recueilli au niveau du détecteur s'exprime comme :

$$I'(\delta) = \frac{1}{2} I_0 \left[1 + \cos \left(2\pi \frac{\delta}{\lambda} \right) \right] = \frac{1}{2} I_0 [1 + \cos(2\pi\delta\sigma)], \quad (3.2)$$

avec I_0 l'intensité de la source monochromatique et $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ son nombre d'onde.

Cette expression est composée de deux termes, à savoir un terme constant $\frac{1}{2} I_0$ et un terme modulé et purement sinusoïdal :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} I_0 \cos(2\pi\delta\sigma), \quad (3.3)$$

contenant l'information spectrale du signal. Il s'agit de l'interférogramme illustré dans la **Figure 3.2**.

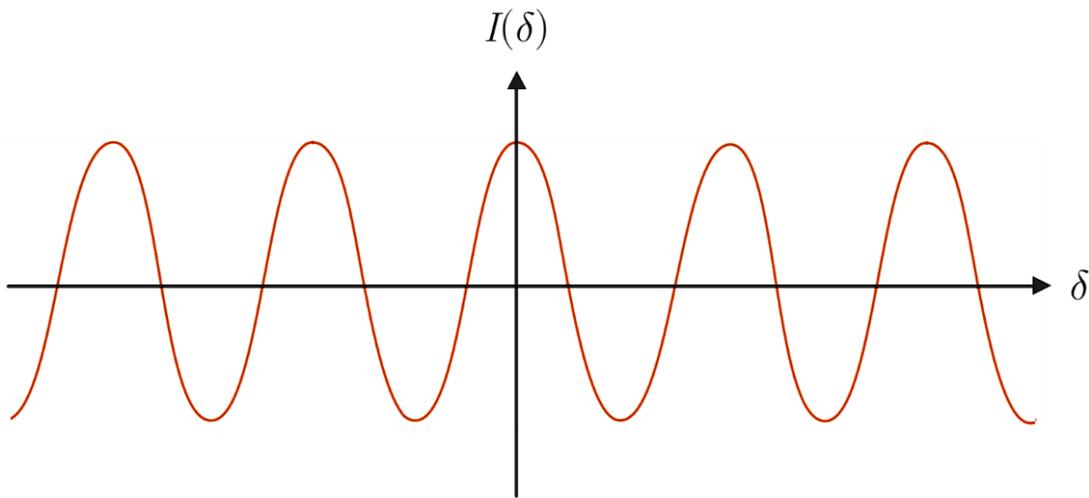


Figure 3.2 – Interférogramme observé en utilisant une source monochromatique.

En pratique, les sources utilisées sont polychromatiques et composées de plusieurs nombres d'onde σ_i . L'interférogramme d'une source polychromatique est la somme des interférogrammes de chaque nombre d'onde. En intégrant sur l'ensemble des composantes spectrales de la source, l'expression de l'intensité reçue par le détecteur s'écrit comme :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} I_0(\sigma) \cos(2\pi\delta\sigma) d\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\delta\sigma) d\sigma, \quad (3.4)$$

avec $B(\sigma)$ la distribution spectrale de la source polychromatique qui dépend de $I_0(\sigma)$:

$$B(\sigma) = \frac{1}{2} I_0(\sigma). \quad (3.5)$$

L'équation (3.4) montre que l'interférogramme fait intervenir une intégrale de $-\infty$ à $+\infty$ qui atteint son maximum à la différence de marche optique nulle, pour laquelle toutes les ondes interfèrent de façon constructive.

Le passage de l'interférogramme au spectre se fait en exploitant les propriétés de la transformée de Fourier (TF) et permet de remonter qu'à la partie paire de la densité spectrale par :

$$B(\sigma) = \text{TF}[I(\delta)] = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\sigma) d\delta = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\sigma) d\delta. \quad (3.6)$$

En pratique, le déplacement du miroir mobile n'est pas infini, on a donc δ qui varie entre $-\delta_{\max}$ et δ_{\max} . L'équation (3.6) devient :

$$B_{\text{obs}}(\sigma) = 2 \int_0^{\delta_{\max}} I(\delta) \cos(2\pi\delta\sigma) d\delta, \quad (3.7)$$

avec $B_{\text{obs}}(\sigma)$ le signal observé. En général, $B_{\text{obs}}(\sigma) \approx B(\sigma)$.

Un exemple d'interférogramme et le spectre associé obtenu après transformée de Fourier est présenté dans la Figure 3.3.

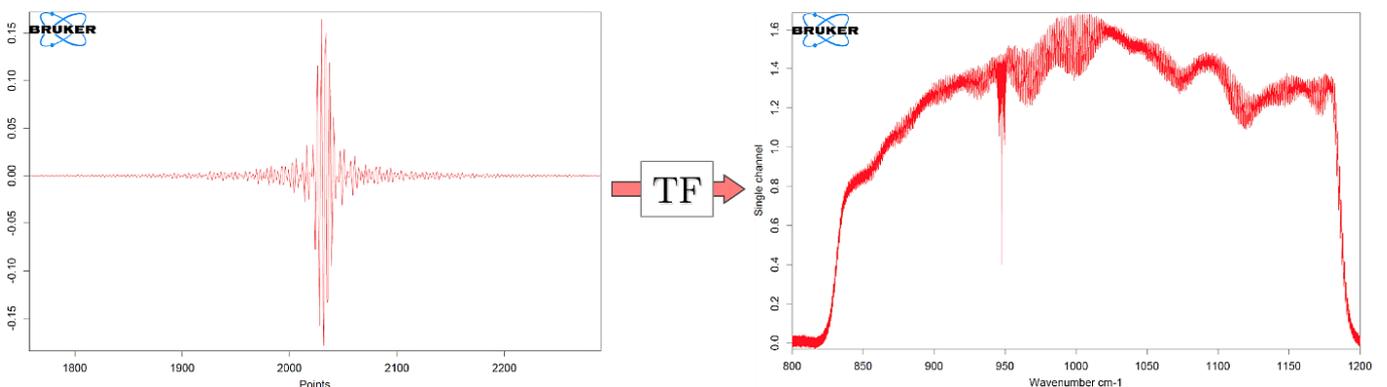


Figure 3.3 – Interférogramme observé en utilisant une source polychromatique, et spectre associé obtenu par transformée de Fourier.

3.1.3. Généralités théoriques et aspects pratiques

En pratique, le spectre réel est obtenu en prenant en compte un certain nombre d'effets liés à l'instrument. Ceux-ci incluent entre autres la troncature de l'interférogramme, le diamètre fini de la source ou encore les erreurs de phase que nous développons dans cette section.

Troncature de l'interférogramme par une fonction d'apodisation

Comme indiqué précédemment, l'interférogramme ne peut être obtenu que jusqu'à une différence de marche finie $\delta_{\max} = 2L$, où L est le déplacement maximal du miroir mobile (ou différence de marche maximale mécanique). Cette limitation expérimentale est théoriquement prise en compte en considérant l'interférogramme réel $I_{\text{obs}}(\delta)$ comme le produit de $I(\delta)$ par une fonction de troncature $f(\delta)$:

$$I_{\text{obs}}(\delta) = I(\delta) \cdot f(\delta) \quad (3.8)$$

qui, elle, correspond à la fonction rectangulaire, appelée fonction Boxcar, définie par :

$$f(\delta) = \begin{cases} 1 & \text{si } -\delta_{\max} \leq \delta \leq +\delta_{\max} \\ 0 & \text{si } \delta > \delta_{\max} \end{cases} \quad (3.9)$$

La transformée de Fourier de l'interférogramme réel $I_{\text{obs}}(\delta)$ devient alors :

$$B_{\text{obs}}(\sigma) = \text{TF}[I_{\text{obs}}(\delta)] = B(\sigma) \otimes f_{ils}(\sigma), \quad (3.10)$$

avec $f_{ils}(\sigma)$ [1] donnée par la relation :

$$f_{ils}(\sigma) = 2\delta_{\max} \frac{\sin(2\pi\sigma\delta_{\max})}{2\pi\sigma\delta_{\max}} = 2\delta_{\max} \text{sinc}(2\pi\sigma\delta_{\max}). \quad (3.11)$$

L'équation (3.11) montre que le spectre observé résulte de la convolution de $B(\sigma)$ et $f_{ils}(\sigma)$. La fonction $\text{sinc}(2\pi\sigma\delta_{\max})$, est appelée fonction « sinus cardinal » et est illustrée dans la **Figure 3.4**. Elle est nulle quand le nombre d'onde est un multiple non nul de $1/(2\delta_{\max})$. Elle est alternativement positive et négative autour de ces valeurs et admet un maximum pour $\sigma = 0$. La largeur à mi-hauteur de cette fonction permet de déterminer la résolution maximale théorique, notée $R_{\text{théo}}$, qui peut être atteinte par un spectromètre à transformée de Fourier [2] :

$$R_{\text{théo}} = \frac{1.2067}{2\delta_{\max}} \approx \frac{0.6}{\delta_{\max}}. \quad (3.12)$$

Deux raies spectrales ne pourront pas être résolues si la différence de leurs nombres d'onde $\delta\sigma$ est inférieure à cette largeur. La limite de résolution est exprimée par un nombre sans dimension appelé « pouvoir de résolution » R' qui s'exprime comme :

$$R' = \frac{\sigma}{\delta\sigma} = 2\delta_{\max}\sigma, \quad (3.13)$$

avec σ le nombre d'onde moyen des deux raies.

L'équation (3.13) montre, d'une part, que plus le rapport R' est élevé, meilleure sera la résolution du spectromètre, et d'autre part qu'une valeur élevée de R' s'obtient en enregistrant un maximum de franges dans l'interférogramme.

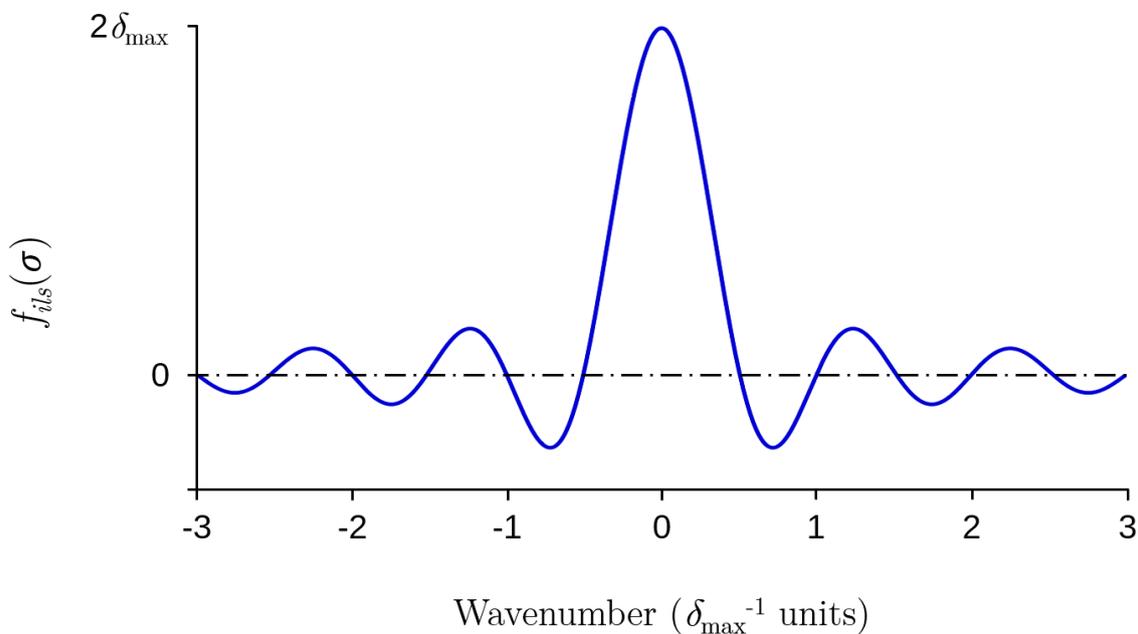


Figure 3.4 – Fonction sinus cardinal $\text{sinc}(x)$.

Les spectres peuvent faire apparaître des lobes additionnels autour des raies dus à la nature de la fonction $\text{sinc}(2\pi\sigma\delta_{\max})$. Celle-ci présente des oscillations assez grandes dont les intensités peuvent atteindre 22% (notamment pour le premier lobe) par rapport à l'amplitude de la raie principale. Cet effet est observé dans la Figure 3.5 avec la fonction Boxcar. Ces oscillations peuvent conduire à des interprétations erronées du spectre analysé et constituent alors des artefacts numériques. Dans les spectres denses, ces lobes pourraient ressembler à des raies.

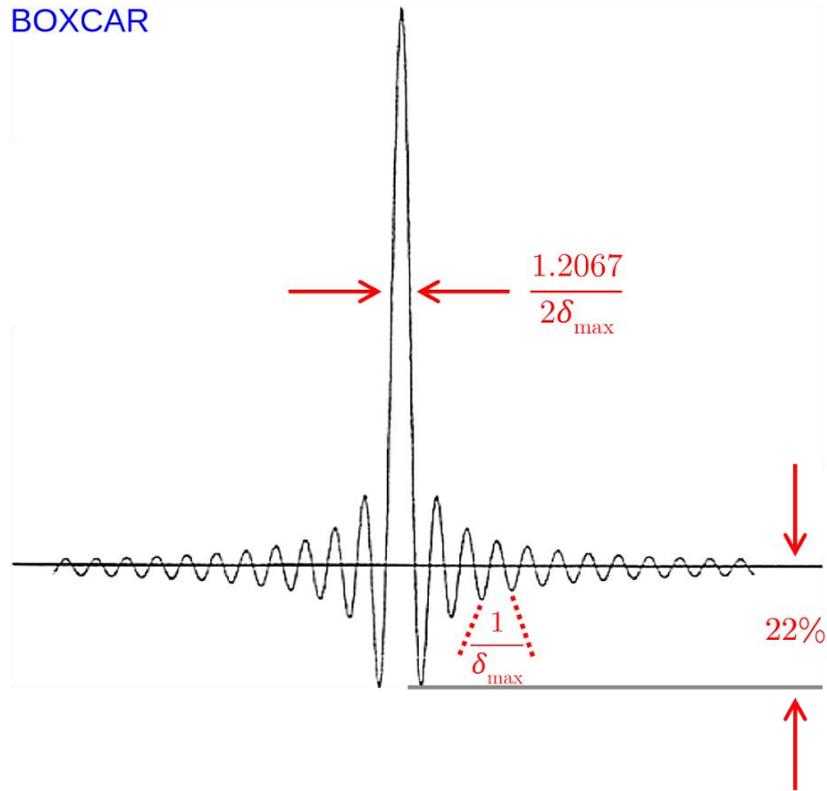


Figure 3.5 – Interférogramme non apodisé (Boxcar, fonction rectangulaire), observé après transformée de Fourier.

Pour réduire leur effet, l'interférogramme est alors tronqué de manière moins abrupte que la fonction Boxcar, à la différence de marche maximale, en le multipliant par un facteur correctif appelé « fonction d'apodisation ». Il s'agit d'une fonction de pondération dont la valeur diminue lorsque la différence de marche augmente. Cela permet d'atténuer les lobes secondaires et, par conséquent, de diminuer l'effet de la coupure de l'interférogramme à δ_{\max} . Il existe un grand nombre de fonctions d'apodisation dont les plus courantes sont celles de Norton et Beer [3,4] et la fonction triangulaire [5,6]. Néanmoins, étant donné que $R_{\text{théo}}$ est inversement proportionnelle à δ_{\max} d'après l'équation (3.12), l'utilisation de l'apodisation engendre une réduction de la résolution spectrale, ce qui constitue un de ses principaux inconvénients. Toutefois, si les considérations précédentes s'appliquent à l'interféromètre idéal, les imperfections de l'optique vont conduire en pratique à une « apodisation optique », due en particulier aux imperfections du miroir collimateur de l'instrument. En prenant en compte ces effets, le constructeur Bruker de l'instrument utilisé dans ce travail estime la résolution maximale R (en l'absence d'une apodisation mathématique) comme :

$$R = \frac{0.9}{\delta_{\max}}. \quad (3.14)$$

La Figure 3.6 montre un exemple d'apodisation par la fonction triangulaire. La transformée de Fourier d'une fonction triangulaire correspond à la fonction $\text{sinc}^2(2\pi\sigma\delta_{\max})$. On note que l'utilisation de l'apodisation affecte la largeur des raies dans le sens où l'atténuation des lobes implique un élargissement de la raie principale de près de 50% par rapport à la largeur théorique (équation (3.12)).

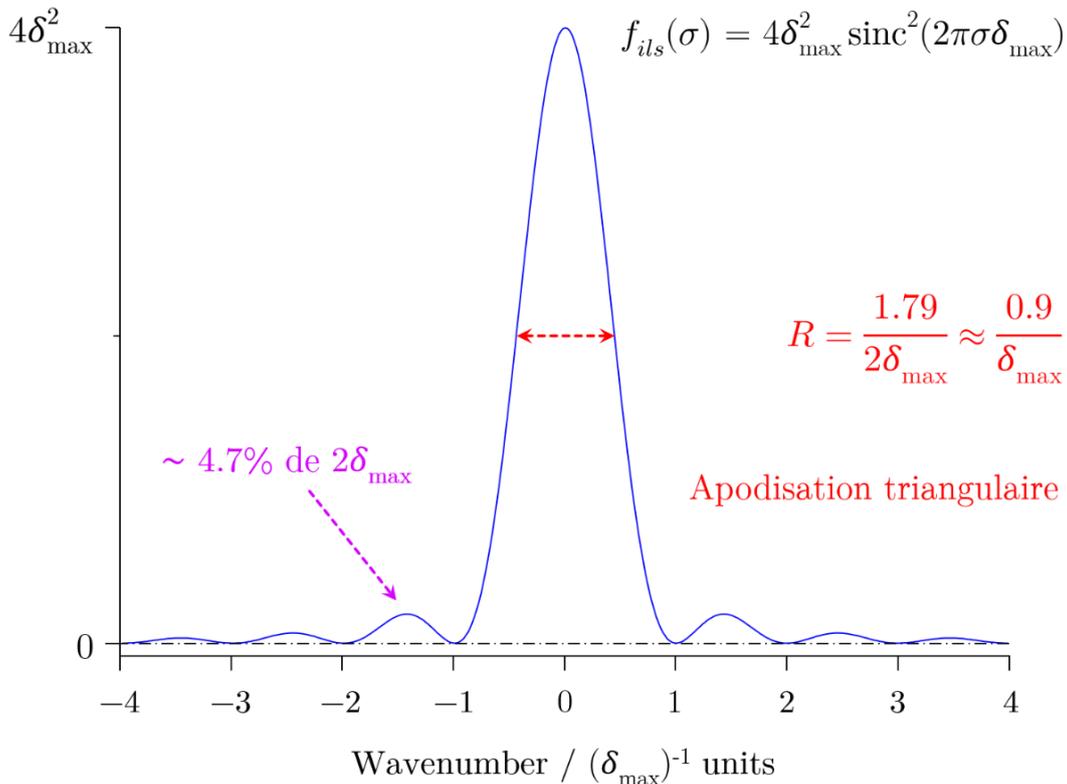


Figure 3.6 – Spectre apodisé par la fonction triangulaire.

Cette définition de la résolution est retrouvée pour les spectromètres à transformée de Fourier Bruker, dont un modèle, l'IFS125HR, a été utilisé pour les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse. Des informations complémentaires et détaillées sur les fonctions d'appareil des spectromètres à transformée de Fourier peuvent être trouvées dans la littérature [2,5,6].

Échantillonnage de l'interférogramme

Lorsque les grandeurs ne sont pas mesurées de façon continue mais échantillonnées discrètement, il est nécessaire d'introduire la transformée de Fourier discrète qui est le concept de l'interféromètre réaliste. La position du miroir mobile doit être connue précisément si le signal doit être digitalisé. Elle est déterminée grâce au dénombrement des franges d'interférences à l'aide d'un laser hélium-néon (He-Ne) qui génère

un signal sinusoïdal lorsque le miroir traverse une différence de marche optique δ . L'interférogramme peut alors être échantillonné à intervalles réguliers de déplacement et non pas de temps, de sorte que les non-uniformités de la vitesse de déplacement du miroir soient compensées. Le nombre de points nécessaire pour connaître le signal sans perte d'informations est donné en pratique par le critère de Nyquist qui indique que le nombre d'onde auquel le signal est échantillonné $\sigma_{\text{éch}}$ est au moins deux fois supérieur au nombre d'onde maximal σ_{max} à mesurer :

$$\sigma_{\text{éch}} \geq 2\sigma_{\text{max}}. \quad (3.15)$$

Échantillonner l'interférogramme continu à intervalles de déplacement réguliers revient à le multiplier par un peigne de fonctions de Dirac qui consiste en une infinité de pics de Dirac périodiquement espacés. Dans le spectre, l'intervalle en nombres d'onde entre deux points d'échantillonnage successifs, appelé espacement de points, correspond à :

$$\delta\sigma = \frac{1}{2\delta_{\text{max}}} \quad (3.16)$$

et le nombre de points d'échantillonnage dans le spectre est égal à $2\delta_{\text{max}}\Delta\sigma + 1$, avec $\Delta\sigma$ l'étendue du spectre. Généralement, la résolution spectrale est choisie de sorte qu'il y ait au moins deux points d'échantillonnage par largeur à mi-hauteur. Si plus de deux points ont été pris par cycle, l'information sera redondante. Au contraire, si moins de deux points ont été pris par cycle, il se produira un phénomène de repliement des spectres (ou *aliasing*) qui se traduit par la présence de raies à des fréquences inférieures dans le spectre aux fréquences réelles.

Facteur d'ajout de zéros (ou *zero-filling factor*)

En ce qui concerne la partie résolution spectrale, il faut noter que la transformée de Fourier donne une information spectrale uniquement sur une grille de nombres d'ondes discrète. Il est clair qu'à une résolution spectrale donnée, même très faible, une information imprécise peut être obtenue au sujet de la position d'un maximum d'une raie d'absorption. Ce problème s'applique plutôt au cas de bandes fines en raison des fortes variations d'intensité aux environs de ce maximum, un effet connu sous le nom d'effet palissage (ou *picket-fence effect*).

Afin de minimiser cet effet, une procédure de traitement de données qui consiste à ajouter artificiellement des zéros (*zero-filling*) est employée à la fin de l'interférogramme avant d'effectuer la transformée de Fourier. En augmentant le nombre de points dans l'interférogramme, le *zero-filling*

augmente le nombre de points calculés par nombre d'onde dans le spectre et, par conséquent, la taille de l'interférogramme après la transformée de Fourier [7]. Il s'agit donc d'un processus d'interpolation des données supplémentaires dans un spectre qui permet de lisser des raies spectrales avec une meilleure résolution numérique. Par ailleurs, il permet d'augmenter artificiellement l'échantillonnage d'un spectre par interpolation sans introduire de facteurs d'erreur puisque les données de l'interférogramme de départ ne sont pas modifiées.

La procédure de *zero-filling* est assurée par le logiciel d'acquisition du spectromètre IRTF en augmentant la longueur d'un interférogramme avec une ligne droite zéro. Cette procédure est effectuée via un paramètre appelé facteur d'ajout de zéros (*zero-filling factor* ou ZFF). En général, un ZFF de deux est choisi et signifie que le nombre de points est au moins doublé dans l'interférogramme de départ par l'ajout de zéros, comme illustré dans la Figure 3.7. Il faut souligner que, suivant l'utilisation et le degré d'interprétation désirés pour un spectre IR, il convient de bien choisir la résolution et le ZFF adaptés à l'expérience. Plus les spectres sont enregistrés à haute résolution, plus le ZFF devra être élevé afin d'obtenir un nombre de points suffisant. Toutefois, cette combinaison engendre un nombre important de points dans l'interférogramme et, par conséquent, une augmentation du temps de calcul de TF. De plus, cela demande des capacités de stockage considérables, compte tenu de la taille des interférogrammes. Il convient alors de réduire ces facteurs jusqu'au niveau souhaité. Le *zero-filling* n'affecte pas le profil instrumental de la raie et ne permet pas d'interpréter les phénomènes observables à une résolution inférieure à la résolution réelle.

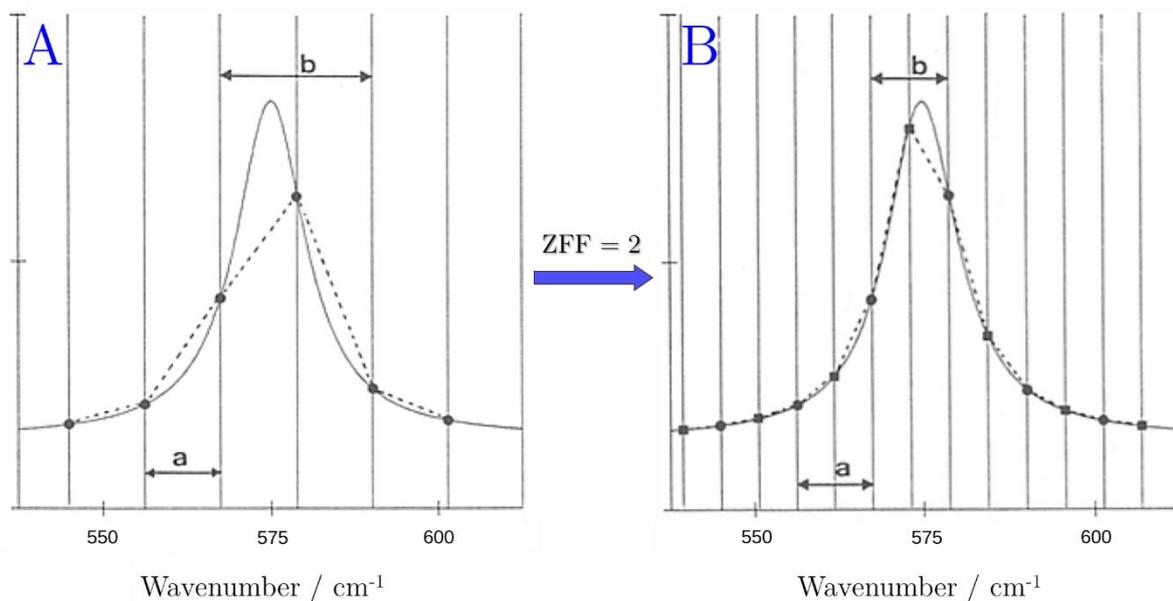


Figure 3.7 – Effet du *zero-filling* sur l'interférogramme (ZFF = 2). (A) Spectre avant et (B) après *zero-filling*.

Étendue optique de la source

Généralement, le faisceau incident collimaté à l'intérieur de l'interféromètre de Michelson est produit en utilisant un point source qui se focalise sur une lentille ou un miroir parabolique. En pratique, une source étendue, composée d'un iris ou d'un diaphragme qui occulte une partie de l'image de la source réelle, est utilisée. En raison du diamètre fini de l'iris, le faisceau collimaté est légèrement divergent (de l'ordre de 0.01 rad) dans l'interféromètre. En prenant en compte cet effet, l'interférogramme $I(\delta) = B \cos(2\pi\delta\sigma)$ d'une source monochromatique de nombre d'onde σ_0 s'écrit [5] :

$$I(\delta) = B \frac{\pi d^2}{4F^2} \operatorname{sinc}\left(\frac{\pi d^2 \sigma_0 \delta}{8F^2}\right) \cos\left[2\pi\sigma_0\delta\left(1 - \frac{d^2}{16F^2}\right)\right], \quad (3.17)$$

avec d le diamètre de l'iris et F la distance focale du miroir collimateur dans le compartiment de l'interféromètre. L'équation (3.17) montre que la divergence du faisceau induit deux effets :

- * La différence de marche optique est passée de δ (pour un faisceau parfaitement collimaté) à δ' (pour un faisceau divergent) avec :

$$\delta' = \delta \left(1 - \frac{d^2}{16F^2}\right); \quad (3.18)$$

- * L'interférogramme est multiplié par une fonction $\operatorname{sinc}(x)$ pour chaque nombre d'onde. Ceci correspond à une convolution du spectre avec une fonction de largeur $\frac{\sigma_0 d^2}{8F^2}$.

Le premier effet peut être facilement pris en compte en utilisant δ' au lieu de δ dans tous les calculs. Le second effet a un impact beaucoup plus important puisqu'il montre que l'interférogramme sera négatif pour certaines valeurs de δ . Étant donné que la fonction $\operatorname{sinc}(x)$ est négative pour des valeurs spécifiques de x , la taille de l'interférogramme doit être plus petite que la distance entre le centre de la fonction $\operatorname{sinc}(x)$ et le premier zéro, qui est :

$$\delta_{\max} < \frac{8F^2}{\sigma_0 d^2}. \quad (3.19)$$

Diffraction de Fraunhofer par une fente circulaire

L'image d'un point source généré par une lentille circulaire est une tache circulaire, appelée tache d'Airy, qui est entourée d'un système d'anneaux concentriques [8]. La distribution de l'intensité diffractée

(ou irradiance) sur l'image en fonction de la distance à partir de la direction du faisceau, mesurée perpendiculairement à celle-ci, est proportionnelle au carré d'une fonction de Bessel d'ordre 1. Le diamètre de la tache d'Airy, correspondant au double de la distance entre le maximum de la fonction et le premier zéro, s'exprime en mm par :

$$d_A = \frac{24.393F}{\sigma_0 D}, \quad (3.20)$$

où σ_0 est le nombre d'onde du faisceau, et F et D sont respectivement en mm la distance focale et le diamètre de la lentille. Dans le cas du spectromètre Bruker IFS125HR, F et D correspondent respectivement à la distance focale et au diamètre du miroir collimateur, soient $F = 418$ mm et $D = 78$ mm.

Le diamètre effectif de l'iris du spectromètre d_F est alors calculé en utilisant la relation suivante :

$$d_F = \sqrt{d^2 + d_A^2}. \quad (3.21)$$

Cette correction est petite, sauf dans les régions de l'infrarouge moyen et lointain. Par exemple, on obtient $d_F = 1.0085$ mm pour $d = 1$ mm à $\sigma_0 = 1000$ cm⁻¹ et $d_F = 4.21$ mm pour $d = 4$ mm à $\sigma_0 = 100$ cm⁻¹ en utilisant les diamètres de l'iris typiques dans ces régions spectrales respectives.

Erreurs de phase

Jusqu'à présent, l'interférogramme était considéré comme une fonction paire de δ , ce qui a permis le passage au spectre dans l'équation (3.6). En pratique, l'interférogramme n'est pas une fonction paire et ne peut pas être obtenu à partir de la transformée de Fourier du spectre. Un terme de décalage de phase intervient dans la transformée de Fourier de l'équation (3.6). Une des raisons qui expliquent l'apparition de cet effet, appelé « erreur de phase » est la position de la différence de marche optique nulle (position 0) qui n'est pas précisément connue. Si une « petite » erreur ε est faite dans la détermination de la position de la différence de marche nulle, l'interférogramme $I(\delta) = B \cos(2\pi\sigma_0\delta)$ d'une source monochromatique s'écrira alors comme suit :

$$I(\delta \pm \varepsilon) = B \cos[2\pi\sigma_0(\delta \pm \varepsilon)]. \quad (3.22)$$

L'erreur ε introduit un décalage de phase $\varphi = 2\pi\sigma_0\varepsilon$ qui est proportionnel au nombre d'onde σ_0 du faisceau incident. En prenant en compte la troncature de l'interférogramme à δ_{\max} , on peut montrer qu'après

transformation [1], l'équation (3.22) devient :

$$f_{ils}(\sigma, \varphi) = 2\delta_{\max} \frac{\sin(2\pi\delta_{\max}\sigma \pm \varphi) \mp \sin(\varphi)}{2\pi\delta_{\max}\sigma}. \quad (3.23)$$

L'évolution de cette fonction pour trois valeurs d'erreur de phase est présentée dans la Figure 3.8. Lorsque $\varphi = 0$, la fonction est décrite par l'équation (3.11). D'autres facteurs tels que le mauvais alignement du miroir mobile dans l'interféromètre ou un délai de temps dans l'électronique pour les interféromètres à balayage rapide peuvent induire des erreurs de phase [9]. Il faut noter que ces erreurs de phase varient progressivement en fonction du nombre d'onde et leurs contributions rarement nulles conduisent à des distorsions du spectre. Pour éviter ces distorsions, il faut enregistrer des interférogrammes dits *double-sided*, soit un balayage effectué de chaque côté du zéro. En pratique, les interférogrammes dits *single-sided* sont enregistrés en *double-sided* sur une petite gamme de différence de marche optique, permettant ainsi de déterminer l'erreur de phase. Dans ce cas, l'erreur de phase est déterminée à basse résolution (environ 1 cm^{-1} ou moins).

Dans la spectroscopie à transformée de Fourier, les erreurs de phase font apparaître une composante sinus dans l'interférogramme. Elles sont généralement prises en compte par une correction appelée « fonction de phase » qui permet de les minimiser. La méthode de correction la plus utilisée est celle de la correction de phase de Mertz qui consiste à déterminer la fonction de phase à partir d'une transformée de Fourier complexe de l'interférogramme et à corriger le spectre [10,11]. Cette méthode exige un repérage de la différence de marche nulle et un bon rapport signal-sur-bruit.

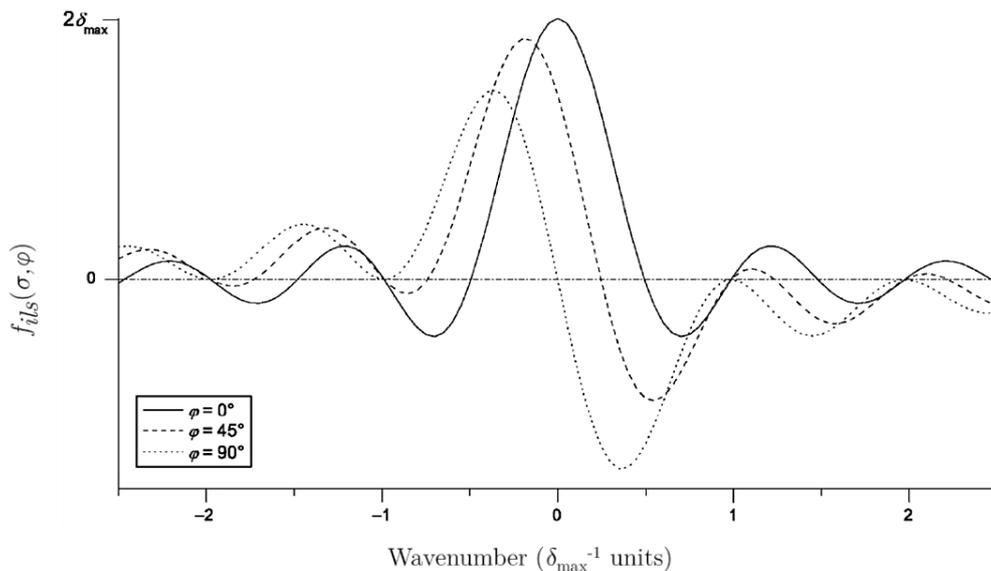


Figure 3.8 – Influence de l'erreur de phase φ sur cette fonction [12].

3.1.4. Avantages de la spectroscopie à transformée de Fourier

La spectroscopie à transformée de Fourier a connu immédiatement un réel succès en s'imposant comme l'une des meilleures techniques par rapport à la spectroscopie conventionnelle (méthodes dispersives), en raison de ses nombreux avantages. Parmi ses avantages majeurs, nous pouvons citer [6] :

- * **L'avantage de Fellgett (ou multiplexage)** : avec un spectromètre à TF, il est possible de mesurer rapidement (mesure de l'ordre de quelques secondes) et simultanément une large gamme de fréquences (ou de nombres d'onde) présents dans le signal, au cours d'un seul balayage du miroir mobile et à l'aide d'un seul détecteur qui observe toutes les fréquences en même temps. L'information spectrale d'une bande large, définie entre autres par la transmission de l'instrument (fenêtres, séparatrice, etc.) et la sensibilité des détecteurs, est contenue dans un interférogramme, à la différence des spectromètres dispersifs qui n'enregistrent qu'un intervalle limité de nombres d'onde. L'enregistrement rapide et simultané de tout le spectre entraîne donc un gain considérable en rapport signal-sur-bruit (S/B), comparés aux spectromètres dispersifs, pour des conditions d'enregistrements similaires (temps d'acquisition, résolution, détecteur, etc.), si le bruit provenant du détecteur est dominant. Les détecteurs utilisés à présent sont plus sensibles et l'avantage de Fellgett est en partie réduit [13,14] ;
- * **L'avantage de Jacquinot (ou étendue géométrique)** : définie comme le produit de l'angle solide maximal du faisceau incident par l'aire de l'ouverture d'entrée du spectromètre, l'étendue donne une information sur la quantité de lumière transmise au travers du spectromètre. Dans le cas du spectromètre à TF, l'ouverture circulaire permet d'augmenter l'étendue géométrique d'un facteur 10 à 250 comparé à un spectromètre dispersif où ce sont la taille du prisme ou du réseau et celle de la fente d'entrée qui limitent l'étendue. Ceci s'explique par la symétrie circulaire de l'interféromètre à TF, alors que l'ouverture d'un spectromètre à réseau est une fente verticale. Une conséquence est que davantage de photons sont recueillis dans le cas de l'interféromètre à TF, ce qui facilite notamment les mesures à haute résolution et est également à prendre en compte dans les comparatifs des rapports signal-sur-bruit concernant le bruit de détecteur [15] ;
- * **L'avantage de Connes (ou précision en nombres d'onde)** : le spectromètre assure une calibration uniforme de l'échelle des nombres d'onde puisque tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément sur l'ensemble du spectre. Dans le spectromètre à TF, la position du miroir mobile est mesurée à l'aide d'un faisceau monochromatique provenant du laser He-Ne dont la longueur d'onde est connue avec précision. Grâce à son utilisation comme source standard interne, le laser peut déterminer les positions en nombres d'onde, ce qui, combiné à l'avantage de Fellgett, permet d'assurer

une calibration uniforme avec une précision bien meilleure que la résolution spectrale sur tout le spectre. Cette calibration est plus stable à long terme que dans le cas d'un spectromètre dispersif ;

- * **Son pouvoir de résolution** : obtenu pour un spectre par le rapport entre la fréquence (ou le nombre d'onde) et la résolution spectrale, il peut atteindre le million pour un spectromètre à TF. Ce qui n'est quasiment pas possible d'obtenir avec un spectromètre conventionnel dispersif. Les spectromètres dispersifs utilisés pour les mesures atmosphériques ont en général une distance focale ≤ 50 cm et présentent des pouvoirs de résolution 10 à 100 fois plus faibles. En revanche, les spectromètres utilisant des sources laser peuvent dépasser ces performances dans le domaine infrarouge, mais seulement dans des régions spectrales restreintes ;
- * **La fonction instrumentale (ou fonction d'appareil)** : déterminée par la fonction d'apodisation et la dimension de l'iris (voir section 3.1.3), elle est connue avec une grande précision pour le spectromètre à TF [16], pour autant que l'alignement optique de l'instrument soit parfait ;
- * **Le traitement de données** : les spectromètres à TF sont généralement équipés d'un puissant système informatique qui peut effectuer plusieurs traitements de données tels que la transformée de Fourier, la soustraction spectrale, la correction de la ligne de base, le lissage, l'intégration et l'ajustement des raies spectrales. Le développement de l'algorithme de la transformée de Fourier rapide a facilité ces tâches et réduit le temps de calcul.

Ces différents avantages permettent de privilégier la spectroscopie à transformée de Fourier comme méthode standard de la spectroscopie à haute résolution pour l'étude de l'atmosphère terrestre dans le domaine infrarouge.

3.1.5. Le spectromètre à haute résolution Bruker IFS125HR

Pour l'enregistrement des spectres IR, les interféromètres à haute résolution Bruker IFS125HR du LISA et de la ligne AILES à SOLEIL ont été utilisés. Cet instrument couvre une large gamme spectrale allant du térahertz au visible moyen (10 à 20000 cm^{-1}) avec une résolution nominale maximale de 0.00102 cm^{-1} à SOLEIL et 0.0019 cm^{-1} au LISA. D'une manière générale, les interféromètres à haute résolution Bruker IFS125HR sont constitués de quatre compartiments, à savoir les compartiments sources internes, séparatrices, échantillons et détecteurs, présentés dans la **Figure 3.9**. Le compartiment des sources internes permet de plus d'utiliser une source externe comme le rayonnement synchrotron

en ayant recours à un port d'entrée auxiliaire (*input port*). Le rayonnement émis par ces sources passe au deuxième compartiment constitué de miroirs réflecteurs et d'une lame séparatrice semi-réfléchissante via un iris d'entrée (*aperture changer*). Ce compartiment est le cœur de l'interféromètre. Dans ce compartiment, le faisceau réfléchi par les deux miroirs (miroir fixe et miroir mobile) se recombine au niveau de la séparatrice. Il sera ensuite réfléchi par trois miroirs avant d'arriver dans le compartiment échantillon (cellules internes) via un filtre optique (*filter changer*). Sur la face avant du compartiment échantillon se trouvent des ports de sortie qui peuvent être utilisés pour faire passer le faisceau dans des cellules externes à réflexions multiples, comme c'est le cas dans notre travail. Après passage dans l'échantillon, le faisceau est ensuite réfléchi par deux miroirs avant d'arriver dans le compartiment des détecteurs où l'intensité recueillie est mesurée en fonction de la différence de marche des chemins parcourus dans chaque bras de l'interféromètre, soit l'interférogramme $I(\delta)$. Une transformée de Fourier est ensuite effectuée sur cet interférogramme le convertissant en un spectre.

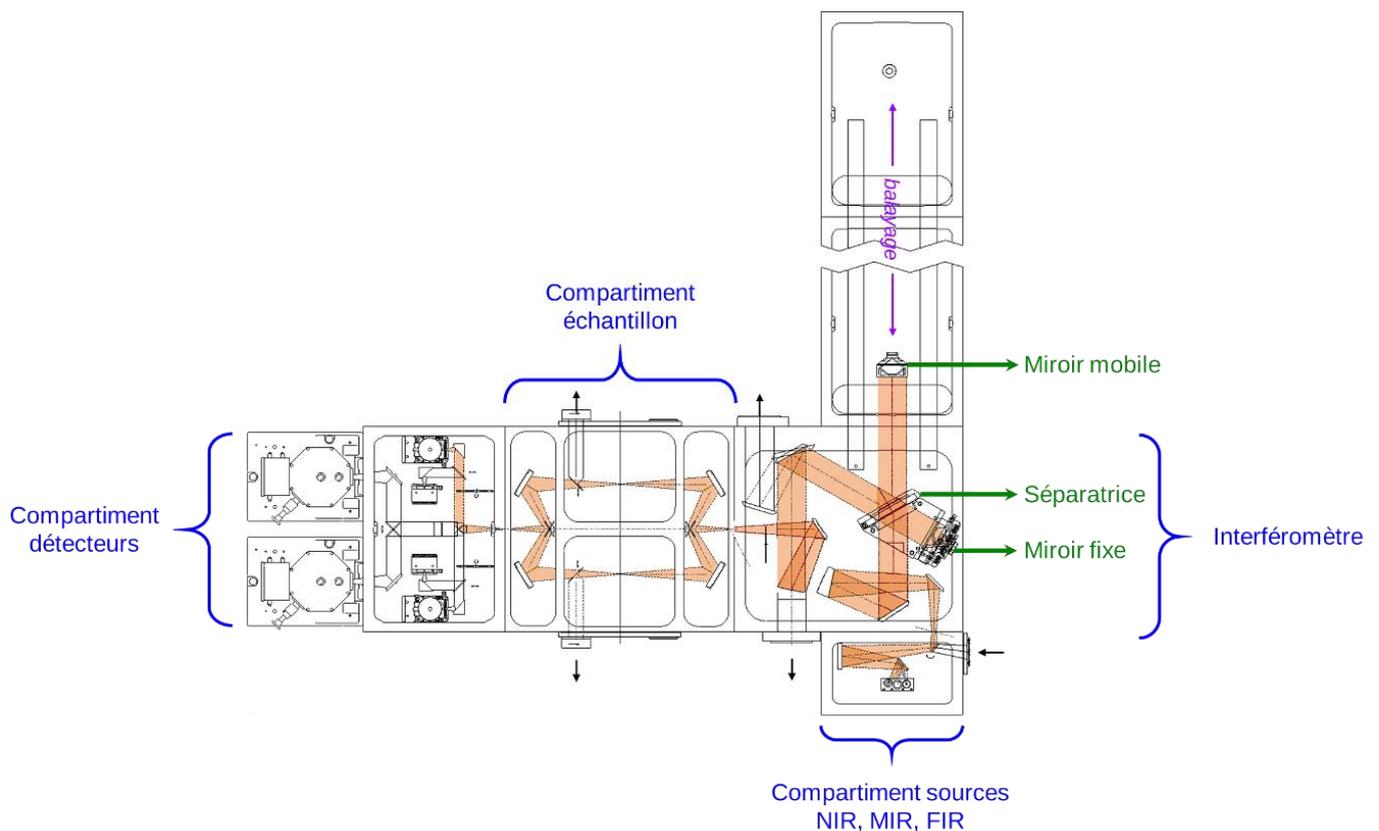


Figure 3.9 – Trajet du faisceau lumineux dans les quatre compartiments du spectromètre IRTF Bruker IFS125HR.

3.2. De la génération du faisceau IR à l'enregistrement d'un spectre

Le domaine infrarouge se décompose usuellement en trois gammes spectrales, à savoir l'infrarouge proche de 4000 à 12500 cm^{-1} (0.8 à 2.5 μm), l'infrarouge moyen de 600 à 4000 cm^{-1} (2.5 à 16.6 μm) et l'infrarouge lointain de 10 à 600 cm^{-1} (16.6 à 1000 μm). Selon les études souhaitées et la gamme spectrale utilisée pour l'enregistrement des spectres, des choix doivent être effectués en amont concernant la source, la séparatrice et le détecteur à utiliser. Le Tableau 3.1 dresse un bilan des combinaisons typiques pour travailler dans la gamme spectrale visée.

Tableau 3.1 – Combinaisons typiques sources + séparatrices + détecteurs utilisées en fonction de la gamme spectrale.

Gamme spectrale* (cm^{-1})	Source	Séparatrice	Détecteur
20 – 400	Lampe à mercure (Hg)	Mylar	Bolomètre Si
500 – 4000	Globar	KBr/Ge	MCT (< 2000 cm^{-1}) InSb (> 2000 cm^{-1})
4000 – 10000	Lampe à tungstène (W)	CaF ₂ /Si	InSb
10000 – 18000	Lampe à tungstène (W)	Quartz/TiO ₂	Photodiode au Si

* Les limites des gammes spectrales sont approximatives.

3.2.1. Sources IR utilisées

Pour l'enregistrement des spectres de Cl₂CO dans l'IR moyen ainsi que ceux de ClNO₂ et ClONO₂ dans l'IR lointain, deux sources ont respectivement été utilisées : une lampe globar et le rayonnement synchrotron (RS) de SOLEIL.

La lampe globalar

Comme le montre la Figure 3.10, il s'agit d'un bâtonnet de carbure de silicium (SiC) chauffé électriquement par un courant constant dont l'émissivité est proche de celle du corps noir parfait. Les globars sont répartis en deux catégories, dépendant du système de refroidissement. D'une part, les globars refroidis par de l'air qui peuvent être chauffés jusqu'à environ 800 K. Ils sont opérationnels de l'infrarouge moyen au lointain. D'autre part, les globars dont la base est refroidie par un courant d'eau qui peuvent être chauffés jusqu'à environ 1200 K. Ils rayonnent de façon intense sur une gamme spectrale beaucoup plus large, allant de l'infrarouge proche au lointain. D'ailleurs, c'est l'une des rares sources infrarouges qui peut couvrir toute cette région spectrale. C'est la raison pour laquelle notre choix s'est porté sur cette source lorsque le rayonnement synchrotron n'était pas disponible.

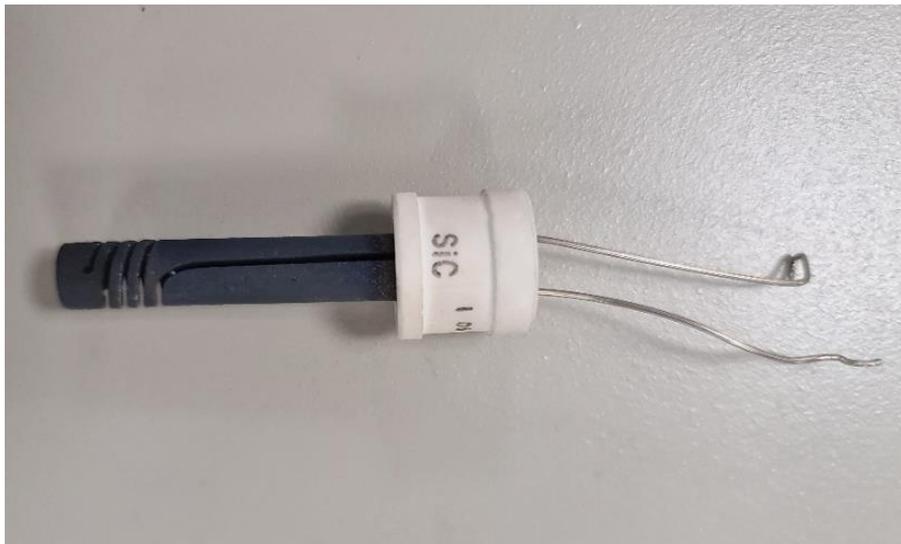


Figure 3.10 – Globalar de 5 cm de long et 5 mm de diamètre utilisé pour les mesures dans l'infrarouge moyen.

L'émission d'énergie du globalar, comme toute source thermique infrarouge standard, est similaire à celle du corps noir à haute température (cf. Figure 3.11) et est proportionnelle à la puissance quatrième de la température, conformément à la loi de Stefan-Boltzmann :

$$W = \sigma T^4, \quad (3.24)$$

où σ est l'émissivité du corps noir valant $5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ et T est sa température en K.

La répartition spectrale de cette émission d'énergie en fonction de la température est décrite par la relation de Planck :

$$W(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}, \quad (3.25)$$

avec T la température en K, λ la longueur d'onde d'émission en m, c la célérité de la lumière en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, h la constante de Planck en J·s et k_B la constante de Boltzmann en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. D'après la loi de Wien, la longueur d'onde du maximum de l'émission λ_{max} est inversement proportionnelle à la température :

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{2.898 \times 10^{-3}}{T}. \quad (3.26)$$

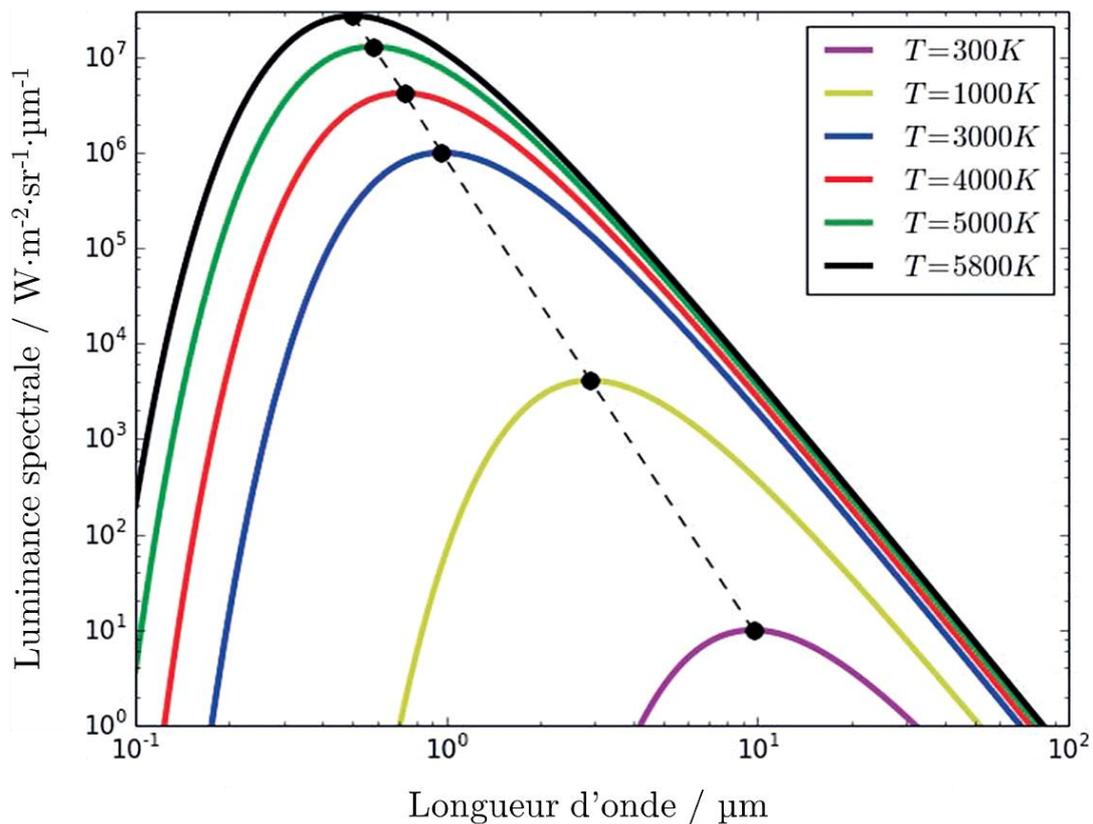


Figure 3.11 – Distribution spectrale de la luminance énergétique émise par un corps noir pour des températures variant entre 300 et 5800 K. Lorsque T augmente, l'intensité de l'émission augmente et la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission λ_{max} se déplace vers les petites longueurs d'onde. La droite en pointillés représente le déplacement de λ_{max} (repéré sur chaque courbe par la marque ●) suivant la loi de Wien.

À 1200 K, λ_{\max} vaut environ 2.41 μm . Ces sources émettent de façon très efficace et stable sur un vaste domaine, environ $10 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la source qui nous concerne entre 2 et 15 μm . Toutefois, cette puissance est émise sur 4π stéradians (sr) et doit être collectée sur une faible étendue optique pour un enregistrement à haute résolution. Avec un iris de 1 mm de diamètre et un angle solide délimité par le miroir collimateur de l'interféromètre, 70 mm de diamètre pour une focale de 418 mm, on ne collecte plus que $0.00175 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour une bande passante de 100 cm^{-1} centrée à 1000 cm^{-1} , correspondant au paramétrage pour l'analyse d'une bande vibrationnelle, la puissance optique disponible n'est plus que de 6 μW .

Le rayonnement synchrotron de SOLEIL

Il s'agit d'un rayonnement électromagnétique qui, comme le présente la Figure 3.12, couvre une large gamme spectrale s'étendant de l'infrarouge lointain aux rayons X durs. Sa production est décrite en plusieurs étapes selon le schéma de principe illustré dans la Figure 3.13. Dans un premier temps, des électrons sont produits par un canon à électrons, constitué d'un filament de tungstène chauffé à très haute température, dont des électrons sont extraits par un champ électrique. Ces électrons sont ensuite regroupés par paquets via un champ électrique, puis injectés dans un accélérateur linéaire de 16 m de long, appelé « LINAC » (①), où ils atteignent une énergie de 100 MeV. Après une première accélération, les électrons sont injectés et accélérés davantage dans un anneau de 157 m de circonférence, appelé « Booster » (②), jusqu'à atteindre une énergie de 2.75 GeV. À partir de l'instant où cette énergie est atteinte, les paquets d'électrons sont injectés dans un anneau de 354 m de circonférence, appelé « anneau de stockage » (③), où ils se déplacent à une vitesse proche de celle de la lumière pendant plusieurs heures. L'anneau de stockage comporte une succession de virages où se trouvent les éléments magnétiques de courbure, appelés « aimants de courbure », et une succession de sections droites où se trouvent les éléments magnétiques d'insertion, comme les onduleurs, et de réglage du faisceau comme les quadrupôles (cf. Figure 3.13). Les aimants de courbure et les onduleurs sont placés à la jonction de chaque section droite et permettent de dévier la trajectoire des électrons. Sous l'action d'un champ magnétique, à chaque passage où ils se déplacent de manière non rectiligne et non-uniforme, les électrons subissent une accélération et perdent de l'énergie sous forme d'onde électromagnétique, constituant le RS. L'énergie perdue par les électrons à chaque tour est compensée par des cavités accélératrices disposées régulièrement le long de l'anneau de stockage.

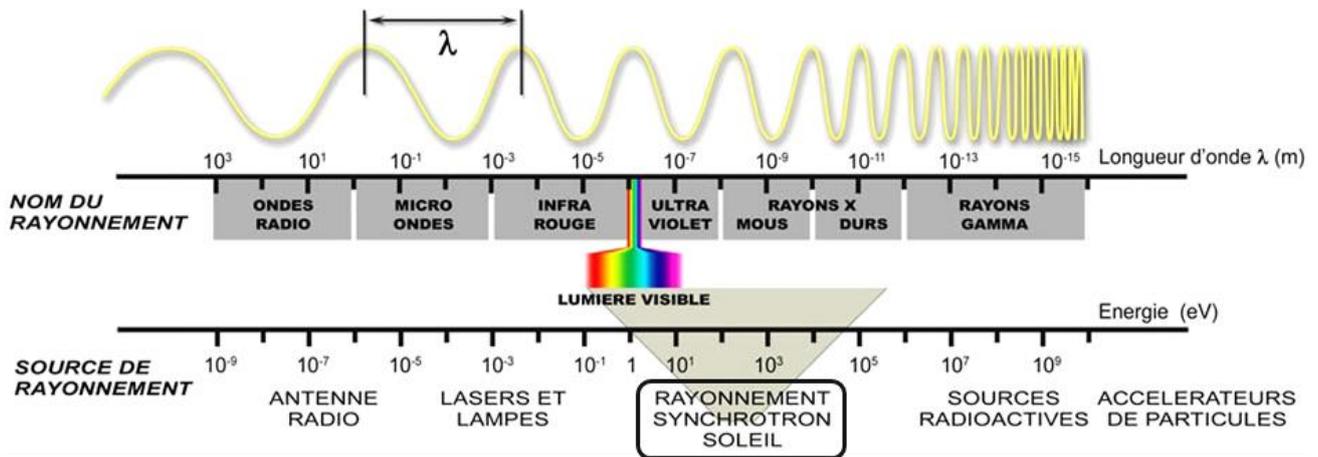


Figure 3.12 – Spectre électromagnétique montrant la plage de longueur d'onde couverte par le rayonnement synchrotron de SOLEIL.

Le RS de SOLEIL est une source de lumière polychromatique dotée de propriétés remarquables. C'est une source continue d'une intensité et d'une brillance exceptionnelles qui est très peu divergente et qui offre un bon rapport signal-sur-bruit.

Étant capté à différents endroits de l'anneau de stockage, le RS produit est collecté puis dirigé, par des systèmes optiques sélectionnant la longueur d'onde, vers des stations expérimentales appelées « lignes de lumière » (4). Ces lignes constituent de véritables laboratoires optimisés dans une certaine gamme spectrale et comportent chacune un ensemble de cabines successives (cabine optique (1), cabine d'expérience (2) et station de travail (3)) où le RS est recueilli, sélectionné, focalisé et dirigé vers les échantillons à étudier.

Parmi les lignes de lumière du synchrotron SOLEIL, il y a une qui est optimisée pour une gamme spectrale qui s'étend de l'infrarouge moyen aux ondes submillimétriques (ou THz). Il s'agit de la ligne AILES (*Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy*) qui exploite les plus basses énergies du RS ($7\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$), produit au passage d'un aimant de courbure par les paquets d'électrons accélérés à des vitesses relativistes. Le rayonnement est constitué d'une partie issue de la déflexion des électrons par le champ magnétique de l'aimant de courbure et d'une autre partie émise lorsque les électrons sortent de l'aimant de courbure. Il est recueilli dans un angle solide de 20 mrad en vertical et 78 mrad en horizontal par un miroir situé à environ 1.3 m du bord d'entrée de l'aimant.

L'extraction et le transport du faisceau infrarouge de l'anneau de stockage jusqu'à la ligne AILES se fait à l'aide d'un dispositif qui comporte une série de miroirs (M1 à M9) conçus de façon à minimiser

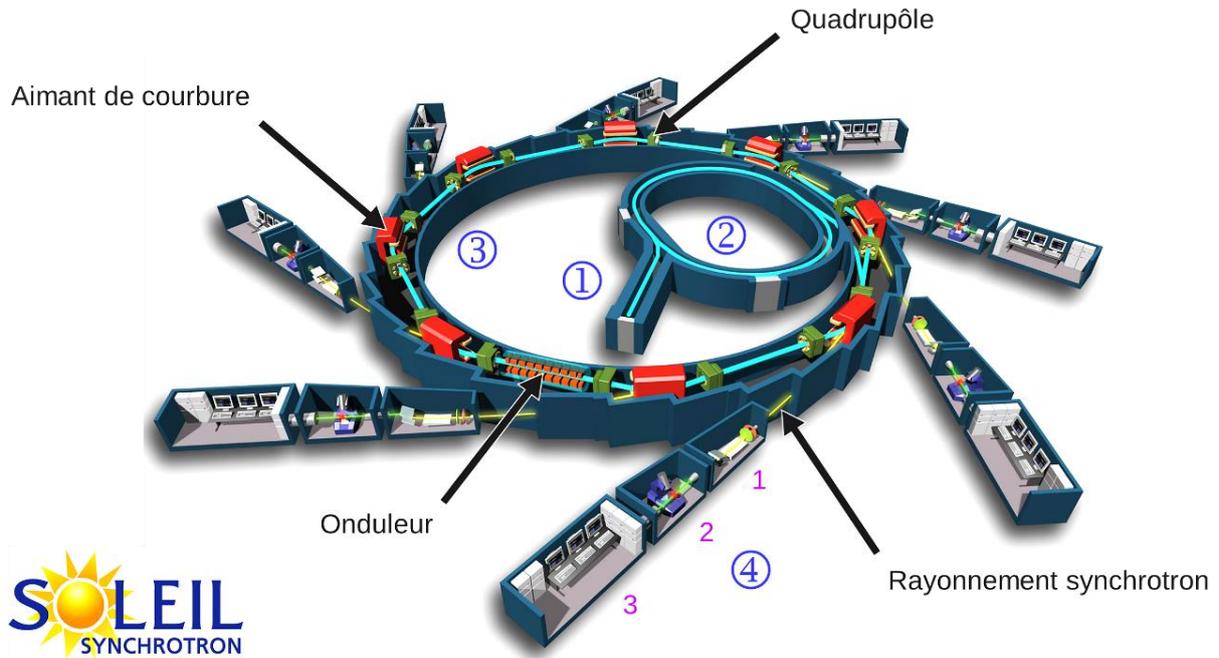


Figure 3.13 – Schéma de principe du synchrotron SOLEIL et de ses équipements de base.

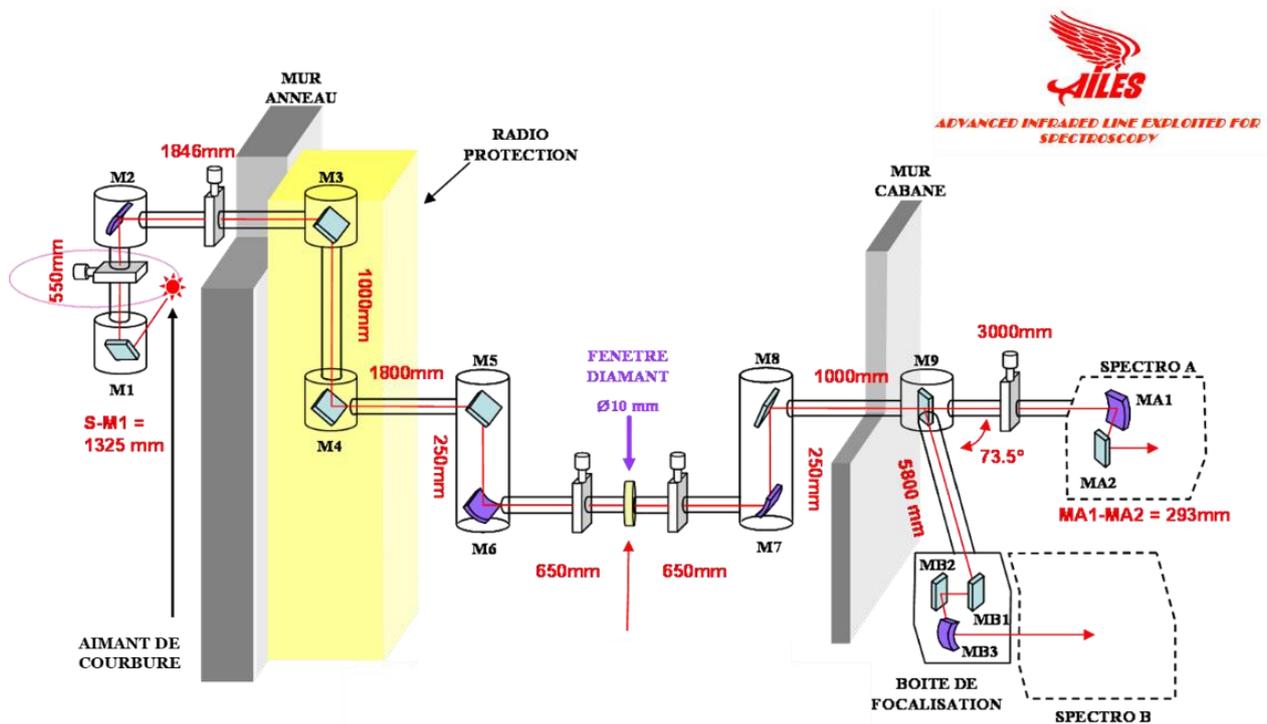


Figure 3.14 – Schéma de principe de l'optique d'extraction et de transport du RS émis par un aimant de courbure vers les deux stations expérimentales de la ligne AILES. « Spectro A » désigne l'emplacement du spectromètre Bruker IFS125MR (0.008 cm^{-1}) dédié à la phase condensée et « Spectro B » désigne l'emplacement du spectromètre Bruker IFS125HR (0.00102 cm^{-1}) dédié à la phase diluée.

les pertes entre l'anneau et les spectromètres de la ligne. Comme le montre la **Figure 3.14**, l'ensemble des miroirs permet de diriger alternativement le rayonnement synchrotron collecté par le miroir d'extraction vers l'une des deux stations expérimentales de la ligne de lumière. Ces deux stations sont équipées d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Bruker IFS125, dont l'un est à moyenne résolution (MR) et dédié aux études en phase condensée, et l'autre est à haute résolution (HR) et dédié aux études en phase diluée. L'ensemble des expériences réalisées au cours de cette thèse ont été effectuées avec le spectromètre Bruker IFS125HR qui permet une résolution ultime de 0.00102 cm^{-1} .

Pour les études à haute résolution, le RS est très privilégié comparés aux sources classiques de laboratoire. En effet, la source global constitue une alternative au rayonnement synchrotron lorsque des transitions intenses sont mesurées avec un parcours optique faible ou lorsqu'une basse ou moyenne résolution est employée. Par ailleurs, la lampe à mercure, source classique dans l'IR lointain, est, elle, rarement utilisée puisqu'elle a environ deux fois plus de flux que le global mais est beaucoup moins stable. L'attention s'est donc portée sur le RS puisqu'il offre, dans le cas des études à haute résolution dans l'infrarouge moyen et lointain, des avantages considérables en termes de gain en rapport signal-sur-bruit (S/B). En effet, pour acquérir des spectres à haute résolution, il est nécessaire de réduire l'ouverture de la source et donc la densité de flux reçue. En utilisant le RS, une réduction de l'ouverture est inutile car il comporte un petit diamètre effectif. La **Figure 3.15** illustre ce gain en rapport S/B qui est très important dans l'infrarouge lointain, par exemple jusqu'à un facteur de 15 autour de 100 cm^{-1} . Il diminue progressivement et tend vers l'unité au-delà de 1500 cm^{-1} . Ce gain s'explique par la faible divergence du cône d'émission synchrotron qui est focalisé sur l'iris d'entrée de l'interféromètre. Ainsi, un très grand nombre de photons peuvent pénétrer dans l'interféromètre, et ce même lorsque l'iris minimal est utilisé. Ceci entraîne un gain très important en signal qui, bien qu'accompagné du bruit lié à la source, se traduit par un gain significatif en rapport S/B dans tout l'infrarouge lointain. Il en résulte également un gain très important en temps d'acquisition. Un exemple concret présenté dans la **Figure 3.16** montre qu'il a fallu 42 heures d'enregistrement, soit environ deux jours, avec une source classique de laboratoire pour obtenir des résultats à peu près similaires à ceux obtenus après 4 heures de mesure avec le RS dans les mêmes conditions expérimentales [17]. Il aurait nécessité 45 jours avec la source global pour obtenir un rapport S/B équivalent à celui obtenu avec le RS en 42 heures de mesure. Cet exemple permet d'apprécier la sensibilité du RS de la ligne AILES.

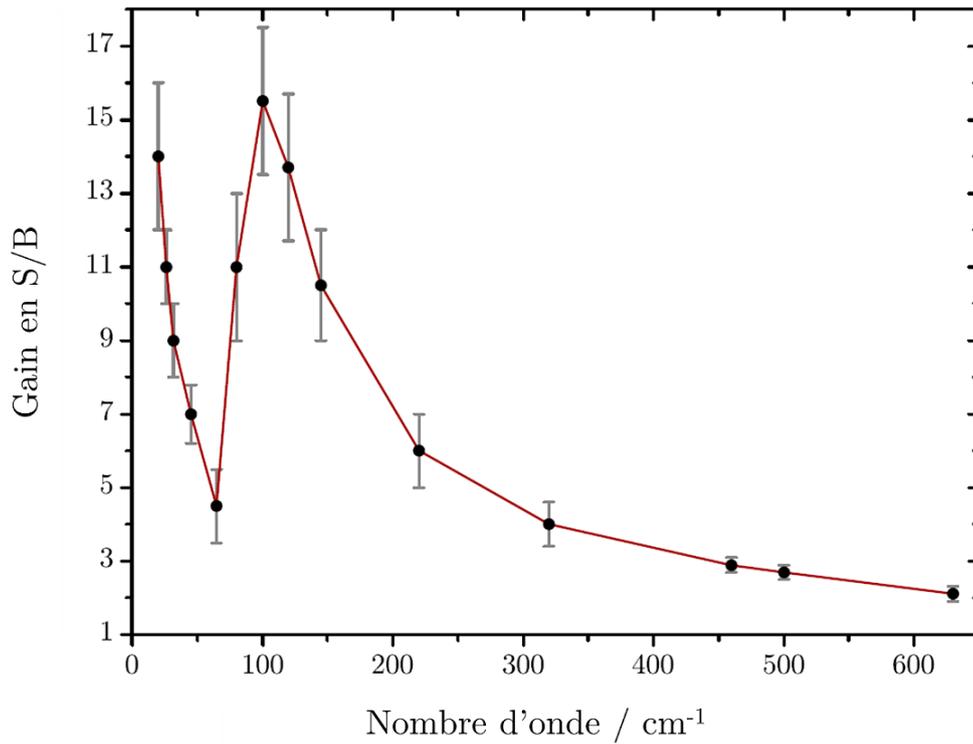


Figure 3.15 – Gain en rapport S/B entre le RS de la ligne AILES et la source global, obtenu à la résolution maximale (0.00102 cm^{-1}) avec une cellule d'absorption de 150 m. Depuis, le gain est encore supérieur grâce à l'accroissement de la puissance de la source synchrotron.

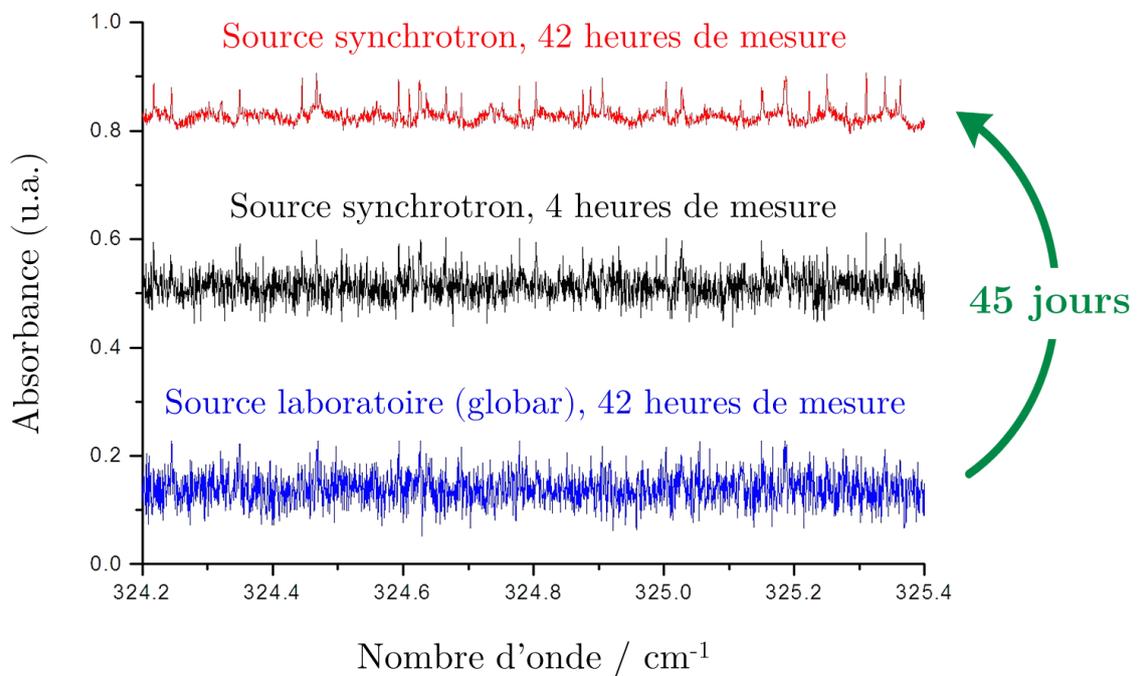


Figure 3.16 – Comparaison des spectres d'absorption de la bande ν_9 du propane enregistrés avec le rayonnement synchrotron et la source global, à 0.00102 cm^{-1} , dans les mêmes conditions expérimentales [17].

3.2.2. Séparatrices pour le rayonnement IR

Deux types de séparatrice ont été utilisés pour l'enregistrement des spectres : une séparatrice Mylar de $6 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour l'IR lointain et une séparatrice constituée du couple KBr/Ge pour l'IR moyen.

Le Mylar de $6 \mu\text{m}$ d'épaisseur

Cette séparatrice constituée d'une couche mince de polytéréphtalate d'éthylène glycol (PETG) est très utilisée pour travailler dans l'IR lointain. Son indice de réfraction faible ($n = 1.2$) limite un peu ses performances optiques. Son efficacité $\varepsilon = 4RT$ maximale est atteinte aux environs de 300 cm^{-1} , comme le confirme la Figure 3.17. C'est dans cette région que le Mylar de $6 \mu\text{m}$ d'épaisseur fonctionne le mieux, car ses facteurs de réflexion et de transmission sont sensiblement égaux ($R \approx T$). L'efficacité de cette lame séparatrice est améliorée par l'ajout d'une fine couche de silicium qui permet de travailler jusque vers 600 cm^{-1} .

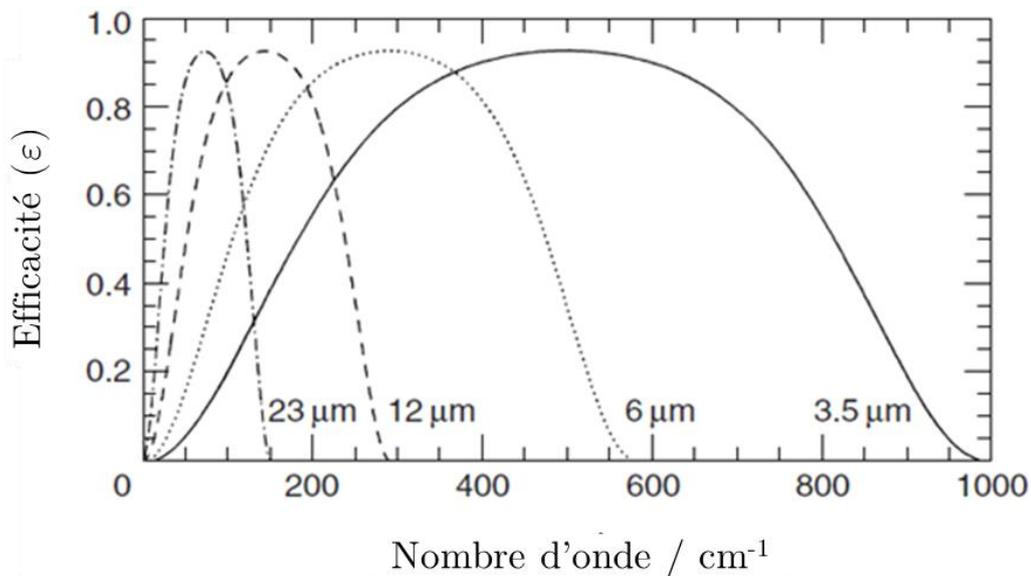


Figure 3.17 – Courbes d'efficacité de quatre lames séparatrices en Mylar.

Le couple KBr/Ge

Le bromure de potassium (KBr) est un matériau souvent utilisé comme support pour les lames séparatrices en raison de sa bonne transparence dans les régions de l'infrarouge moyen et du proche infrarouge. Cependant, il présente des caractéristiques optiques qui ne sont pas suffisantes

(15% de réflexion contre 85% de transmission) pour s'approcher de son fonctionnement idéal comme lame séparatrice. Pour pallier ceci, une fine couche de germanium (Ge) est ajoutée sur le matériau, conduisant à 45% de réflexion et 55% de transmission. La séparatrice KBr/Ge permet d'offrir une bonne couverture entre 500 et 4000 cm^{-1} . Cependant, elle nécessite des précautions d'emploi dues à sa sensibilité à l'humidité. En effet, KBr est un matériau capable d'absorber de la vapeur d'eau. Une condensation d'eau sur une surface de la séparatrice peut l'endommager irréversiblement puisque l'eau absorbe le rayonnement infrarouge et dépolit sa surface. C'est pour cette raison qu'il faut manipuler la séparatrice avec prudence et la ranger soigneusement dans un dessiccateur lorsqu'elle n'est pas utilisée.

3.2.3. Cellules d'absorption contenant une pression du gaz à étudier

Dans notre travail, deux cellules d'absorption refroidissables ont été utilisées : une cellule simple passage pour les études quantitatives et une cellule multi-passages pour les spectres enregistrés pour les études à haute résolution.

Cellule cryogénique simple passage pour l'étude de Cl_2CO

Les mesures quantitatives de Cl_2CO à température ambiante ainsi que dans les conditions atmosphériques nécessitent l'utilisation d'une cellule d'absorption simple passage en acier inoxydable pouvant être refroidie aux basses températures (~ 200 K). Il s'agit d'une cellule de 5.1 cm de longueur du LISA. Cette cellule est équipée de fenêtres en diamant à ses extrémités et permet, par conséquent, de minimiser les phénomènes d'adsorption et de corrosion de la molécule. Le refroidissement de cette cellule s'est fait dans le cadre de nos expériences par évaporation de l'azote liquide pour avoir un flux d'azote gazeux froid. Ce flux d'azote gazeux est contrôlé en sortie après passage dans la cellule à l'aide d'un débitmètre à bille, comme présenté dans la **Figure 3.18**. Afin de contrôler la température à l'intérieur de la cellule et l'adapter aux mesures envisagées, quatre capteurs de température sont utilisés et positionnés de la manière suivante : un capteur placé sur le passage du gaz dans la cellule, quelques millimètres au-dessus du faisceau infrarouge ; deux autres localisés de part et d'autre du corps de la cellule ; et enfin un dernier capteur situé à l'entrée de l'échantillon dont la voie est utilisée pour le remplissage de la cellule. Un schéma de principe de fonctionnement de la cellule simple passage est présenté dans la **Figure 3.19**.



Figure 3.18 – Débitmètre à bille permettant de contrôler le flux de N_2 dans la cellule d'absorption.

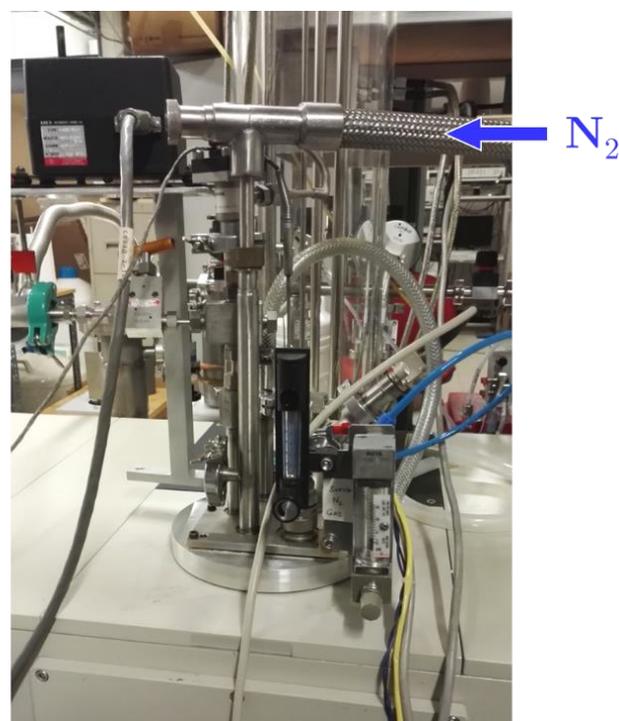
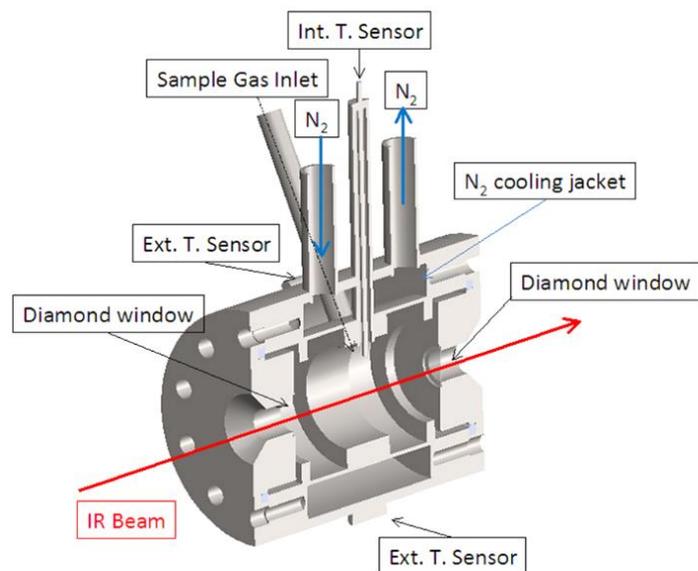


Figure 3.19 – Schéma de principe de la cellule cryogénique en acier inoxydable de 5.1 cm (à gauche) insérée dans le compartiment échantillon du spectromètre IRTF du LISA (à droite).

Pour l'enregistrement des spectres de Cl_2CO , la cellule d'absorption a été insérée dans le compartiment échantillon du spectromètre IRTF du LISA, comme présenté dans la Figure 3.19. Avec la capacité de refroidir les gaz, cette cellule a permis d'effectuer des mesures à basse température, ce qui constitue un avantage pour la détermination des paramètres spectroscopiques dans les conditions de l'atmosphère terrestre.

Cellule cryogénique multi-passages pour les études de ClNO_2 et ClONO_2

En soutien aux applications atmosphériques, les études de ClNO_2 et ClONO_2 aux températures de la haute atmosphère doivent être menées en utilisant un dispositif expérimental spécifique puisque ce sont deux molécules corrosives et chimiquement réactives vis-à-vis des métaux et des matériaux organiques. Dans ce contexte, une cellule d'absorption à long parcours, née de la collaboration entre le LISA et la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, a été développée particulièrement pour ces types de molécules [18]. Elle comporte plusieurs caractéristiques et performances qui la rendent unique.

Tout d'abord, elle permet de générer de longs parcours optiques grâce à un dispositif optique qui repose sur une configuration de type « White ». En effet, pour des spectromètres à ouverture numérique importante, les cellules à long parcours reposent traditionnellement sur cette configuration caractérisée par un arrangement de miroirs concaves sphériques [19]. Dans la configuration de type White, trois miroirs sont nécessaires, à savoir deux miroirs « objectifs » et un miroir « champ » (cf. Figure 3.20). L'orientation du miroir objectif (« B » dans le schéma) permet une modification de la longueur du trajet optique. La limite de cet arrangement est atteinte lorsque les réflexions sur le miroir champ (« A » dans le schéma) risquent de se chevaucher. Une telle situation se présente très rapidement dans l'infrarouge lointain puisque pour le domaine submillimétrique, la taille du point source peut atteindre quelques 5 mm avant grandissement. Le trajet optique est alors limité à quelques dizaines de mètres, à moins de choisir une longueur de base très longue, pénalisante pour un dispositif cryogénique et pour la sensibilité aux vibrations. Pour un parcours optique L_{optique} donné, on a :

$$L_{\text{optique}} = L_{\text{base}}(2N + 2), \quad (3.27)$$

avec L_{base} la longueur de base de la cellule multi-passages (0.68 m dans notre cas) et N le nombre de taches sur le miroir champ.

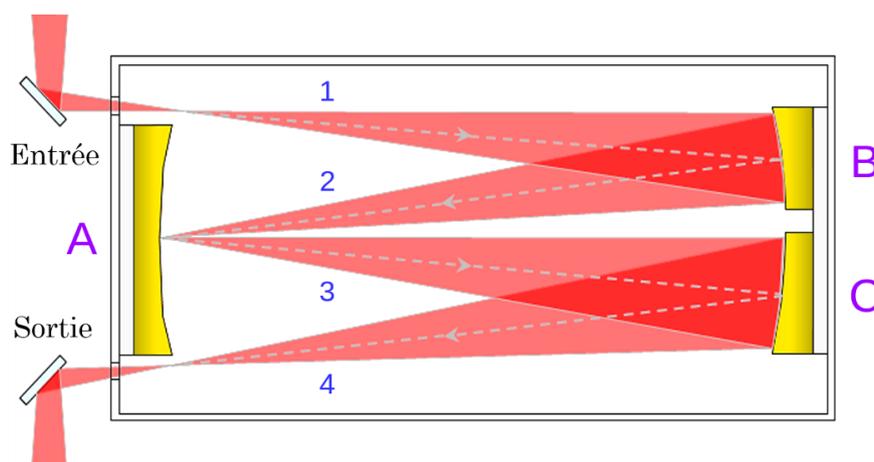


Figure 3.20 – Schéma optique d'une cellule multi-passages de type White représentant la configuration la plus simple, à savoir 4 traversées et 1 refocalisation sur le miroir champ A. B et C correspondent à deux miroirs objectifs.

La cellule d'absorption a une longueur de base de 0.68 m. De ce fait, son parcours optique est ajustable entre environ 2.8 et 42 m avec au minimum 10% de transmission. Les réglages de déplacement et d'inclinaison des miroirs se font par le biais des soufflets en téflon.

D'autres caractéristiques de la cellule d'absorption à long parcours sont les matériaux utilisés pour son développement. Il s'agit, en effet, d'une cellule fabriquée essentiellement en verre et téflon afin d'éviter la décomposition des molécules sur ses parois. Ensuite, elle est équipée de miroirs en or recouverts d'une couche épaisse d'alumine (Al_2O_3), ce qui permet d'obtenir une réflectivité moyenne de 95% dans l'infrarouge. De plus, elle comporte des fenêtres interchangeables en diamant pour permettre une optique large bande (de l'infrarouge lointain au moyen). Les joints en silicone ou Kalrez et les robinets sont en matériaux inertes, respectivement en silicone/téflon et en téflon, permettant de travailler aux températures stratosphériques. Les soufflets en téflon pour la direction des miroirs sont chargés en fibre de verre pour limiter la dilatation et la contraction thermique. Les brides métalliques qui supportent les fenêtres, les supports de miroir et les hublots étaient recouvertes d'un revêtement épais de PTFE. Enfin, pour la surveillance de la pression, le capteur dont la surface est métallique est couvert de téflon.

Une dernière caractéristique est que la cellule d'absorption est refroidissable et comporte trois compartiments, dont le corps de la cellule qui présente un volume intérieur d'environ 14 L (15 cm de diamètre interne \times 80 cm de longueur), entouré d'un compartiment permettant un refroidissement par évaporation d'un bain d'éthanol froid et d'un autre compartiment pour le maintien d'un vide isolant. Un schéma de fonctionnement de cette cellule et une vue de son installation sur le spectromètre IRTF Bruker IFS125HR de la ligne AILES sont présentés dans les Figures 3.21 et 3.22.

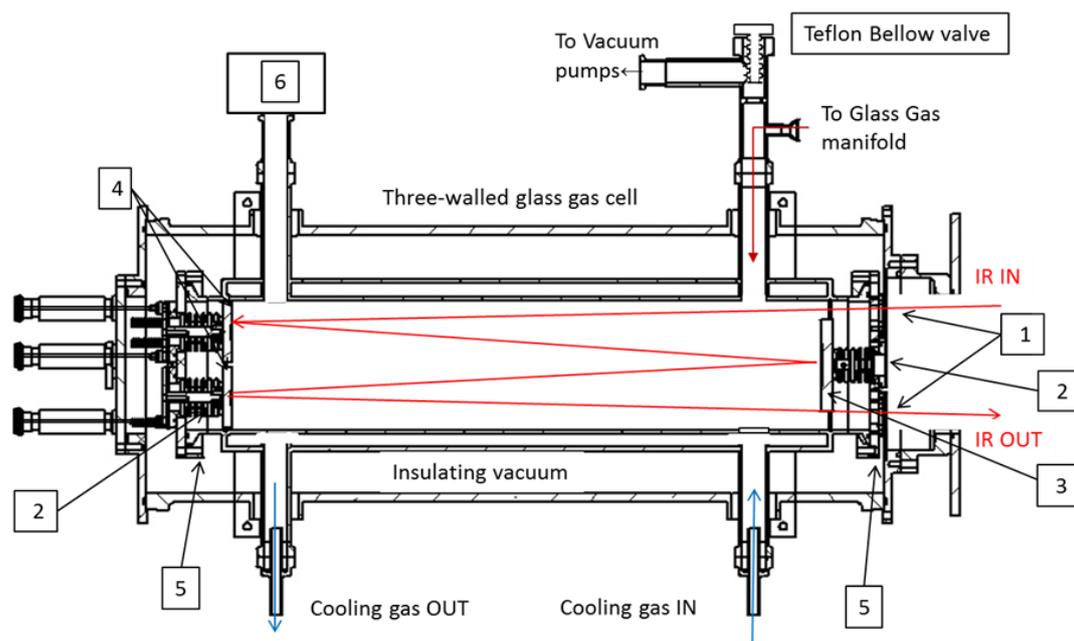


Figure 3.21 – Schéma de la cellule cryogénique multi-passages en verre et en matériaux inertes développée spécialement pour les molécules réactives et corrosives comme ClNO_2 et ClONO_2 . 1 : fenêtres en KRS5, 2 : soufflets en téflon, 3 : miroir champ, 4 : miroirs objectifs, 5 : bride en téflon (PTFE), 6 : capteur de pression passivé.

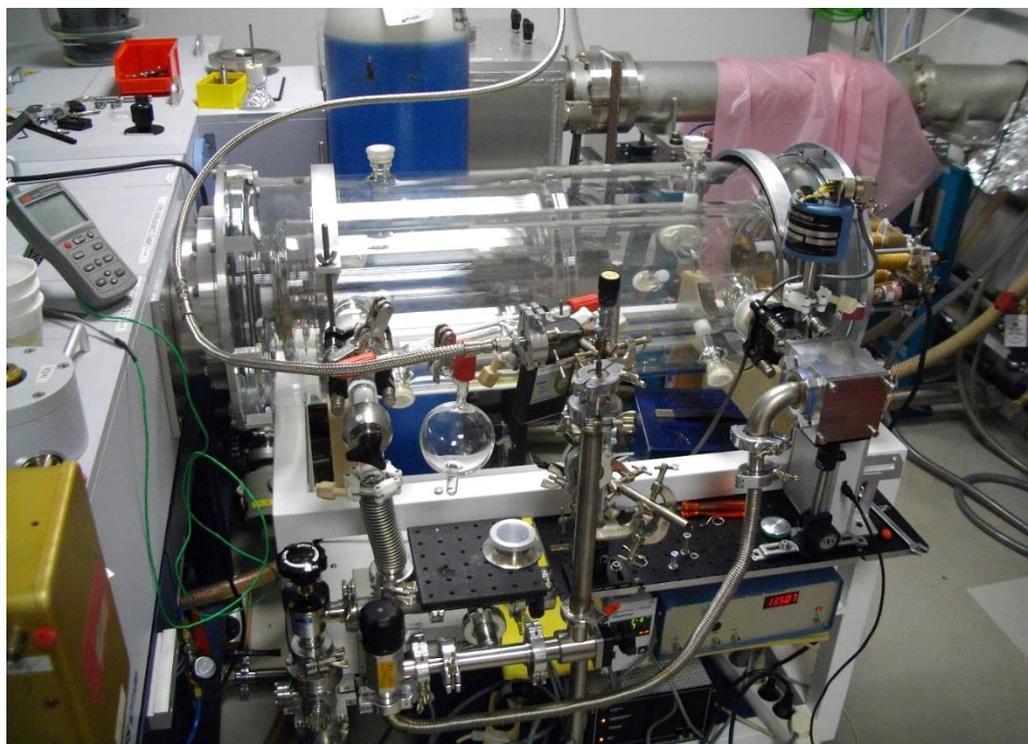


Figure 3.22 – Cellule d'absorption en verre et téflon couplée au spectromètre IRTF Bruker IFS125HR de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

3.2.4. Détection du faisceau IR

Les détecteurs infrarouges sont des appareils qui produisent une réponse électrique sous l'effet de photons incidents dans le domaine des nombres d'onde compris entre 10 et 10000 cm^{-1} . Il existe deux grandes familles de détecteurs :

- * La première famille est celle des détecteurs thermiques (thermocouple, cellules thermo-pneumatique de Golay, détecteurs pyro-électriques et bolomètres). Ces détecteurs convertissent les photons en chaleur absorbée qui est détectée par son effet sur un autre processus physique (effet Seebeck thermoélectrique, effet pyroélectrique ou mesure de la variation de résistance avec la température). Il faut noter que ces détecteurs sont en général relativement lents (avec un temps de réponse τ entre 1 et 10 ms) du fait de ces processus indirects de mesure. Ils sont généralement peu sensibles, mis à part le bolomètre à très basse température. Le bolomètre et les pyroélectriques restent les seuls utilisés de nos jours pour la spectroscopie. Dans cette famille, le bolomètre présente un avantage notable puisqu'il permet de détecter tout type de rayonnement et, lorsqu'il est placé dans un environnement cryogénique, il reste le meilleur détecteur pour les mesures dans l'infrarouge lointain ($\sigma < 500 \text{ cm}^{-1}$) ;
- * La deuxième famille est celle des photodétecteurs qui génèrent un signal électrique mesurable (tension ou courant) grâce à l'interaction directe des électrons du matériau le constituant avec le rayonnement incident. Il y a les détecteurs « photoniques » ou « quantiques ». Dans le cas de ces détecteurs, un photon incident est directement converti en une paire de charges mobiles dans un cristal semi-conducteur. Il existe deux catégories qui sont les photoconducteurs et les photovoltaïques. Historiquement les premiers, les photoconducteurs sont en fait des photorésistances constituées de cristaux ou de films de matériaux semi-conducteurs (PbS, PbSe, Ge ou Si dopés, HgCdTe) dont la largeur de bande interdite correspond à l'énergie minimum du photon qui doit être détecté. Comme cette énergie est faible dans l'infrarouge moyen ($\sim 0.1 \text{ eV}$ ou moins), le matériau doit être refroidi pour limiter la génération de charge due à l'agitation thermique. Les détecteurs photovoltaïques ont une structure plus complexe avec deux zones de dopage ou de compositions différentes (p et n). Les photons génèrent des charges dans la première zone exposée qui créent un courant dans un circuit reliant les deux zones.

Pour le choix d'un détecteur infrarouge, il est important de tenir compte de quelques critères essentiels tels que sa sensibilité (qui indique la réponse par rapport au bruit dans un domaine de nombres d'onde donné), sa rapidité, sa taille (qui doit être adaptée à celle du faisceau), son refroidissement (qui permet

de limiter l'émission infrarouge des éléments présents dans l'angle de vue du détecteur) mais aussi la température de la source de photons (dans le cas d'un corps noir). Donc, les détecteurs sont caractérisés par leur gamme spectrale (cf. Figure 3.23), ainsi que par leur sensibilité qui représente le plus petit signal mesurable et qui est exprimée comme la quantité de lumière correspondant au bruit intrinsèque. Un détecteur est dit « performant » s'il est caractérisé par un rapport S/B élevé.

Dans ce manuscrit sont présentés les détecteurs généralement utilisés pour l'enregistrement des spectres infrarouges, à savoir le bolomètre, les détecteurs MCT et l'InSb.

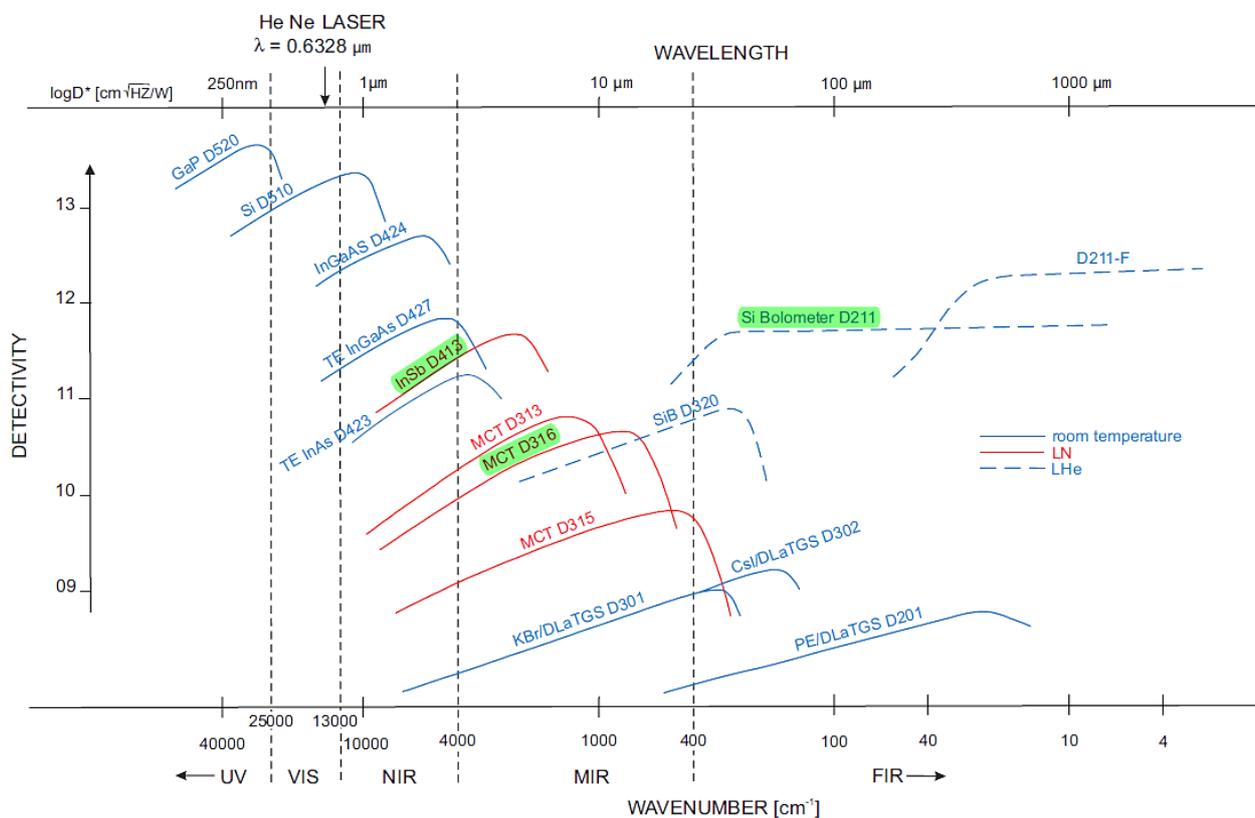


Figure 3.23 – Détectivité des différents détecteurs suivant la gamme spectrale.

Le bolomètre

Le bolomètre est un détecteur thermique utilisé pour les mesures dans l'infrarouge lointain où il présente une grande sensibilité. Il peut également être utilisé dans l'infrarouge moyen. Cependant, dans cette gamme spectrale, les détecteurs MCT et InSb restent plus performants et plus faciles à utiliser puisqu'ils transforment directement l'énergie qu'ils reçoivent en signal électrique et sont moins coûteux en fluide cryogénique.

L'élément détecteur est une thermistance très sensible aux variations de température. La lumière incidente entraîne une augmentation de sa température et par conséquent un changement de sa résistance. Cette variation de résistance est ensuite détectée en mesurant la tension à ses bornes lorsqu'on fait passer un courant très stable de faible intensité. La Figure 3.24 montre un schéma du bolomètre de la ligne AILES utilisé pour nos mesures dans l'infrarouge lointain.

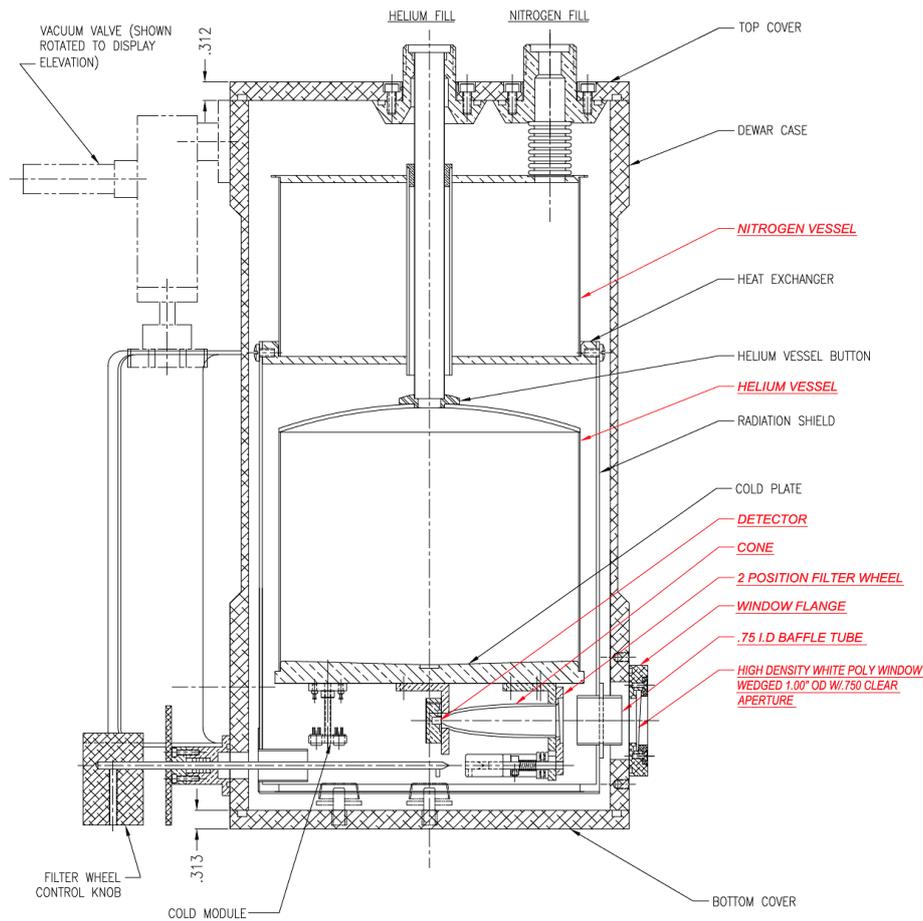


Figure 3.24 – Schéma de principe du bolomètre de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL destiné aux mesures à haute résolution dans l'infrarouge lointain.

Il comprend un corps de capacité thermique C constitué d'un absorbeur d'énergie et d'un thermomètre mettant en œuvre une résistance semi-conductrice dont le coefficient de variation avec la température est très grand à basse température. Cet ensemble est mis en contact avec un réservoir cryogénique divisé en deux parties, une partie refroidie à l'azote liquide constituant un écran thermique et une partie refroidie à l'hélium liquide permettant de porter la température du bolomètre à 4 K où la variation de sa résistance par rapport à la température est très élevée. Ce refroidissement entraîne une diminution des fluctuations d'énergie (bruit de photon) et des fluctuations de la tension (bruit de Johnson) aux bornes de la résistance,

principales sources de bruits dans un bolomètre. À ces bruits peuvent s'ajouter celui induit par le flux infrarouge provenant de l'environnement de mesure qui peut être bloqué efficacement par des écrans refroidis à ces températures.

Le détecteur HgCdTe (MCT) classique

Le détecteur MCT (tellurure de mercure-cadmium ou HgCdTe) entre dans la famille des photodétecteurs puisqu'il met en jeu un effet photoconducteur. Il est opérationnel dans l'infrarouge moyen et lointain ($600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) et a servi pour l'enregistrement de nos spectres principalement dans l'infrarouge moyen. C'est un détecteur très sensible qui est disponible commercialement (Infrared Associates, USA, modèle D316) au rayonnement infrarouge qui produit un bon signal électrique même en cas de faible flux et présente un temps de réponse court. Cependant, il doit être refroidi à l'azote liquide (77 K) au moins toutes les dix-sept heures afin de minimiser le bruit thermique (agitation des porteurs de charges sous l'action de la température). Une vue de ce détecteur dans le spectromètre IRTF est présentée dans la Figure 3.25.

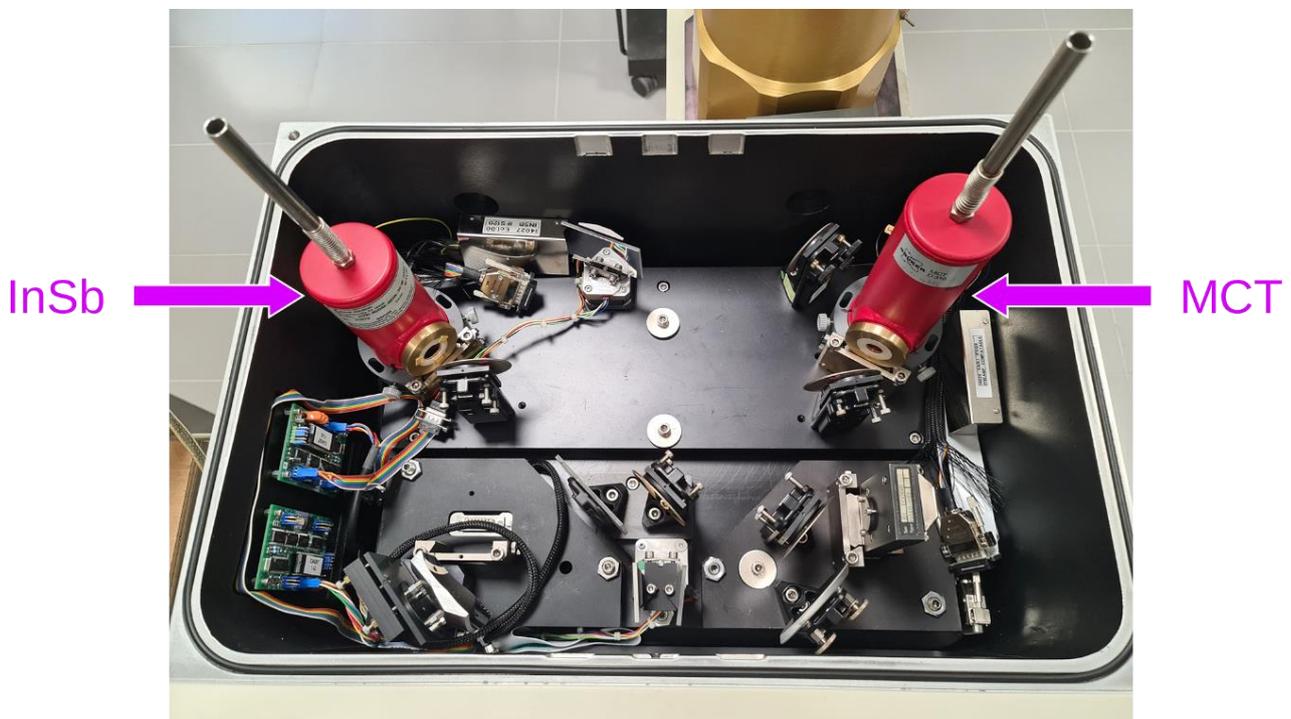


Figure 3.25 – Compartiment des détecteurs du spectromètre IRTF à haute résolution du LISA.

Les performances des MCT sont connues sous l'appellation « BLIP » (*Background Limited Performance*) et sont limitées par le rayonnement infrarouge ambiant dès que la température de fonctionnement avoisine 100 K. Ils sont toutefois d'usage très pratique dans la mesure où il est simple d'améliorer ces performances en refroidissant à l'azote liquide. Ceci n'est pas valable pour les détecteurs en germanium ou en silicium dopé qui n'opèrent qu'à des températures plus basses, sont très coûteux, et présentent un fonctionnement plus complexe, d'où leur disparition dans le marché.

Le détecteur MCT optimisé pour la spectroscopie à haute résolution

Les détecteurs MCT commerciaux permettent d'obtenir de bons résultats pour les mesures à basse et moyenne résolution, cependant leurs performances limitent la qualité des mesures à haute résolution. Ce point a particulièrement attiré l'attention des chercheurs de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL et les a motivés à développer un détecteur MCT (cf. Figure 3.26) en soutien à la spectroscopie à haute résolution dans l'infrarouge moyen, notamment face à un besoin de mesurer des transitions de très faible intensité avec un bon rapport S/B [20,21]. Il a été montré qu'en combinant ce détecteur à la cellule cryogénique multi-passages, des performances améliorées ont été observées lors de l'enregistrement des spectres infrarouges à haute résolution. Dans le développement de ce détecteur, des adaptations pour la haute résolution ont été apportées par rapport aux détecteurs MCT commerciaux. Ces améliorations s'appuient sur la réduction du bruit de mesure par plusieurs moyens :

- * La réduction du bruit de photon du fond ambiant non modulé par un filtrage spatial et, éventuellement, spectral adapté ;
- * La réduction du bruit de courant avec un courant de polarisation réduit ;
- * La réduction du bruit Johnson et de génération-recombinaison des porteurs de charge par un abaissement de la température du semi-conducteur jusqu'à 4 K (hélium liquide) au lieu de 77 K (azote liquide), température habituelle à laquelle les MCT classiques sont refroidis.

Lorsque le détecteur fonctionne à basse température (4 K), cela permet aussi d'étendre le domaine spectral vers les nombres d'onde bas, jusqu'à 500 cm^{-1} , contre 700 cm^{-1} lorsqu'il est utilisé à 77 K. Le détecteur et son optique associée (baffle, iris, miroirs collecteur et focalisant) sont fixés sur une base de Dewar pouvant être refroidie, soit à 77 K, soit à 4 K. Une roue carrousel à cinq positions permet de positionner au point focal de sortie du spectromètre soit un iris, soit un iris et un filtre IR interférentiel associé. Cette roue est fixée sur la base froide du cryostat et ces éléments sont donc refroidis à une température proche de celle du bain froid. La taille de l'iris a été fixée dans un premier temps à 2 mm

pour l'ouverture libre ou à des tailles variables correspondant au diamètre maximal admissible pour respecter une résolution de 0.002 cm^{-1} dans chaque intervalle spectral libre des filtres IR. Les filtres passe-bande peuvent donc être sélectionnés pour diviser la gamme spectrale $5\text{-}20 \mu\text{m}$ ($2000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$) en régions spectrales d'intérêt, à savoir $2100\text{-}1380$, $1875\text{-}1180$, $1190\text{-}830$ et $930\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$.

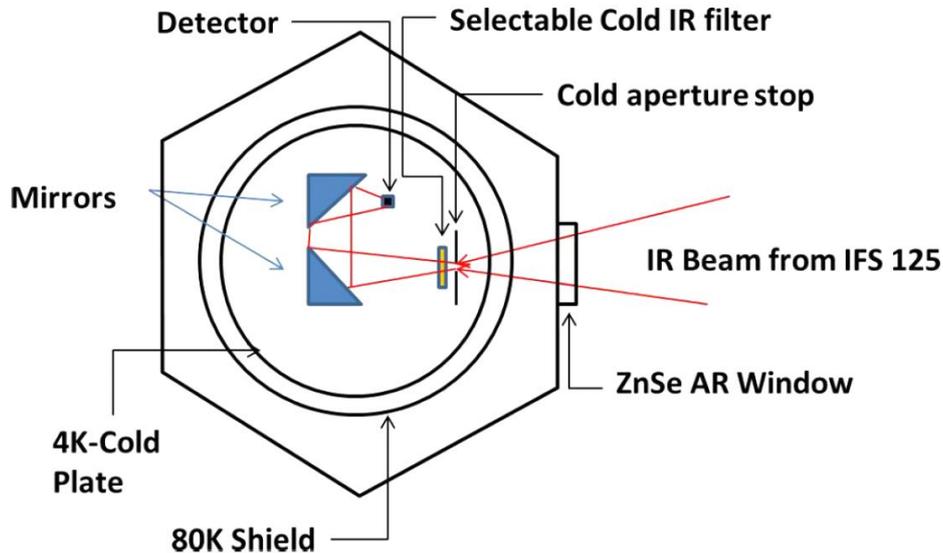


Figure 3.26 – Schéma de principe du détecteur MCT développé par la ligne AILES du synchrotron SOLEIL et optimisé pour la spectroscopie à haute résolution [20].

Le détecteur InSb

Comme le montre la Figure 3.25, le compartiment des détecteurs comporte le détecteur InSb qui est situé en face du détecteur MCT. L'InSb (antimoniure d'indium) est un semi-conducteur avec une bande interdite de 0.3 eV . Il a une sensibilité maximum entre 2 et $5.5 \mu\text{m}$ environ. Il fonctionne en mode photovoltaïque, où le courant généré est détecté par le flux infrarouge incident dans un cristal muni d'une jonction p-n. Il est caractérisé par un courant d'obscurité qui augmente rapidement en fonction de la température, d'où la nécessité de le refroidir à l'azote liquide. Avec les sources de laboratoire que nous utilisons dans ce domaine, cette température est suffisante pour rendre négligeable le flux de photons provenant de l'optique et de l'environnement du détecteur pour des nombres d'onde supérieurs à 1900 cm^{-1} . L'électronique associée à ce type de détecteur est très simple et repose sur un étage avec un amplificateur opérationnel à bas bruit de courant, qui fonctionne en court-circuit afin de garder une tension aux bornes de la photodiode proche de zéro (cf. Figure 3.27). Le niveau de bruit pour ce type de détecteur est faible car, pour cette région, contrairement à l'infrarouge moyen, la contribution venant

du milieu environnant est beaucoup plus faible. C'est pour cette raison qu'il est plus sensible que les MCT classiques.

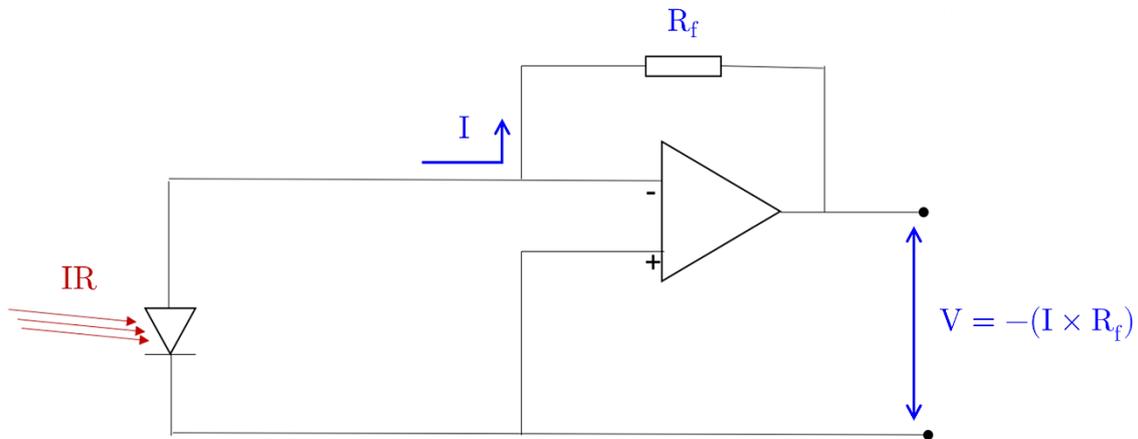


Figure 3.27 – Schéma de principe de fonctionnement d'un détecteur photovoltaïque avec son préamplificateur.

Non linéarité de l'électronique ou saturation des détecteurs

L'intensité du signal étant très importante aux faibles valeurs de la différence de marche, on peut rencontrer des problèmes de non linéarité de l'électronique, ou de saturation des détecteurs (c'est le cas des MCT classiques). Les valeurs correspondantes de l'interférogramme peuvent être alors erronées, et induire un décalage du zéro de transmission. Dans ce cas, des erreurs non négligeables sur la détermination des paramètres quantitatifs (intensités et largeurs de raies) peuvent être commises [22]. Il est possible de corriger empiriquement le spectre expérimental en définissant le zéro de transmission à l'aide du sommet de raies saturées, bien réparties le long du domaine spectral étudié.

3.3. Calibration des spectres

En spectroscopie à transformée de Fourier, l'échelle en nombre d'onde des spectres enregistrés est directement liée à la connaissance précise de la position du miroir mobile dans l'interféromètre au cours du déplacement. Pour cela, l'interféromètre est équipé d'un laser He-Ne : le dénombrement des franges de ce laser permet de déterminer la position du miroir mobile. L'axe optique de référence est donc celui de la propagation de ce laser. En pratique, la source de continuum utilisée a une divergence plus grande que celle du laser He-Ne, et son axe de propagation diffère toujours légèrement.

Ceci implique que le trajet optique réalisé par la source est différent de celui du laser, et donc que la différence de marche réelle entre les faisceaux ne correspond pas à celle relevée par le détecteur. En conséquence, on observe un décalage (faible, de quelques 10^{-4} à 10^{-3} cm^{-1}) de l'échelle en nombre d'onde des spectres par rapport à la position attendue et il faut donc faire une calibration des spectres enregistrés à haute résolution. La précision sur la mesure de position des transitions dépend de la qualité de la calibration.

Pour calibrer nos spectres, nous avons appliqué la méthode proposée par Guelachvili [23] qui fait intervenir la quantité ε telle que :

$$\sigma_{réf} = \sigma_{mes}(1 + \varepsilon), \quad (3.28)$$

soit :

$$\varepsilon = \frac{\sigma_{réf} - \sigma_{mes}}{\sigma_{mes}}, \quad (3.29)$$

avec ε supposé constant et $|\varepsilon| \ll 1$, $\sigma_{réf}$ la position de référence d'une raie étalon, et σ_{mes} sa position mesurée. Dans notre cas, les positions de référence utilisées sont généralement celles de H_2O et/ou CO_2 issues des bases de données spectroscopiques HITRAN et GEISA. Les quantités ε sont calculées pour 30-50 transitions adjacentes dans une gamme spectrale qui couvre la région d'intérêt. La valeur de ε utilisée par la suite est la moyenne des valeurs obtenues pour chaque transition.

Pour les spectres enregistrés dans notre travail, $\langle \varepsilon \rangle \simeq 10^{-7} - 10^{-8}$. La précision sur la mesure des positions dans nos spectres est de l'ordre de quelques $10^{-4} - 10^{-5}$ cm^{-1} . Les positions corrigées sont alors :

$$\sigma_{corr} = \sigma_{mes}(1 + \langle \varepsilon \rangle). \quad (3.30)$$

3.4. Programmes informatiques utilisés pour l'analyse des spectres

3.4.1. Introduction

L'application de la mécanique quantique pour analyser les données spectroscopiques est un problème difficile où l'équation de Schrödinger indépendante du temps doit être résolue. Dans la pratique, les spectroscopistes mesurent les fréquences des transitions entre deux niveaux d'énergie et les intensités des raies puis déterminent par ajustement les paramètres qui caractérisent l'Hamiltonien moléculaire effectif. Cette méthode d'analyse fait appel à des procédures de moindres carrés non linéaires où les valeurs

initiales des paramètres moléculaires sont tirées d'études spectroscopiques antérieures si elles existent, ou proviennent de calculs *ab initio*. La diagonalisation de la matrice associée à l'Hamiltonien fournit les niveaux d'énergie et ensuite les fréquences des transitions calculées sont comparées aux fréquences observées. La procédure de moindres carrés non linéaire permet l'ajustement des paramètres moléculaires de l'Hamiltonien du système en minimisant les écarts entre les fréquences calculées et celles observées. Le but final étant que le modèle théorique reproduise les données expérimentales avec une précision proche ou égale à la précision expérimentale. Nous avons rappelé dans le chapitre 1 le traitement des énergies des niveaux et des intensités de raies. Dans le cas de notre étude sur les molécules semi-rigides pour des états vibrationnels excités isolés, en absence de perturbation, chaque niveau d'énergie de vibration de faible amplitude est décrit par un Hamiltonien effectif caractérisé par un jeu de paramètres moléculaires distincts.

3.4.2. Méthode de moindres carrés non linéaire

Mise en œuvre de la méthode de moindres carrés non linéaire

Pour l'analyse des bandes de vibration-rotation des molécules étudiées, on utilise la méthode de moindres carrés qui permet de résoudre un système d'équations dans le cas où le nombre d'équations N est supérieur au nombre d'inconnues n . Dans le cas présent, il y a une équation par transition analysée et les inconnues sont les paramètres spectroscopiques. Cette méthode consiste à minimiser la somme pondérée des carrés des écarts entre valeurs observées et calculées. Soit S cette somme :

$$S = \sum_{i=1}^N g_i [E_i^{calc}(x_1 \dots x_k) - E_i^{obs}]^2, \quad (3.31)$$

avec N le nombre de données expérimentales, g_i le poids statistique attribué à la $i^{\text{ème}}$ donnée, E_i^{calc} l'énergie calculée de la $i^{\text{ème}}$ donnée, E_i^{obs} l'énergie observée de la $i^{\text{ème}}$ donnée et x_k les paramètres dont dépend l'énergie calculée.

La minimisation de S pour un paramètre donné impose la résolution de :

$$\frac{\partial S}{\partial x_h} = 0. \quad (3.32)$$

Pour tous les paramètres, cette dérivation aboutit à :

$$\sum_{i=1}^N g_i \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0 [(E_i^{calc})_0 - E_i^{obs}] + \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^k g_i \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0 \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_l} \right)_0 \delta x_l = 0. \quad (3.33)$$

On peut mettre ce système linéaire sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{A} \delta = \mathbf{B}, \quad (3.34)$$

avec :

$$A_{hl} = \sum_{i=1}^N g_i \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0 \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_l} \right)_0 \quad (3.35)$$

et :

$$B_h = - \sum_{i=1}^N g_i \left(\frac{\partial E_i^{calc}}{\partial x_h} \right)_0 [(E_i^{calc})_0 - E_i^{obs}]. \quad (3.36)$$

La résolution de ce système donne l'accroissement sur chaque paramètre ($\delta X = X - X_0$, où X_0 représente les paramètres à l'itération précédente) et détermine ainsi un nouveau jeu de paramètres plus compatible avec les données expérimentales. On doit recommencer l'opération jusqu'à ce que l'accroissement sur chaque paramètre devienne nul ; on dit alors qu'il y a convergence. Notons que la nécessité d'itérer provient de la non-linéarité de la dépendance de l'énergie en fonction des paramètres.

Qualité des résultats

Nous donnons ici les critères qui permettant d'évaluer le succès et la qualité de la résolution du système d'équations, c'est-à-dire de l'analyse.

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

$$s = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - c_i)^2 \right]^{1/2}. \quad (3.37)$$

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

$$\chi = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - c_i)^2}{u_i^2} \right]^{1/2}. \quad (3.38)$$

Contrairement à l'écart quadratique moyen, χ est un nombre sans unité. Il est proche de 1 dans le cas où l'analyse est satisfaisante.

On utilise également la déviation standard sans unité σ donnée par :

$$\sigma = \left[\frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - c_i)^2}{u_i^2} \right]^{1/2}. \quad (3.39)$$

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

3.4.3. Programmes utilisés pour l'analyse du spectre de la bande ν_3 de ClNO_2

Ci-dessous les programmes utilisés pour déterminer les paramètres spectroscopiques des états $\nu_3 = 1$ de $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$. Ces programmes sont spécifiques aux molécules de type toupie asymétrique et ne tiennent pas en compte les interactions de type Coriolis et Fermi.

Étape 1 : Calcul des niveaux d'énergie et fonction d'onde des états fondamental et $\nu_3 = 1$

Les niveaux d'énergie rotationnels et fonctions d'onde des états fondamental et $\nu_3 = 1$ sont calculés à l'aide du programme « MAKISYN » écrit par Maki [24]. Pour cela, le programme a besoin de lire un fichier « data » (appelé par la suite « *data* » *prédiction*) qui contient les paramètres spectroscopiques (centres de bande, constantes rotationnelles A, B, C et constantes de distorsion centrifuge $\delta_J, \delta_K, \Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K$) des états fondamental et excité. Pour cette analyse rotationnelle, les paramètres spectroscopiques de l'état fondamental et de l'état $\nu_3 = 1$ pour les isotopomères $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$ disponibles dans la littérature [25], ont été utilisés comme points de départ (*initial guess*) dans le fichier « *data* » *prédiction*. Suite à cela, le programme exécuté sur la base d'un Hamiltonien de Watson de réduction A , dans la représentation I^r (voir chapitre 1), va générer en sortie un fichier « RESULTS » (appelé par la suite « *RESULTS* » *prédiction*) qui contient les positions prédites en cm^{-1} , ainsi que les nombres quantiques J, K_a et K_c associés aux transitions correspondantes, les intensités relatives exprimées en $\text{cm}/\text{molecule}$ et l'énergie de l'état inférieur.

Ensuite, les programmes « ODDKA » ou « EVENKA » nous permettent de ne retenir que les transitions qui respectent, pour la bande étudiée, les parités des niveaux rotationnels K_a et K_c . Il convient de noter que les noms des programmes sont inversés : le programme « ODDKA » ne retient seulement les transitions avec ΔK_a pair (cas pour les bandes de type a) et le programme « EVENKA » conserve celles avec ΔK_a impair (cas pour les bandes de type b et c). Par exemple, pour la bande ν_3 qui est une bande de type a , K_a et K_c doivent être pairs, et dans ce cas, le programme « ODDKA » génère le fichier « oddka.dat » dont les transitions respectent $\Delta K_a = 0, \pm 2$. Ce fichier est utilisé pour commencer les attributions.

Étape 2 : Calcul et ajustement des paramètres spectroscopiques de l'état $v_3 = 1$ par un processus de moindres carrés non linéaires

Ce processus nécessite les paramètres spectroscopiques des états $v_3 = 0$ et $v_3 = 1$, et les premières attributions (positions observées et nombres quantiques associés aux transitions correspondantes). Pour les attributions, nous avons utilisé les premières transitions dans les branches P , Q et R vérifiant les différences de combinaison dans l'état fondamental. Ces transitions infrarouges sont regroupées dans un fichier « data » (appelé par la suite « data » *fit*). Pour un premier ajustement, les paramètres de la littérature ont été utilisés. Dans le cas de $^{35}\text{ClNO}_2$, nous avons ajouté les paramètres micro-onde dans l'état $v_3 = 1$ disponibles dans la littérature [26]. Le fichier « data » *fit* est utilisé en entrée par le programme « MAKIFIT », écrit également par Maki, qui permet de déterminer les paramètres spectroscopiques de l'état $v_3 = 1$ par un processus de moindres carrés non linéaire qui minimise l'écart entre les positions observée et calculée. À cette étape, on précise le nombre d'itération ainsi que les paramètres que l'on veut déterminer, compte tenu du jeu de niveaux expérimentaux disponibles à ce niveau de l'analyse. Le programme va générer un fichier « RESULTS » (appelé par la suite « RESULTS » *fit*) en sortie qui comporte les paramètres de l'Hamiltonien de Watson déterminés ainsi que le nombre de transitions micro-ondes et infrarouges prises en compte avec leurs déviations standard respectives. À l'issue de ce calcul de moindres carrés, si l'ajustement est jugé meilleur, le premier jeu de paramètres de l'état $v_3 = 1$ sera ensuite utilisé pour calculer un spectre synthétique et faire de nouvelles attributions. Une comparaison entre les spectres observé et simulé permet de vérifier la qualité de l'ajustement et des attributions. Ce processus itératif est répété plusieurs fois jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de faire de nouvelles attributions.

Étape 3 : Calcul et tracé du spectre synthétique

Pour cela, la liste de paramètres déterminés dans le fichier « RESULTS » fit est introduite dans le fichier « data » prédiction et s'ensuit tout le processus de l'étape 1 qui permet de générer le fichier « oddka.dat ». Suite à cela, ce fichier (ou bien « evenka.dat ») est appelé par le fichier « ENTREES », utilisé en entrée dans le programme Fortran « CYRUS » de Graner [27], qui effectue une convolution d'un spectre dit « bâton » (positions et intensités relatives calculées) avec un profil de raie (Gauss, Doppler ou Voigt) et une fonction instrumentale. Le programme génère en sortie le spectre synthétique « plot.dat ». Le spectre synthétique est tracé en transmittance avec le logiciel « Origin » pour la comparaison avec le spectre observé.

Un organigramme des programmes utilisés est présenté dans la Figure 3.28.

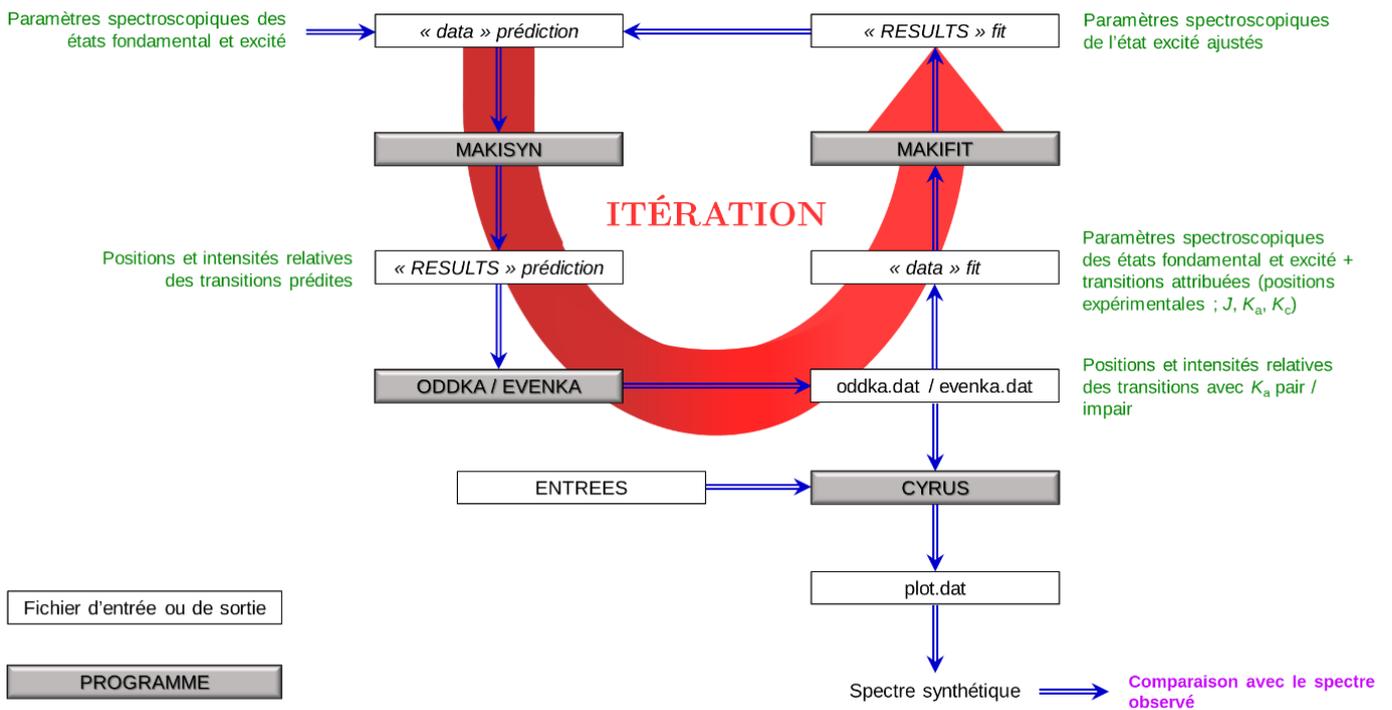


Figure 3.28 – Organigramme des différents programmes utilisés pour l'analyse du spectre de la bande ν_3 de ClNO₂.

Pour le calcul des intensités relatives, nous avons utilisé la formule (1.128) du chapitre 1. Il faut noter que nous n'avons pas effectué des mesures raie par raie des intensités pour ClNO₂ et ClONO₂. De ce fait, une valeur constante du moment dipolaire (μ_Z) a été utilisée pour le calcul des intensités.

Ces dernières ont ensuite été calées au spectre expérimental. Nous avons donc des intensités relatives pour ces deux molécules.

3.5. Conclusions

Dans ce chapitre, les aspects fondamentaux de la spectroscopie à transformée de Fourier, les généralités théoriques et pratiques (résolution, fonction d'appareil, apodisation, ajout de zéros, erreurs de phase, échantillonnage) ainsi que les limitations de la technique (différence de marche finie, diamètre d'ouverture fini) ont été abordés en détail. Une description du spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS125HR qui a servi pour l'enregistrement des spectres de ClNO_2 et ClONO_2 dans l'infrarouge lointain, ainsi que ceux de Cl_2CO dans l'infrarouge moyen, est donnée. La dernière partie de ce chapitre concerne les programmes informatiques utilisés pour l'analyse des spectres, notamment celle de la bande centrée vers 370 cm^{-1} de ClNO_2 . Pour chacune des molécules étudiées dans cette thèse, les spectres enregistrés sont illustrés dans les chapitres qui leur sont dédiés.

Références du chapitre

- [1] Connes J. Recherches sur la spectroscopie par transformation de Fourier. *Rev Opt Théor Instrum* 1961;40:45-79.
- [2] Bell RJ. *Introductory Fourier transform spectroscopy*. New York and London: Academic Press; 1972.
- [3] Norton RH, Beer R. New apodizing functions for Fourier spectrometry. *J Opt Soc Am* 1976;66:259-64.
- [4] Norton RH, Beer R. Errata: New apodizing functions for Fourier spectrometry. *J Opt Soc Am* 1977;67:419.
- [5] Griffiths PR, de Haseth JA. *Fourier transform infrared spectrometry*. 1st ed. Hoboken, New York: John Wiley & Sons Inc; 1986.
- [6] Davis SP, Abrams MC, Brault JW. *Fourier transform spectrometry*. 1st ed. San Diego: Academic Press; 2001.
- [7] Griffiths PR. Photometric precision in infrared spectra measured by Fourier transform spectroscopy. *Appl Spectrosc* 1975;29:11-4.
- [8] Born M, Wolf E. *Principles of optics*. 6th ed. New York: Pergamon Press; 1980.

-
-
- [9] Brault JW. High precision Fourier transform spectrometry: the critical role of phase corrections. *Microchim Acta* 1987;3:215-27.
- [10] Mertz L. Transformations in optics. New York: John Wiley & Sons Inc; 1965.
- [11] Mertz L. Auxiliary computation for Fourier spectrometry. *Infrared Phys* 1967;7:17-23.
- [12] Vander Auwera J. Quantitative high resolution Fourier transform infrared spectroscopy. Habilitation à diriger des recherches, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, 2004. 72 pp.
- [13] Fellgett P. À propos de la théorie du spectromètre interférentiel multiplex. *J Phys Radium* 1958;19:187-91.
- [14] Loewenstein EV. The history and current status of Fourier transform spectroscopy. *Appl Opt* 1966;5:845-54.
- [15] Jacquinot P. 17ème Congrès du GAMS. Paris. 1954.
- [16] Connes J. Domaine d'utilisation de la méthode par transformée de Fourier. *J Phys Radium* 1958;19:197-208.
- [17] Kwabia Tchana F, Flaud J-M, Lafferty WJ, Manceron L, Roy P. The first high-resolution analysis of the low-lying ν_9 band of propane. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2010;111:1277-81.
- [18] Reymond-Laruinaz S, Faye M, Boudon V, Doizi D, Manceron L. High-resolution infrared spectroscopy and analysis of the ν_2/ν_4 bending dyad of ruthenium tetroxide. *J Mol Spectrosc* 2017;336:29-35.
- [19] White JU. Very long optical paths in air. *J Opt Soc Am* 1976;66:411-6.
- [20] Faye M, Bordessoule M, Kanouté B, Brubach J-B, Roy P, Manceron L. Improved mid infrared detector for high spectral or spatial resolution and synchrotron radiation use. *Rev Sci Instr* 2016;87:063119.
- [21] Faye M. Signature infrarouge et modélisation pour la télédétection de deux gaz : SF₆ et RuO₄. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, Orsay, 2017. 118 pp.
- [22] Régalia L. Mesures à l'aide d'un spectromètre par transformation de Fourier, des intensités et coefficients d'élargissement de molécules d'intérêt atmosphérique. Étude des précisions : application à N₂O, H₂O, O₃. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 1996.
-
-

- [23] Guelachvili G. Spectrométrie de Fourier, sous vide, à 10^6 points : application à la mesure absolue de nombres d'ondes et à une nouvelle détermination de c . Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Orsay, No d'ordre : 1095, 1973. 256 pp.
- [24] Maki AG, Lafferty WJ. Personal communication. 1993.
- [25] Orphal J, Morillon-Chapey M, Klee S, Mellau GC, Winnewisser M. The far-infrared spectrum of ClNO_2 studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy. *J Mol Spectrosc* 1998;190:101-6.
- [26] Morino Y, Tanaka T. Microwave spectra of nitryl chloride in the excited vibrational states. *J Mol Spectrosc* 1965;16:179-90.
- [27] Graner G. Personal communication. 1993.

Chapitre 4

Spectroscopie infrarouge à haute résolution du chlorure de nitryle (ClNO_2)

Ce chapitre est consacré aux bandes de ClNO_2 pour lesquelles des spectres à haute résolution ont été enregistrés dans les régions de l'infrarouge moyen et lointain en utilisant de meilleures conditions expérimentales. Il s'agit de la région vers 790 cm^{-1} qui correspond à l'absorption des bandes $2\nu_3$, $\nu_3+\nu_6$, ν_2 et $2\nu_6$ ainsi que la bande ν_3 centrée à 370 cm^{-1} . Ces spectres ont fait l'objet d'analyses rotationnelles approfondies pour les isotopomères $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$, dans le but d'extraire des paramètres spectroscopiques de qualité, nécessaires pour la future détection atmosphérique de ClNO_2 par des instruments satellitaires.

4.1. ClNO_2 dans l'atmosphère terrestre

Contexte atmosphérique

Le chlorure de nitryle (ClNO_2) est un composé chloré de grand intérêt au vu de son implication dans la chimie de l'atmosphère terrestre. Cette espèce, présente sous forme gazeuse, est produite dans la troposphère, précisément dans l'air marin [1,2] et continental [3-5], à partir de réactions hétérogènes entre des aérosols de sel marin contenant des ions chlorure (Cl^-), comme les particules de NaCl , et du pentoxyde d'azote (N_2O_5), qui est un composé gazeux agissant comme un réservoir nocturne des oxydes d'azote (NO_x). Par ailleurs, ClNO_2 peut être formé par des réactions hétérogènes entre N_2O_5 et HCl à la surface des nuages polaires stratosphériques [6-8]. Le composé chloré formé reste inactif et relativement stable la nuit, d'après sa durée de vie qui est supérieure à 30 heures [9]. Cependant, à l'aube, ClNO_2 subit rapidement (approximativement en une heure [10]) une photolyse due à la lumière UV du soleil et devient une source de radicaux agressifs, à savoir le chlore (Cl) et le dioxyde d'azote (NO_2) [11-14]. La production de Cl va induire l'oxydation des composés organiques volatils [3] et, avec NO_2 , affecter la capacité oxydante de l'atmosphère avec des conséquences néfastes telles que la formation

de l'ozone et des aérosols secondaires dans la troposphère, ainsi que, fort probablement, la destruction de l'ozone dans la stratosphère [15-18]. Pour montrer son rôle dans l'atmosphère, un schéma de la formation et de la destruction de ClNO_2 est présenté sur la Figure 4.1.

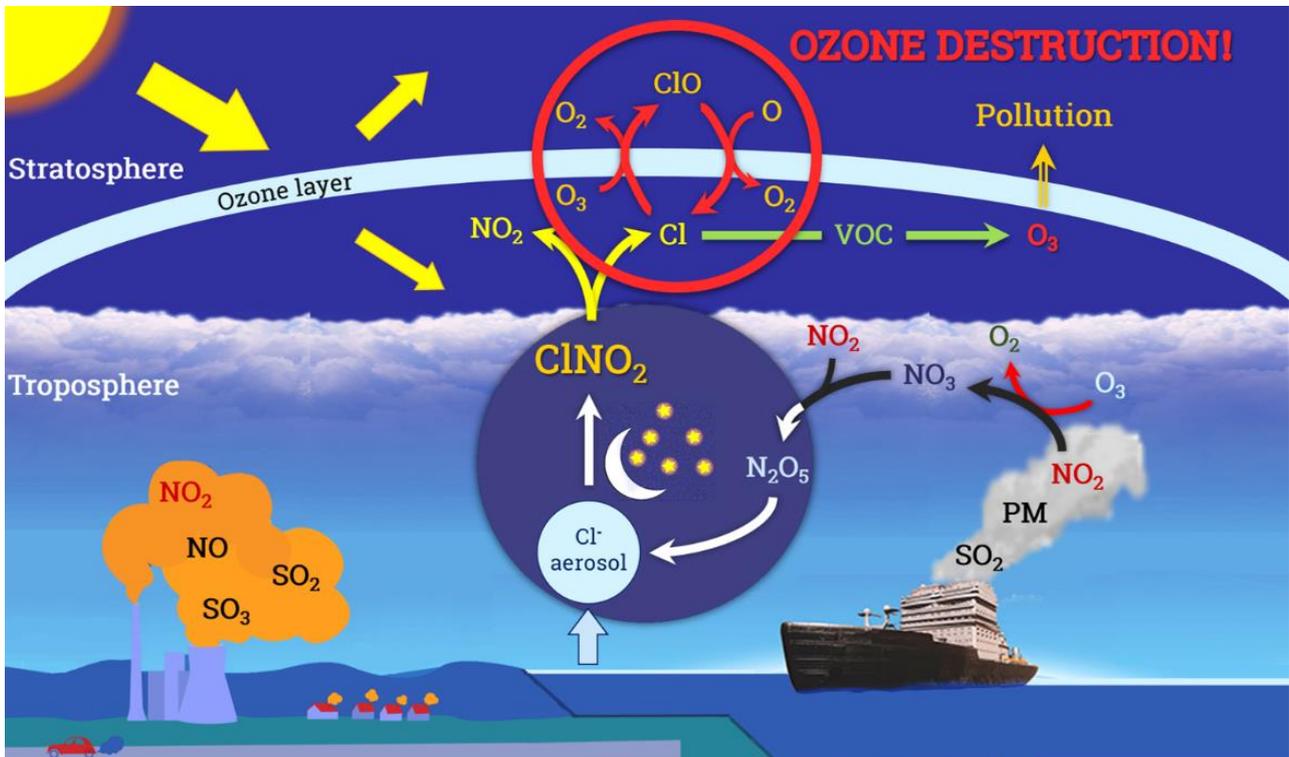


Figure 4.1 – Sources et puits de ClNO_2 montrant son rôle dans l'atmosphère terrestre.

Détection atmosphérique

La contribution importante de ClNO_2 comme réservoir nocturne de NO_x et source diurne de Cl a déclenché une attention particulière à sa quantification dans l'atmosphère terrestre par des observations *in situ* à partir du sol et à bord d'avion, par spectrométrie de masse à ionisation chimique, depuis 2006 [9]. Il faut noter qu'avant cette année, la détection du composé n'était pas possible en raison du manque d'instruments qui permettent de le quantifier. ClNO_2 a été mesuré pour la première fois par Osthoff *et al.* [9], qui ont relevé durant la nuit une valeur de 1.2 ppbv (partie par milliard en volume) tout le long d'un littoral des Etats-Unis. Cette quantité observée dans l'air marin est due aux émissions de NO_x , provenant de la pollution liée aux activités industrielles, et aux ions Cl^- des aérosols marins. Par la suite, plusieurs campagnes de mesure de ClNO_2 ont été menées dans pratiquement toute l'Amérique du Nord et ont publié des concentrations variant entre 80 et 800 pptv (partie par billion en volume) [3,4,10,19-21].

Des campagnes de mesure ont aussi été menées en Europe, comme au sommet d'une montagne en Allemagne [5] et dans un site industriel en Angleterre [21], où le chlorure de nitryle est mesuré à plus de 800 pptv. Dans ces études, les aérosols marins provenant des océans sont indiqués comme principales sources de Cl⁻ durant les périodes où les concentrations de ClNO₂ étaient élevées. Outre ClNO₂, des composés chlorés inorganiques, comme Cl₂, ClONO₂, HOCl, et organiques comme les composés organiques volatils oxygénés et chlorés (ClOVOCs), ont été observés près d'une mer irlandaise durant l'hiver 2014 [23]. Cette étude présente la contribution des composés inorganiques et de sept composés organiques dans la production de Cl, et montre que ClNO₂ contribue à 95% du budget de Cl mais seulement au lever du jour puisqu'en début d'après-midi, seul Cl₂ constitue une source importante de radicaux qui contribue également à 95%. Contrairement à ClONO₂ et HOCl, il existe une contribution de Cl₂, ClNO₂ et des ClOVOCs à la production de Cl étant donné qu'ils ont des concentrations non négligeables et se photodissocient rapidement dans l'atmosphère [23]. Ces mesures ont permis à Sarwar *et al.* d'étudier et de modéliser les impacts de la production troposphérique de ClNO₂ dans l'hémisphère Nord [24]. Dans leur travail, des quantités importantes de ClNO₂ jusqu'à 7 ppbv ont été prédites pour les périodes hivernales et un impact notable a été constaté sur la qualité de l'air en Chine et dans l'Europe occidentale.

En Chine, c'est en 2012 qu'ont débuté les campagnes de mesure de ClNO₂ dans les régions où des quantités élevées de NO_x et d'aérosols sont relevées [25]. Une concentration de ClNO₂ de 1997 pptv, plus élevée que celles mesurées auparavant dans la troposphère marine, a été mesurée dans les panaches de Hong Kong et sur une zone urbaine appelée le delta de la rivière des Perles (PRD), qui connaît une pollution à l'ozone et aux NO_y. Parmi les différents travaux menés à Hong Kong [26-29], une concentration de 4.7 ppbv a été mesurée pour ClNO₂, à 957 m au-dessus de la mer, indiquant sa production importante dans l'air marin. En étudiant les distributions spatiales de N₂O₅ et de ClNO₂, Li *et al.* ont constaté que les concentrations élevées de ClNO₂ sont observées au sud-est du PRD, dont la maximale, supérieure à 1 ppbv, est relevée à une altitude inférieure à 200 m [30]. Par la suite, plusieurs observations de ClNO₂ et de N₂O₅ ont été effectuées dans un site rural pollué de la Chine, dont la première réalisée durant l'été 2014 [31] a indiqué une concentration de 2070 pptv pour ClNO₂ dans les panaches urbains. Dans les panaches de ce même site pollué, au nord de la Chine, une autre campagne a été réalisée la nuit, à 1465 m d'altitude par rapport au niveau de la mer [32], où une concentration maximale de 2.1 ppbv a été relevée pour ClNO₂ tandis que pour N₂O₅, des quantités inférieures à 30 pptv sont notées. La forte abondance atmosphérique de ClNO₂ durant la nuit par rapport à N₂O₅ est publiée également dans divers travaux à titre de comparaison ($C_{\text{ClNO}_2} = 132$ pptv contre $C_{\text{N}_2\text{O}_5} = 22$ pptv [33] ; $C_{\text{ClNO}_2} = 5$ ppbv contre $C_{\text{N}_2\text{O}_5} = 480$ pptv [34]). Par ailleurs, une concentration de ClNO₂ proche de 450 pptv a été mesurée et montre avec les précédentes observations une corrélation des concentrations avec la pollution

continentale due à la combustion de la biomasse et à l'activité industrielle (comme les panaches engendrés par les centrales électriques). Cependant, au sud de la Chine, la concentration la plus élevée de ClNO₂, jamais mesurée auparavant, a été relevée à 8.3 ppbv en hiver lors d'un épisode de brume sèche, dans un site semi-rural du PRD [35]. Ceci s'explique par la conversion d'une grande fraction de NO_x en ClNO₂ et a été confirmé dans une étude plus récente [36] : « 25 à 60% de NO_x est converti en N₂O₅ par des réactions hétérogènes entre les réservoirs de NO_x et les aérosols, avec près de 93% qui réagissent dans la troposphère marine pour produire plus de 2.5 ppbv de ClNO₂ ». Dans l'ensemble, toutes les observations ont montré que ClNO₂ est omniprésent dans la couche limite de la troposphère.

En complément à ces campagnes de mesure menés dans l'air extérieur, des travaux plus récents ont montré que ClNO₂ a été observé dans l'air intérieur suite à l'utilisation de l'eau de Javel [37,38]. En effet, il a été montré que le nettoyage des surfaces à l'eau de Javel favorise des réactions chimiques entre des espèces chlorées et azotées, conduisant à la production de composés réactifs qui affectent la qualité de l'air et la santé comme ClNO₂, Cl₂, HOCl, CHCl₃ ou encore NCl₃ [37,39-42]. Toutefois pour ClNO₂, il n'existe à présent, qu'une seule mesure atteignant 30 ppbv [38], ce qui est 10000 fois plus élevée que les concentrations mesurées lors du nettoyage à l'eau de Javel dans l'air extérieur [37].

Malgré un grand nombre d'observations *in situ*, la présence de ClNO₂ nécessite une quantification précise dans l'atmosphère terrestre par des techniques de sondage optique. A notre connaissance, il n'existe aucune tentative de détection de ce composé à l'état de trace dans le domaine infrarouge par spectroscopie à transformée de Fourier. Dans ce contexte, la détection de ClNO₂ sera possible en exploitant une de ses vibrations qui absorbe dans une « fenêtre » de transparence atmosphérique. C'est le cas de la région à 12.6 μm qui comporte des branches *Q* fines et intenses (bandes ν_2 vers 793 cm⁻¹) pouvant être exploitées pour une éventuelle détection atmosphérique de ClNO₂, par exemple avec la nouvelle mission spatiale IASI-NG (*Infrared Atmospheric Sounding Interferometer – New Generation*), qui sera en orbite à l'horizon 2022 et permettra l'observation de nouvelles espèces atmosphériques clés, avec une résolution deux fois meilleure et un rapport signal-sur-bruit réduit d'un facteur 2 à 4 [43,44]. Outre cet instrument qui couvrira l'infrarouge moyen, une nouvelle mission sélectionnée par l'Agence Spatiale Européenne (ESA) comme 9^{ème} mission *Earth Explorer* sera lancée à l'horizon 2026. Il s'agit de l'instrument FORUM (*Far-infrared-Outgoing-Radiation Understanding and Monitoring*) [45] qui ouvrira une nouvelle fenêtre (150-1400 cm⁻¹) pour la compréhension et la quantification des processus radiatifs, ainsi que des effets de la qualité de l'air et de la pollution. Cet instrument volera en synergie avec IASI-NG, permettant ainsi de couvrir l'infrarouge moyen et lointain et de fournir des spectres atmosphériques de qualité. Ces deux missions spatiales, prévues à haute sensibilité et résolution, n'apporteront un progrès que *si, et seulement si*, les données spectroscopiques nécessaires existent. C'est l'objectif visé dans ce chapitre.

4.2. Bandes actives en infrarouge

CINO₂ est une molécule plane non linéaire de symétrie C_{2v} qui fait partie de la classe des toupies asymétriques. Elle possède quatre atomes et, par conséquent, six degrés de liberté interne ($3N - 6$). Cette molécule compte donc six modes normaux de vibration, dont trois de symétrie A_1 (ν_1 , ν_2 , ν_3), deux de symétrie B_1 (ν_5 et ν_6) et un de symétrie B_2 nommé ν_4 . Pour CINO₂, tous les modes fondamentaux sont actifs en infrarouge c'est-à-dire permis par les règles de sélection dipolaire électrique exposées au chapitre 1. Si la variation du moment dipolaire se fait selon l'axe a , la bande est dite de type a . Si elle se fait selon l'axe b ou c , la bande est alors dite respectivement de type b ou c . Le Tableau 4.1 présente, pour chaque vibration fondamentale, le nombre d'onde du centre de bande en cm^{-1} , la symétrie, la nature de la bande et la description du mode considéré.

Tableau 4.1 – Vibrations fondamentales de CINO₂.

Mode	Nombre d'onde (cm^{-1})	Symétrie	Nature de la bande	Description du mode
ν_1	1286	A_1	a	Élongation N–O symétrique
ν_2	793	A_1	a	Pliage O–N–O
ν_3	370	A_1	a	Élongation Cl–N
ν_4	652	B_2	c	Pliage Cl–N–O hors du plan
ν_5	1684	B_1	b	Élongation N–O antisymétrique
ν_6	410	B_1	b	Pliage Cl–N–O dans le plan

4.3. Travaux antérieurs

Spectroscopie micro-onde

Le chlorure de nityle a fait l'objet de nombreuses études dans les régions micro-onde et infrarouge. Des études par spectroscopie micro-onde ont permis de déterminer précisément les constantes rotationnelles A , B , C et les constantes de distorsion centrifuge, dont les premiers travaux ont été publiés par Millen et Sinnott en 1958 [46] et Clayton *et al.* l'année suivante [47]. Ces deux travaux ont permis d'étudier les structures rotationnelles des isotopomères ³⁵CINO₂ et ³⁷CINO₂ pour des transitions comprises entre 8500 et

27500 MHz pour le premier travail et entre 25000 et 40600 MHz pour le deuxième. Pour clarifier la planéité de la structure de ClNO₂, Oka et Morino ont mesuré plusieurs raies de la branche Q pour 3 transitions rotationnelles de ³⁵ClNO₂ et deux transitions rotationnelles de ³⁷ClNO₂, et ont déterminé les constantes rotationnelles et de couplage quadrupolaire avec une grande précision pour l'état fondamental [48]. Dans leur travail datant de 1965, Morino et Tanaka ont déterminé les constantes rotationnelles, les constantes de couplage quadrupolaire et les défauts d'inertie de ³⁵ClNO₂ pour les états de faible énergie $v_3 = 1$ (à 370 cm⁻¹) grâce à 8 transitions micro-ondes et $v_6 = 1$ ($v_6 = 1$ correspond à $v_5 = 1$ dans leur attribution, à 408 cm⁻¹) grâce à 9 transitions micro-ondes [49]. En 1975, Filgueira *et al.* ont publié une analyse effectuée à partir de 24 transitions rotationnelles de ³⁵ClNO₂ et 22 transitions rotationnelles de ³⁷ClNO₂ qui a permis de déterminer les constantes rotationnelles et les constantes de distorsion centrifuge dans l'état fondamental [50]. Ils ont également déterminé le champ de forces harmoniques de ClNO₂ grâce aux données infrarouge et micro-onde disponibles, à savoir les fréquences de vibration de Cl¹⁴NO₂ et Cl¹⁵NO₂, les défauts d'inertie de ³⁵ClNO₂ dans les états $v_3 = 1$ et $v_6 = 1$ ($v_6 = 1$ correspond à $v_5 = 1$ dans la référence [50]), et les constantes de distorsion centrifuge. Endo a déterminé, dans son travail publié en 1979, les constantes rotationnelles et les constantes de couplage quadrupolaire à partir de 6 transitions micro-ondes de ³⁵Cl¹⁵NO₂ et 5 transitions micro-ondes de ³⁷Cl¹⁵NO₂ [51]. De plus, la structure de la molécule à l'état fondamental a été étudiée dans son travail en utilisant les données de Filgueira *et al.* [50]. Quelques années après, Francis *et al.* ont déterminé dans leur étude publiée en 2008, par spectroscopie micro-onde, les constantes rotationnelles, de couplage quadrupolaire et de couplage spin-rotation, dans l'état fondamental, pour 6 isotopomères de ClNO₂ [52]. En complément des calculs *ab initio*, les constantes spectroscopiques leur ont permis d'étudier la géométrie et la structure de la molécule.

Spectroscopie infrarouge

ClNO₂ a également fait l'objet de quelques études dans le domaine infrarouge. Le premier spectre de ClNO₂ a été enregistré dans le but d'étudier la stabilité du composé et d'apporter des informations sur les propriétés thermodynamiques [53]. Ryason et Wilson ont publié en 1954 un travail présentant leurs attributions des bandes observées sur les spectres infrarouges et Raman [54]. De plus, ils ont également proposé une structure pour ClNO₂. Leur attribution a été revue par Dodd *et al.* qui ont suggéré, par analogie avec FNO₂ et HNO₃, que les bandes à 411 et 651 cm⁻¹ soient attribuées aux modes v_3 et v_6 respectivement [55]. Cette attribution a évolué vers celle de Morino et Tanaka qui, à partir des spectres micro-onde et des défauts d'inertie de la molécule, ont interverti les attributions des modes v_3 et v_5 selon les fréquences de vibration. Bernitt *et al.* ont confirmé, dans leur étude de 1967,

l'attribution de Morino et Tanaka grâce aux spectres infrarouges de $\text{Cl}^{14}\text{NO}_2$ et $\text{Cl}^{15}\text{NO}_2$ enregistrés en phase gazeuse et en phase solide [56]. Ils ont, par ailleurs, déterminé le champ de forces harmoniques sans inclure les constantes de distorsion centrifuge afin de reproduire les nombres d'onde observés. En 1994, Durig *et al.* ont calculé le champ de forces harmoniques par des méthodes *ab initio* et ont déterminé les paramètres de structure (distances interatomiques et angles de liaison) expérimentaux à partir des spectres infrarouges. Dans ce travail, l'attribution de Morino et Tanaka a été confirmée par les auteurs (voir Tableau 4.2) [57]. Cependant, les positions des bandes observées dans ces spectres ne sont pas concordantes avec les nombres d'onde calculés. Notre attribution suit la représentation I^r avec la table de caractères référencée dans le livre de J. M. Hollas (voir chapitre 1) [58].

Tableau 4.2 – Évolution des attributions des vibrations fondamentales de ClNO_2 .

Mode <i>ancienne</i> <i>attribution</i>	Nombre d'onde (en cm^{-1})				Mode <i>notre</i> <i>attribution</i>
	Réf. [54]	Réf. [55]	Réfs. [49,56]	Réf. [57]	
ν_1	1293	1293	1293	1286	ν_1
ν_2	794	794	794	792.6	ν_2
ν_3	651	411	367	369.6	ν_3
ν_4	1685	1685	1685	1684.6	ν_5
ν_5	367	367	411	408.1	ν_6
ν_6	411	651	651	652.3	ν_4

Toutes ces études ont été réalisées à basse résolution jusqu'à 0.5 cm^{-1} . Les premières études de spectroscopie infrarouge à haute résolution ont été effectuées par Orphal *et al.* et concernent l'analyse rotationnelle des bandes d'absorption de forte intensité de $^{35}\text{ClNO}_2$. Dans leurs spectres enregistrés à 0.0028 cm^{-1} , Orphal *et al.* ont observé les bandes ν_6 à 652 cm^{-1} (ν_4 dans notre attribution), ν_2 à 793 cm^{-1} , ν_1 à 1268 cm^{-1} , $2\nu_6$ à 1319 cm^{-1} ($2\nu_4$ dans notre cas) et ν_4 à 1684 cm^{-1} (ν_5 dans notre cas). Leur travail publié en 1994 présente une analyse de la bande à 1684 cm^{-1} dans laquelle 1691 transitions infrarouges de type b ont été attribuées. Cela a permis de déterminer les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour l'état excité $\nu_4 = 1$ ($\nu_5 = 1$ dans notre attribution) [58]. Ce travail a également permis d'améliorer les paramètres spectroscopiques (centres de bande et constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge) de l'état fondamental à partir 742 couples de transitions des branches P et R (par combinaison de différence).

Orphal *et al.* ont poursuivi leurs travaux sur les bandes à 1268 cm⁻¹ (ν_1) et 1319 cm⁻¹ ($2\nu_4$ dans notre attribution) qui sont en interaction de Fermi [60]. Cette interaction s'explique par des symétries (symétrie A_1 pour les deux bandes) et par des positions en nombre d'onde relativement proches (cf. Figure 4.2). Dans leur travail, avec l'attribution de 2109 et 2139 transitions infrarouges de type a respectivement pour les bandes ν_1 et $2\nu_4$, les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge ont été déterminées pour les états $\nu_1 = 1$ et $\nu_4 = 2$. Cependant, ces constantes rotationnelles sont « effectives » puisqu'elles tiennent compte de l'interaction de Fermi. Pour les calculs des constantes rotationnelles à l'équilibre, il faudrait utiliser les constantes rotationnelles des états sans prise en compte de l'interaction qui, elles, peuvent être déterminées dans un calcul de champ de force. Duxbury et McPheat ont mené une étude publiée en 1995 sur la bande ν_2 située vers 793 cm⁻¹ [61]. Cette bande est potentiellement d'intérêt atmosphérique (cf. section 4.1) et présente des branches Q fortes et intenses des isotopomères ³⁵ClNO₂ et ³⁷ClNO₂ ainsi que des bandes chaudes listées dans le Tableau 4.3 et visibles dans la Figure 4.3. Le mode ν_2 est perturbé par deux types de résonance : une résonance de Coriolis avec le mode $\nu_3+\nu_5$ ($\nu_3+\nu_6$ dans notre attribution) de symétrie B_1 localisé à 778 cm⁻¹ et une résonance de Fermi avec le mode $2\nu_5$ ($2\nu_6$ dans notre attribution) de symétrie A_1 absorbant à 822 cm⁻¹ [62]. La résonance de Coriolis a été confirmée par Orphal ainsi que Duxbury et McPheat pour des transitions avec $J > 28$.

Suite à l'analyse rotationnelle des bandes fortes situées dans l'infrarouge moyen, Orphal *et al.* ont consacré leurs études sur les vibrations de basse énergie qui sont à l'origine des bandes chaudes absorbant dans les régions d'intérêt pour la télédétection atmosphérique de ClNO₂, dont celle de 12.6 μm (vers 793 cm⁻¹). Leur travail publié en 1998 a porté sur les bandes vers 370 cm⁻¹ (ν_3) et 410 cm⁻¹ (ν_6 dans notre attribution) [63]. Ils ont, de ce fait, enregistré un spectre de la bande ν_3 à une résolution de 0.002 cm⁻¹ dans l'infrarouge lointain avec une pression de 3.06 mbar et ont attribué 2871 transitions infrarouges de type a pour l'isotopomère ³⁵ClNO₂ et 968 transitions pour ³⁷ClNO₂, permettant ainsi de déterminer les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour les 2 isotopomères. Par ailleurs, Orphal *et al.* ont mis en évidence la présence de bandes chaudes de faible intensité dans la région de 370 cm⁻¹ comme la bande $\nu_3+\nu_5-\nu_5$ ($\nu_3+\nu_6-\nu_6$ dans notre cas) à 365.8 cm⁻¹ de l'isotopomère le plus abondant (cf. Figure 4.4).

Concernant la vibration de basse énergie située vers 410 cm⁻¹ (position prédite par les calculs *ab initio* [64] et de champ de forces harmoniques de ClNO₂ [50,61]), il s'agit de la bande ν_6 (anciennement appelée ν_5 [62]) observée dans l'infrarouge lointain qui n'a pas été étudiée en détail. Son analyse rotationnelle

est très difficile à mener en raison de sa faible intensité et de la présence de bandes de différence, comme la bande $\nu_2-\nu_3$ vers 422.6 cm^{-1} .

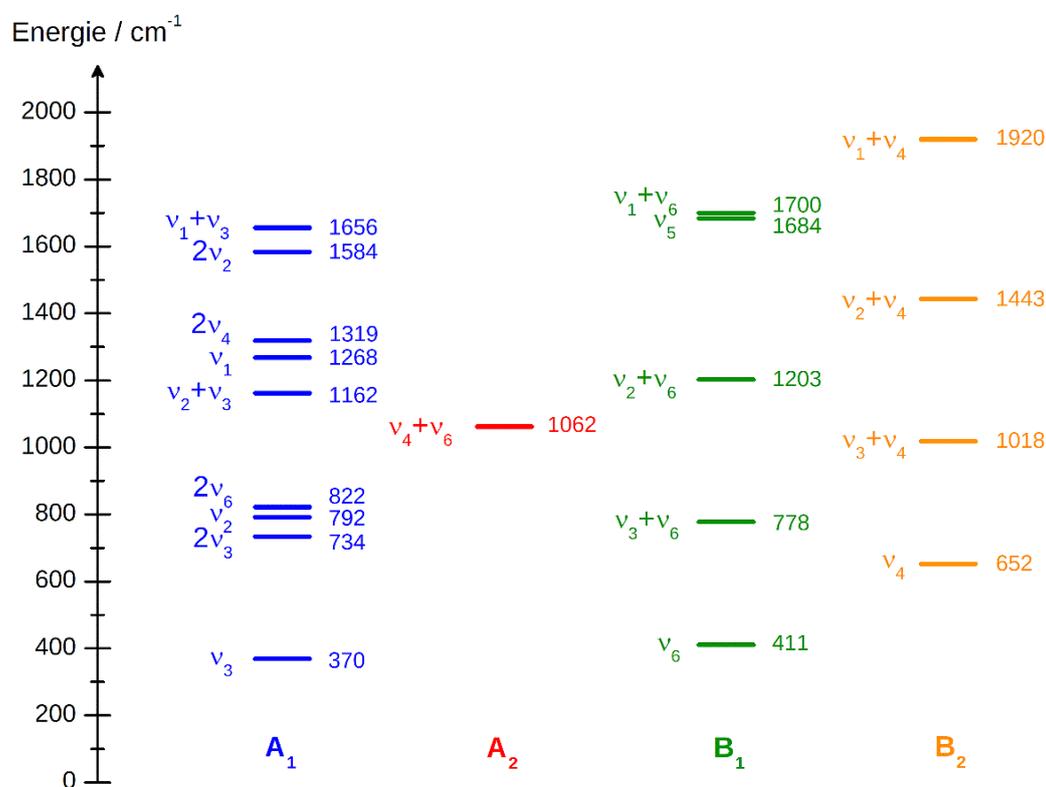


Figure 4.2 – Diagramme des niveaux d'énergie des vibrations de ClNO₂ en dessous de 2000 cm^{-1} .

Tableau 4.3 – Bandes chaudes apparaissant dans la région vers 793 cm^{-1} de ClNO₂ [61].

Isotopomère	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
³⁵ ClNO ₂	792.761343	ν_2
	794.00	$\nu_2 + \nu_3 - \nu_3$
	789.74	$\nu_2 + \nu_6 - \nu_6$
	791.24	$\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$
³⁷ ClNO ₂	792.25	ν_2
	793.02	$\nu_2 + \nu_3 - \nu_3$
	789.13	$\nu_2 + \nu_6 - \nu_6$
	793.02	$\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$

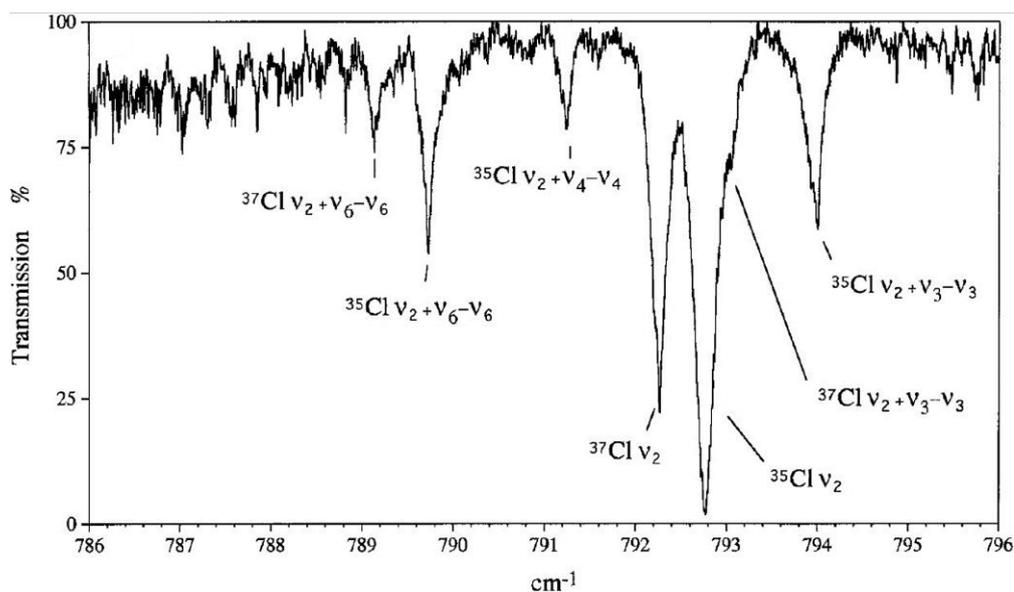


Figure 4.3 – Spectre en transmittance enregistré à 297 K avec une résolution de 0.005 cm^{-1} et une pression de ClNO_2 de 10 Torr [61].

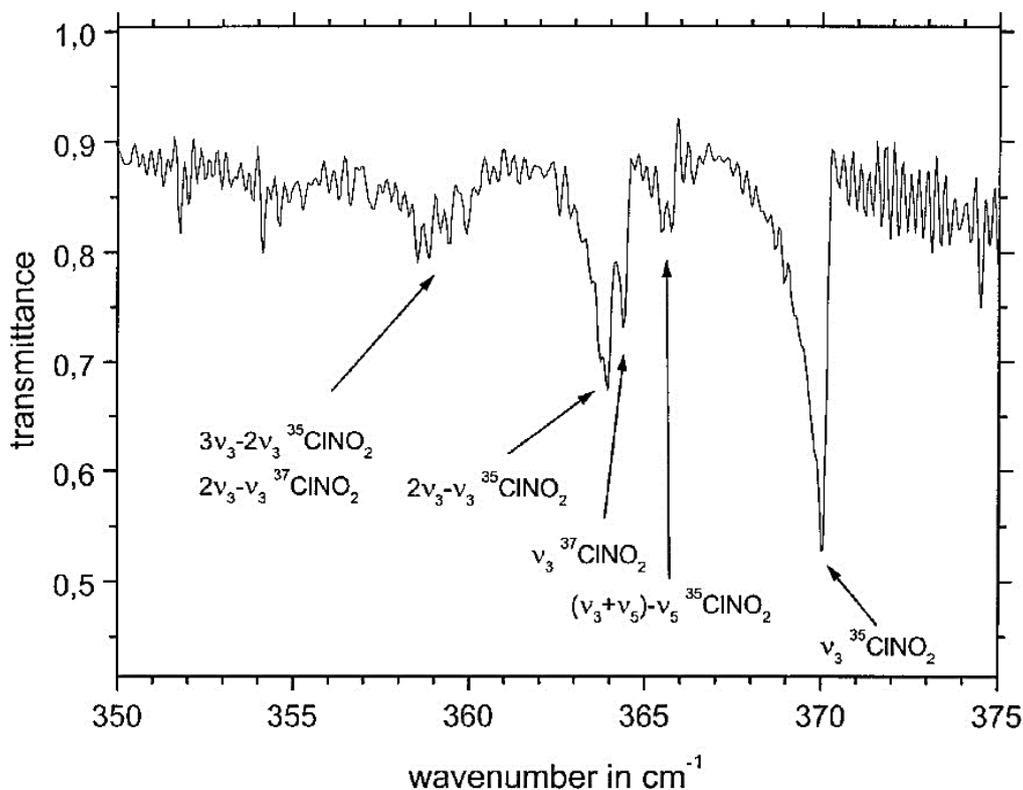


Figure 4.4 – Spectre infrarouge de la bande ν_3 enregistré à une pression de ClNO_2 de 3.06 mbar et montré à basse résolution (0.5 cm^{-1}) avec les attributions des branches Q des bandes observées [63]. Le mode ν_5 indiqué sur le spectre correspond au mode ν_6 dans notre attribution (cf. Tableau 4.2).

Dans la liste des vibrations de basse énergie de ClNO₂, seule la bande ν_4 (anciennement appelée ν_6) n'a jamais été observée à haute résolution. C'est une bande de type *c* qui n'a donc pas fait l'objet d'une analyse rotationnelle et pour laquelle il sera nécessaire de déterminer les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge dans l'état excité $\nu_4 = 1$. Cela serait d'une grande importance pour les calculs de structure de ClNO₂ à l'état d'équilibre qui utilisent les constantes rotationnelles de l'état fondamental ainsi que celles des six états vibrationnels excités comme données d'entrée.

Le statut actuel des travaux existant pour ClNO₂ nous a conduit à enregistrer, avec de meilleures conditions expérimentales (haute résolution, long parcours, basse température et faible pression), les spectres de la région à 790 cm⁻¹ ($2\nu_3$, $\nu_3+\nu_6$, ν_2 et $2\nu_6$) et des vibrations de basse énergie (ν_3 , ν_6 et ν_4) pour les 2 isotopomères. Dans cette thèse, les analyses à haute résolution de la région à 790 cm⁻¹ et de la vibration ν_3 ont été effectuées.

4.4. Partie expérimentale

Des spectres infrarouges de ClNO₂ (mélange ³⁵ClNO₂ et ³⁷ClNO₂, avec des abondances naturelles de 75.77% et 24.23% respectivement) ont été enregistrés à haute résolution (0.00102 cm⁻¹) à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS125HR couplé au rayonnement synchrotron de la ligne AILES à SOLEIL avec un courant de 500 mA. Afin de minimiser la contribution des bandes chaudes absorbant dans les spectres et faciliter les analyses rotationnelles, une cellule cryogénique multi-passages en verre et matériaux inertes, spécialement conçue pour les molécules réactives et corrosives (voir chapitre 3) a été utilisée. Cette cellule multi-passages refroidissable jusqu'à 200 K permet un grand parcours optique et ainsi de travailler à faible pression. L'utilisation de cet ensemble instrumental, représenté dans la Figure 4.5, a permis d'observer à haute résolution les bandes dans la région vers 790 cm⁻¹ ainsi que les vibrations de basse énergie avec un meilleur rapport signal-sur-bruit.

Les échantillons de ClNO₂ synthétisés selon la procédure chimique décrite dans le chapitre 2 ont été conservés dans des tubes en verre Pyrex refroidis à la température de l'azote liquide (77 K) afin d'éviter toute décomposition thermique de la molécule. Avant l'enregistrement des spectres, la cellule d'absorption a été passivée avec du N₂O₅ pendant plusieurs heures afin d'éviter une décomposition de ClNO₂ et toute adsorption sur les parois durant l'acquisition.

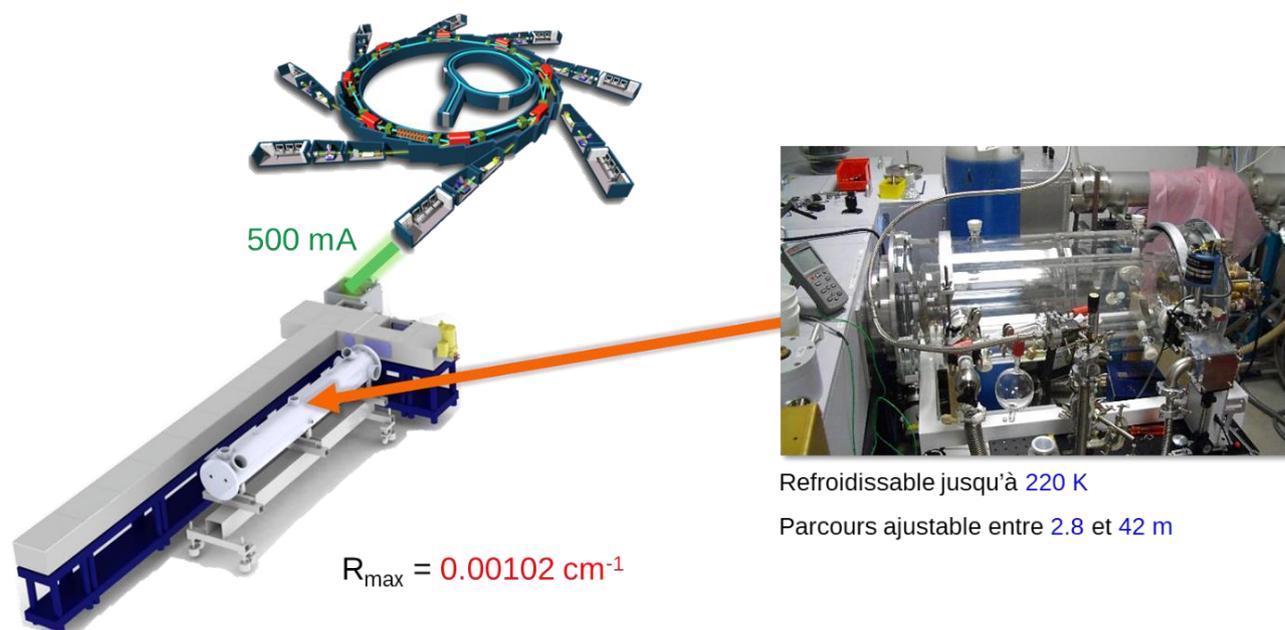


Figure 4.5 – Spectromètre IRTF à haute résolution couplé au rayonnement synchrotron et à la cellule cryogénique multi-passages en verre et matériaux inertes adaptée aux substances corrosives.

Pour la région à 790 cm^{-1} , un spectre IR a été enregistré à 250 K avec un parcours optique de 5.4 m et une pression de 0.23 hPa dans la gamme spectrale $600\text{-}980\text{ cm}^{-1}$. Concernant les vibrations de basse énergie, les spectres ont été enregistrés à 221 K avec des pressions et des parcours différents. Pour les bandes ν_3 (vers 370 cm^{-1}) et ν_6 (vers 410 cm^{-1}), des pressions respectives de 0.025 et 1.024 hPa ont été utilisées avec un parcours optique de 8.16 m . Pour la bande ν_4 localisée vers 652 cm^{-1} , une pression de 0.125 hPa et un parcours optique de 5.4 m ont été utilisés. Les conditions expérimentales nous ont amenés à utiliser, parmi les composants du spectromètre, une séparatrice en KBr/Ge et un détecteur MCT , optimisé pour la spectroscopie à haute résolution et refroidi à l'hélium liquide (4 K), pour les bandes ν_2 et ν_4 . Celles pour les bandes ν_3 et ν_6 nous ont amenés à utiliser une séparatrice en My/Si de $6\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et un bolomètre au Si refroidi à 4 K . Avant leur exploitation, les spectres IR ont été calibrés à l'aide des positions des raies résiduelles de CO_2 et H_2O (positions de référence), répertoriées dans la base de données spectroscopiques HITRAN. Les précisions de la calibration sont de $6 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ pour la bande ν_2 et $9 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ pour les bandes ν_3 et ν_6 .

Les Figures 4.6 et 4.7 montrent respectivement les spectres IR enregistrés avec de meilleures conditions expérimentales pour les bandes ν_6 et ν_4 . Comme observé dans ces figures, les spectres sont très denses en raison de la présence des isotopomères $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$ et des différentes bandes qui absorbent dans ces régions (bandes chaudes et bandes de différence).

La spectroscopie de ClNO_2 indique que les modes ν_6 (symétrie B_1) et ν_4 (symétrie B_2) correspondent respectivement aux pliages de l'angle Cl-N-O dans le plan et hors du plan. Pour des raisons de symétrie détaillées dans le chapitre 1, la bande ν_6 est de type b et la bande ν_4 est de type c . Dans la Figure 4.6, la structure d'une bande de type b est confirmée par l'absence d'une branche Q qui rend difficile l'identification du centre de bande. Par ailleurs, l'analyse à haute résolution de cette région n'est pas évidente à mener puisque d'autres structures sont observées en plus de la bande ν_6 (410.12 cm^{-1}). Il s'agit des bandes de différence $\nu_2-\nu_6$ de type b (symétrie B_1) vers 383 cm^{-1} et $\nu_2-\nu_3$ de type a (symétrie A_1) vers 422 cm^{-1} , ainsi que la bande chaude $\nu_3+\nu_6-\nu_3$ de type b (symétrie B_1) vers 405 cm^{-1} . De plus, une structure non encore identifiée est également observée entre 408 et 412 cm^{-1} . Notons qu'une modélisation précise de la bande de différence $\nu_2-\nu_6$ nécessite une simulation en utilisant un modèle théorique qui prend en compte les interactions car la ν_2 est en interaction de Coriolis avec la bande $\nu_3+\nu_6$.

Outre ceci, le spectre présenté dans la Figure 4.6 montre un effet Herman-Wallis important avec une branche P beaucoup plus intense que la branche R . Cet effet est aussi à prendre en considération dans la simulation de la région vers 410 cm^{-1} . On observe aussi un effet Herman-Wallis dans la région de la bande ν_4 où la branche R est plus intense que la branche P dans la Figure 4.7. Cette figure montre la présence d'une branche Q intense vers 652 cm^{-1} , indiquant qu'il s'agit d'une bande de type c (voir Tableau 4.1).

Les analyses des bandes situées dans les régions à 410 et 652 cm^{-1} n'ont pas été encore effectuées et constitueront des perspectives de ce travail.

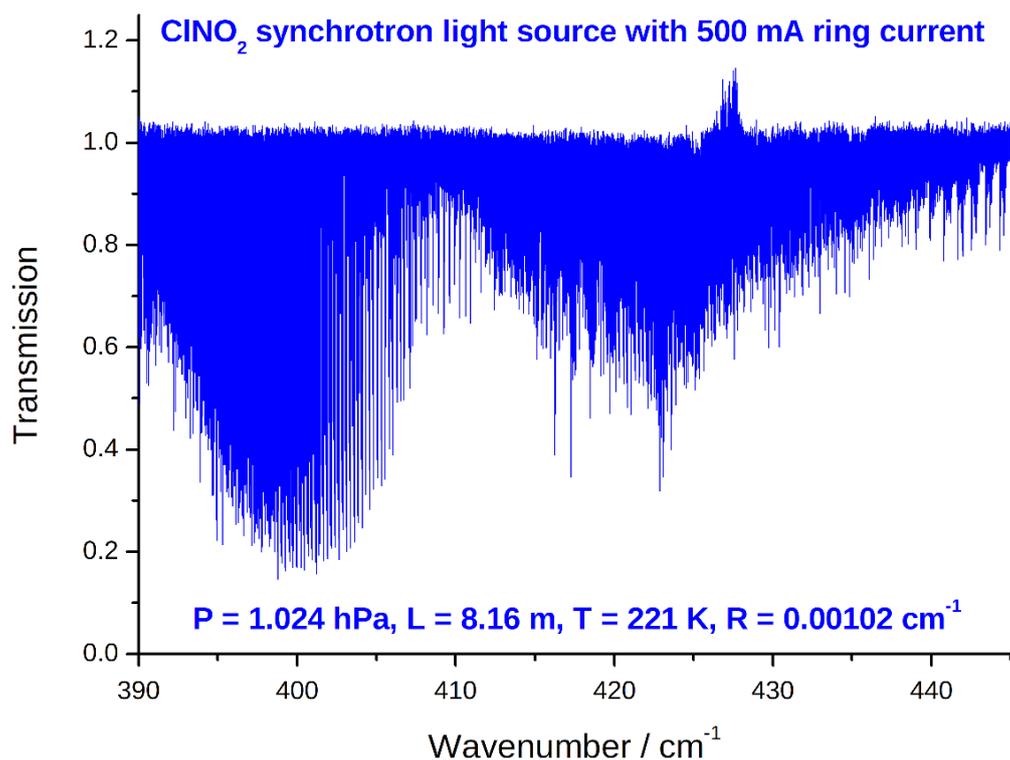


Figure 4.6 – Spectre IRTF à haute résolution de la bande faible ν_6 de ClNO_2 vers 410 cm^{-1} enregistré avec les conditions expérimentales spécifiques indiquées en bas.

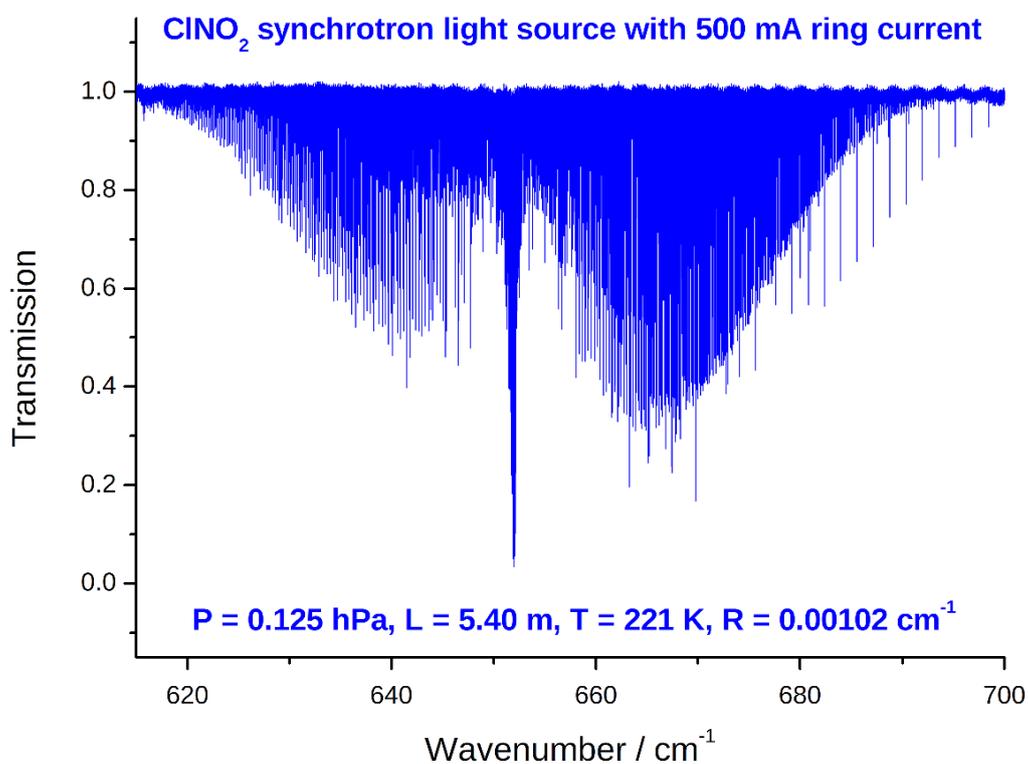


Figure 4.7 – Spectre IRTF à haute résolution de la bande forte ν_4 de ClNO_2 vers 652 cm^{-1} .

4.5. Analyse rotationnelle de la région à 790 cm^{-1}

Parmi les bandes absorbant dans la région de 12.6 μm (vers 790 cm^{-1}), il y a la bande ν_2 , de symétrie A_1 , correspondant au pliage de l'angle O-N-O qui est localisée à 793 cm^{-1} . Le spectre, présenté dans la Figure 4.8, montre sa structure de type a avec les branches Q très intenses des isotopomères $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$. On note également dans la région de 12.6 μm des structures faibles correspondant aux bandes $2\nu_3$, $\nu_3+\nu_6$ et $2\nu_6$.

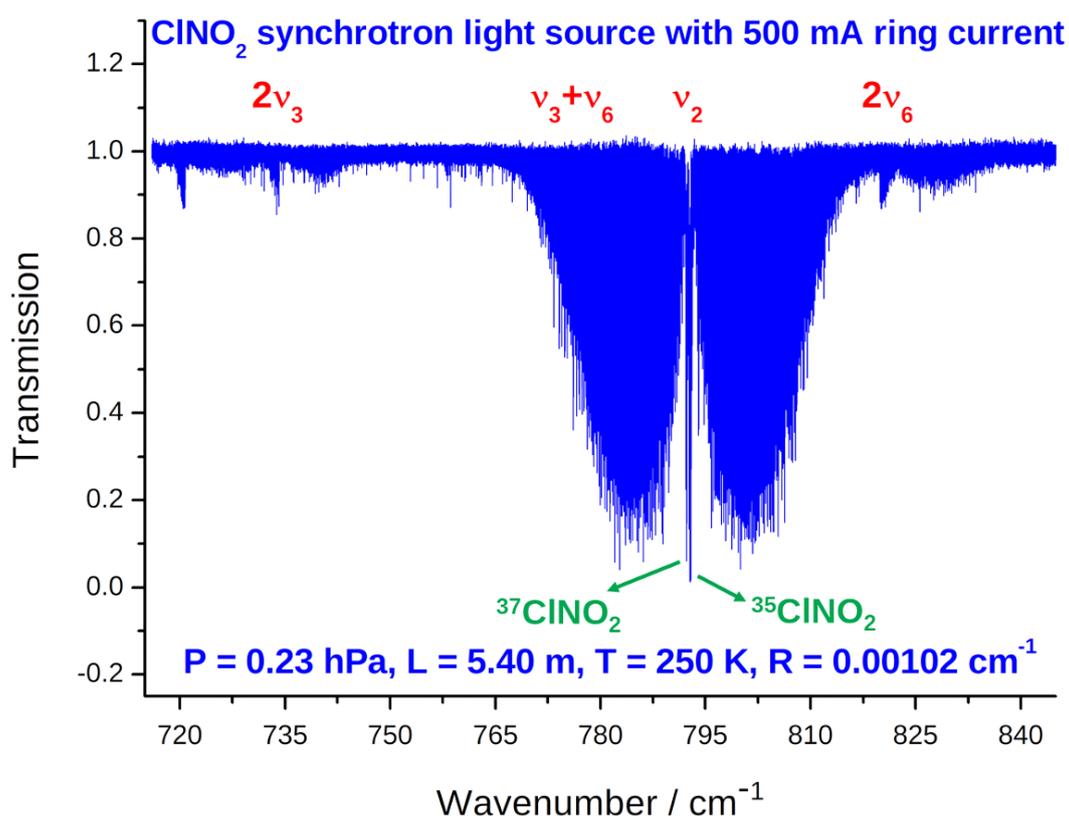


Figure 4.8 – Spectre à haute résolution de la région vers 790 cm^{-1} de ClNO_2 montrant la présence des bandes $2\nu_3$, $\nu_3+\nu_6$, ν_2 et $2\nu_6$, enregistré selon les conditions expérimentales indiquées. La structure d'une bande de type a est observée pour les bandes ν_2 avec leurs branches Q fines et intenses.

Comme évoqué dans les références [60,61], l'état $\nu_2 = 1$ est perturbé par des interactions de Fermi et Coriolis existant avec les états voisins en énergie (cf. Figure 4.9). En effet, une interaction de Fermi est observée pour des vibrations proches en énergie qui présentent la même symétrie tandis qu'une interaction de Coriolis est observée pour des vibrations proches en énergie mais de symétrie différente. Il est donc important d'en tenir compte pour mener une analyse complète et précise de la région de 12.6 μm .

D'un point de vue spectroscopique, les modes $2\nu_3$ et $2\nu_6$ sont de symétrie A_1 et se manifestent par des structures d'une bande de type a avec la présence de branches Q visibles respectivement vers 735 cm^{-1} et 820 cm^{-1} . Le mode $\nu_3+\nu_6$ est de symétrie B_1 et doit présenter la structure d'une bande de type b . De ce fait, pour des raisons de symétrie, des transitions avec des valeurs paires de K_a (respectant les règles de sélection $\Delta K_a = 0$ et $\Delta K_c = \pm 1$) sont observées pour les états $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 2$ et $\nu_6 = 2$, tandis que des transitions avec des valeurs impaires de K_a sont observées pour l'état $\nu_3 = \nu_6 = 1$.

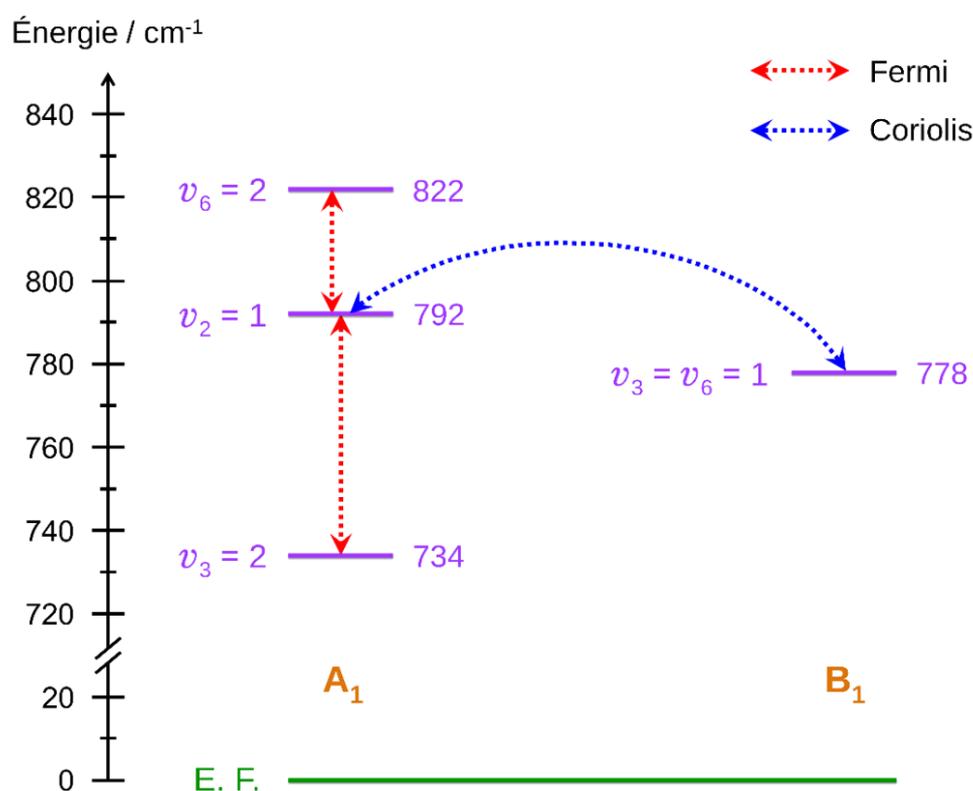


Figure 4.9 – Diagramme d'énergie montrant les interactions de Fermi et de Coriolis perturbant l'état $\nu_2 = 1$ dans la région de $12.6 \mu\text{m}$ (E. F. : état fondamental).

Pour les 2 isotopomères, les analyses rotationnelles ont été effectuées avec l'Hamiltonien de Watson (équation (4.1)) qui prend en compte les interactions (équations (4.2) et (4.3)) perturbant l'état $\nu_2 = 1$.

L'analyse de la bande ν_2 pour l'isotopomère le plus abondant, $^{35}\text{ClNO}_2$, a été effectuée d'abord comme une bande isolée, en utilisant les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge de l'état $\nu_2 = 1$ déterminées par Orphal [62] sans prendre en compte les perturbations. Cependant, il s'est avéré que l'Hamiltonien de Watson classique utilisé n'était pas le modèle adéquat pour cette étude puisqu'il ne permet pas d'ajuster les transitions rotationnelles de l'état $\nu_2 = 1$ à mieux que l'incertitude expérimentale.

Nous avons alors utilisé l'Hamiltonien de Watson en prenant en compte l'interaction de Coriolis de type C entre les niveaux rotationnels des états $v_2 = 1$ et $v_3 = v_6 = 1$. Cela a permis d'attribuer un nombre assez important de transitions en alternant entre l'observation et la simulation, et d'améliorer les constantes spectroscopiques de l'état $v_2 = 1$ importantes pour faire une nouvelle prédiction. Toutefois, ce modèle n'est pas également adapté pour notre étude puisque les niveaux rotationnels de l'état $v_2 = 1$ interagissent avec ceux de l'état $v_6 = 2$ par une résonance de Fermi. Finalement, le modèle adéquat que nous avons utilisé est présenté dans le **Tableau 4.4**. Les termes diagonaux de cette matrice correspondent à l'Hamiltonien de Watson de réduction A développé dans la représentation I^r :

$$\begin{aligned}
 H_W = E_v + & \left[A_v - \frac{1}{2}(B_v + C_v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B_v + C_v) \mathbf{J}^2 + \frac{1}{2}(B_v - C_v) J_{xy}^2 \\
 & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 \mathbf{J}^2 - \Delta_J^v (\mathbf{J}^2)^2 - \delta_K^v \{J_z^2, J_{xy}^2\} - 2 \delta_J^v J_{xy}^2 \mathbf{J}^2 \\
 & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 \mathbf{J}^2 + H_{JK}^v J_z^2 (\mathbf{J}^2)^2 + H_J^v (\mathbf{J}^2)^3 \\
 & + h_K^v \{J_z^4, J_{xy}^2\} + h_{KJ}^v \{J_z^2, J_{xy}^2\} \mathbf{J}^2 + 2 h_J^v J_{xy}^2 (\mathbf{J}^2)^2
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

tandis que les termes hors diagonaux sont liés aux interactions de Fermi (F) et de Coriolis de type C (C^C) considérées dans cette étude :

$$F = h_1^F J_{xy}^2 + h_2^F \{J_z^2, J_{xy}^2\} + \dots \tag{4.2}$$

$$C^C = h_1^C iJ_y + h_2^C \{J_x, J_z\} + h_3^C \{iJ_y, J_z^2\} + h_4^C \{\{J_x, J_z\} J_z^2\} + h_5^C \{J_-^3 - J_+^3\} + \dots \tag{4.3}$$

avec $\{A, B\} = AB + BA$, $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ et $J_{\pm} = J_x \mp iJ_y$.

Tableau 4.4 – Matrice de l'Hamiltonien prenant en compte les différentes interactions perturbant l'état $v_2 = 1$ de $^{35}\text{ClNO}_2$.

	2^1	$3^1 6^1$	6^2
2^1	H_W	Herm conj	Herm conj
$3^1 6^1$	C^C	H_W	
6^2	F		H_W

Le Tableau 4.5 présente les gammes des nombres quantiques observés pour les niveaux d'énergie rotationnelle et l'analyse statistique des résultats des calculs des niveaux d'énergie pour les états vibrationnels $v_2 = 1$, $v_6 = 2$ et $v_3 = 2$ de $^{35}ClNO_2$, et l'état $v_2 = 1$ de $^{37}ClNO_2$.

Tableau 4.5 – Gammes des nombres quantiques observés pour les niveaux d'énergie rotationnelle et analyse statistique des résultats des calculs des niveaux d'énergie pour les états $v_2 = 1$, $v_6 = 2$ et $v_3 = 2$ de $^{35}ClNO_2$, ainsi que pour l'état $v_2 = 1$ de $^{37}ClNO_2$.

Etat vibrationnel	$^{35}ClNO_2$			$^{37}ClNO_2$
	2 ¹	6 ²	3 ²	2 ¹
N° de niveaux	1606	717	419	973
Gamme des J et K_a	$J \leq 88, K_a \leq 48$	$J \leq 67, K_a \leq 32$	$J \leq 49, K_a \leq 28$	$J \leq 74, K_a \leq 36$
$0.000 \leq \delta < 0.003 \text{ cm}^{-1}$	68.0%		88.8%	68.1%
$0.003 \leq \delta < 0.006 \text{ cm}^{-1}$	24.3%		8.4%	20.7%
$0.006 \leq \delta < 0.024 \text{ cm}^{-1}$	7.7%		2.8%	11.2%
Déviat ion standard (cm^{-1})	3.3×10^{-4}		2.3×10^{-4}	3.5×10^{-4}

Les centres de bande, les constantes rotationnelles, de distorsion centrifuge et de couplage de Fermi et de Coriolis qui découlent de l'ajustement final pour cet isotopomère sont regroupés dans le Tableau 4.6.

En ce qui concerne l'isotopomère $^{37}ClNO_2$, l'analyse rotationnelle de la bande v_2 a été effectuée avec le même modèle que pour $^{35}ClNO_2$. Les constantes spectroscopiques de départ sont celles issues de l'isotopomère le plus abondant. De cette manière, les premières transitions pour $^{37}ClNO_2$ ont été attribuées avec des valeurs moyennes de J'' et K_a'' , et ont, ensuite, été utilisées pour améliorer les constantes de l'état $v_2 = 1$, ce qui a permis d'effectuer de nouvelles prédictions et de nouvelles attributions. Ce processus itératif a été répété jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible d'attribuer de nouvelles transitions.

Tableau 4.6 – Constantes spectroscopiques et d'interaction de Fermi et de Coriolis (en cm⁻¹) des états $v_2 = 1$, $v_3 = v_6 = 1$, $v_6 = 2$ et $v_3 = 2$ de ³⁵CINO₂.

	État fondamental Réf. [62]	2 ¹	3 ¹ 6 ¹	6 ²	3 ²
ν_0	–	792.761264(60)	775.8923(20)	819.836727(90)	734.183576(20)
A	0.443311168	0.443490036(300)	0.44392585(200)	0.445511088(730)	0.442871754(160)
B	0.172636540	0.172661811(110)	0.17088164(160)	0.171841337(320)	0.1701448004(770)
C	0.124069849	0.1237637457(630)	0.122894259*	0.124250383(210)	0.1216229946(420)
$\Delta_J \times 10^7$	0.91332	0.8803363(2000)	0.8603*	1.042610(7900)	0.8834331(3100)
$\Delta_{JK} \times 10^7$	1.9687	2.177617(3000)	2.0486*	1.846203(8300)	1.996869(3000)
$\Delta_K \times 10^7$	0.7527	0.580438(3400)	0.7186*	0.831465(9300)	0.749295(2400)
$\delta_J \times 10^7$	0.26493	0.26034126(9000)	0.29644*	0.2223348(4900)	0.3276216(1700)
$\delta_K \times 10^7$	2.8079	2.951312(2600)	3.017*	2.639339(9500)	3.244386(3000)
$\langle 3^1 6^1 2^1 \rangle$			$\langle 6^2 2^1 \rangle$		
h_2^C	$0.472012(3400) \times 10^{-3}$		h_1^F	$-0.107179(1600) \times 10^{-3}$	
h_3^C	$0.82271(1100) \times 10^{-5}$		h_2^F	$0.27617(1900) \times 10^{-7}$	
h_5^C	$-0.15734(3200) \times 10^{-6}$		–	–	

Note. Les erreurs entre parenthèses sont données sur les derniers chiffres. Les constantes marquées par * sont extrapolées à partir des constantes fondamentales des bandes ν_3 et ν_6 .

Pour la bande ν_2 de ³⁷CINO₂, ce modèle a permis de reproduire 973 niveaux d'énergie rotationnels avec $J'' \leq 74$ et $K''_a \leq 36$ avec une déviation standard de 3.5×10^{-4} cm⁻¹ (cf. Tableau 4.5), soit comme pour ³⁵CINO₂ dans le même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale. Les centres de bande, les constantes rotationnelles, de distorsion centrifuge et de couplage de Fermi et de Coriolis obtenus pour ³⁷CINO₂ sont regroupés dans le Tableau 4.7. Notons que pour ³⁷CINO₂, il n'était pas nécessaire de considérer l'interaction de Fermi entre les états $v_2 = 1$ et $v_6 = 2$, compte tenu de la gamme des niveaux d'énergie observés et de la difficulté dans l'observation de la bande $2\nu_6$ dans le spectre.

Comme pour ³⁵CINO₂, il faut noter que les paramètres de l'état supérieur déterminés dans les ajustements sont effectifs et ont un caractère empirique, puisque les valeurs de ces paramètres dépendent

de l'ensemble et de la précision des niveaux d'énergie observés, ainsi que du nombre de termes dans le développement des termes d'interactions.

Tableau 4.7 – Constantes spectroscopiques et d'interaction de Fermi et de Coriolis (en cm^{-1}) des états $v_2 = 1$ et $v_3 = v_6 = 1$ de $^{37}ClNO_2$.

	État fondamental Réf. [65]	2^1	3^16^1
ν_0	–	792.258284(30)	774.6826(30)
A	0.4433086255	0.443514272(290)	0.44421786(230)
B	0.1674698826	0.1675132931(910)	0.16573259(220)
C	0.1213779349	0.1210995031(460)	0.120202345*
$\Delta_J \times 10^7$	0.861024465	0.8453560(1900)	0.808004465*
$\Delta_{JK} \times 10^7$	1.90984562	2.101223(5400)	1.98974562*
$\Delta_K \times 10^7$	0.4076512	0.324749(7700)	0.373551200*
$\delta_J \times 10^7$	0.246692599	0.2439941(1100)	0.278202599*
$\delta_K \times 10^7$	2.64538198	2.907742(4700)	2.85448198*
$\langle 3^16^1 2^1 \rangle$			
h_2^C		$0.451173(9700) \times 10^{-3}$	
h_3^C		$0.37933(4000) \times 10^{-5}$	
h_4^C		$-0.117974(3400) \times 10^{-6}$	
h_5^C		$-0.86253(3400) \times 10^{-6}$	

Note. Les erreurs entre parenthèses sont données sur les derniers chiffres. Les constantes marquées par * sont extrapolées à partir des constantes fondamentales des bandes ν_3 et ν_6 .

L'analyse de la bande $2\nu_3$ a été effectuée à partir d'une extrapolation des constantes spectroscopiques de l'état fondamental et de l'état $\nu_3 = 1$ existant dans la littérature. En effet, il faut noter que les premières attributions ont permis une modélisation précise de la branche Q , et comme aucune perturbation n'a été observée dans les attributions, les niveaux d'énergie rotationnels ont été calculés avec l'Hamiltonien de Watson classique.

Génération de spectres synthétiques et comparaison avec le spectre observé

Afin d'évaluer la qualité de l'analyse, des spectres synthétiques de la région de la bande ν_2 représentés dans la Figure 4.10 sont tracés pour les 2 isotopomères et comparés avec le spectre enregistré à haute résolution. Cette comparaison montre que les paramètres spectroscopiques déterminés dans notre étude reproduisent bien les structures rotationnelles observées. Les portions de spectres illustrés dans les Figures 4.11 à 4.13 montrent également un très bon accord entre les spectres observé et calculé, avec des transitions rotationnelles dans les régions de la bande ν_2 de $^{37}\text{ClNO}_2$ ainsi que des bandes $2\nu_6$ et $2\nu_3$ de $^{35}\text{ClNO}_2$ bien reproduites. Il faut souligner que la modélisation de telles branches Q est la partie la plus délicate du travail en raison d'un nombre accru de transitions et celles présentant des valeurs de J'' élevées.

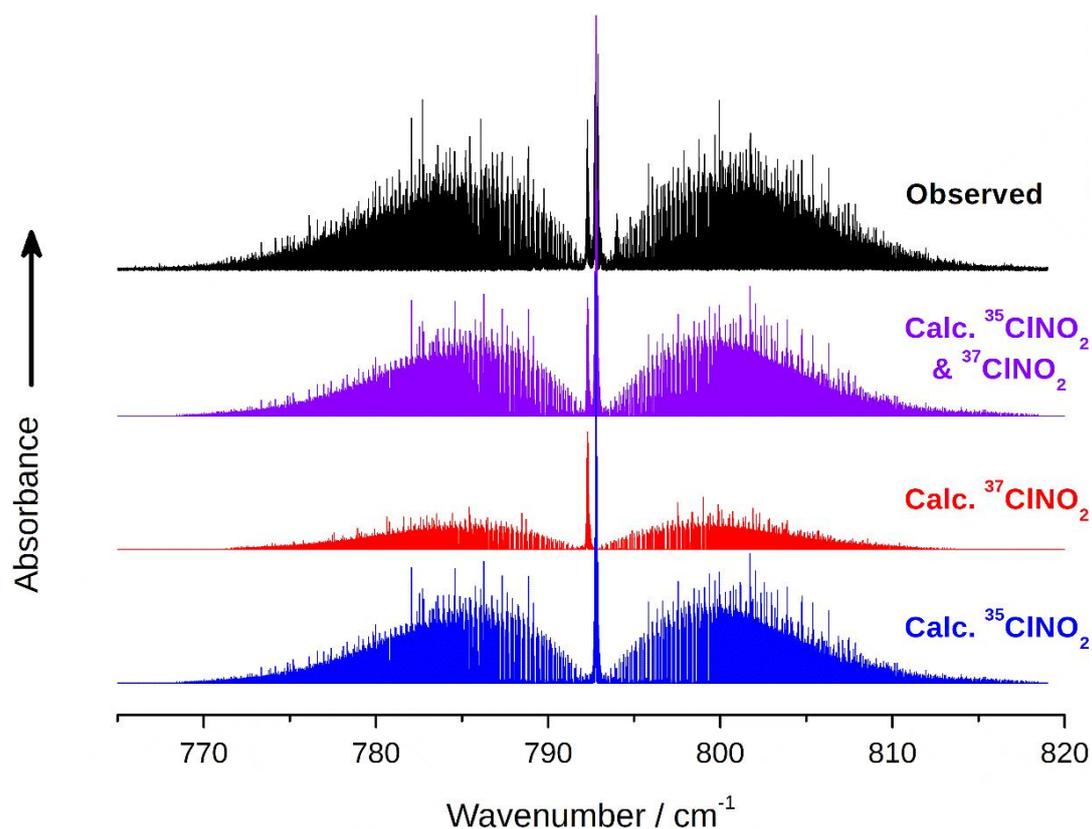


Figure 4.10 – Bandes ν_2 de ClNO_2 dans la région spectrale de 12.6 μm . En noir est représenté le spectre enregistré avec les conditions expérimentales indiquées dans la Figure 4.8. Sont représentés également les spectres synthétiques de $^{35}\text{ClNO}_2$ seul et $^{37}\text{ClNO}_2$ seul respectivement en bleu et en rouge, calculés dans les mêmes conditions de pression et de température. Un spectre tenant compte de la contribution des 2 isotopomères est représenté en violet pour une comparaison avec le spectre observé.

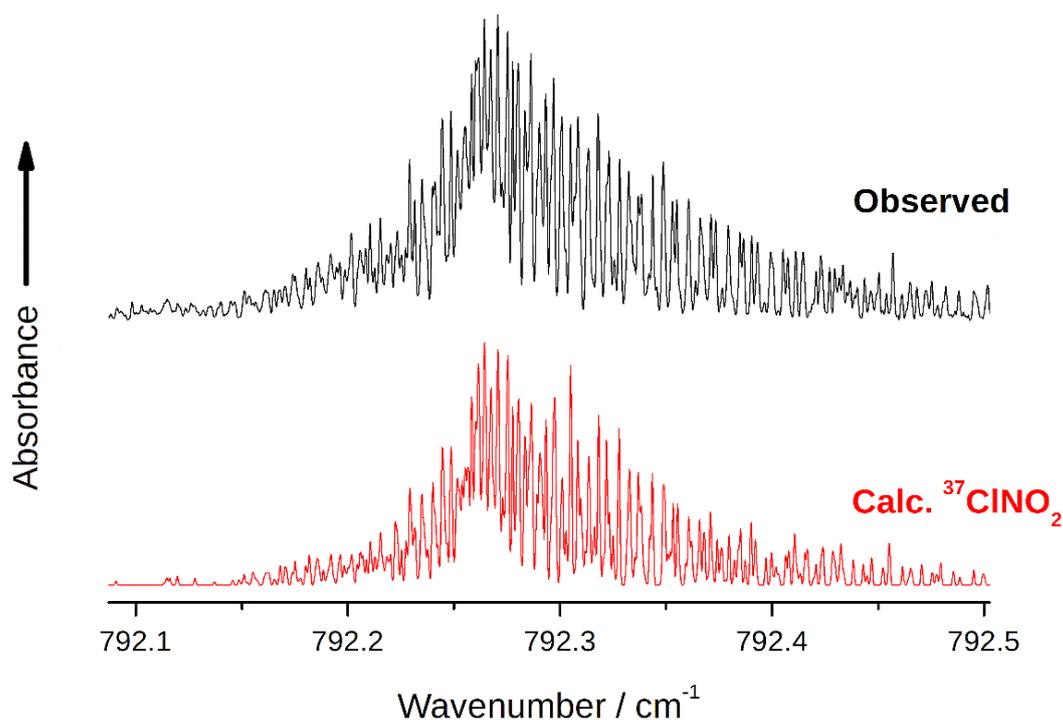


Figure 4.11 – Portion de la branche Q de la bande ν_2 de $^{37}\text{ClNO}_2$ vers 792.3 cm^{-1} , montrant des transitions rotationnelles bien reproduites.

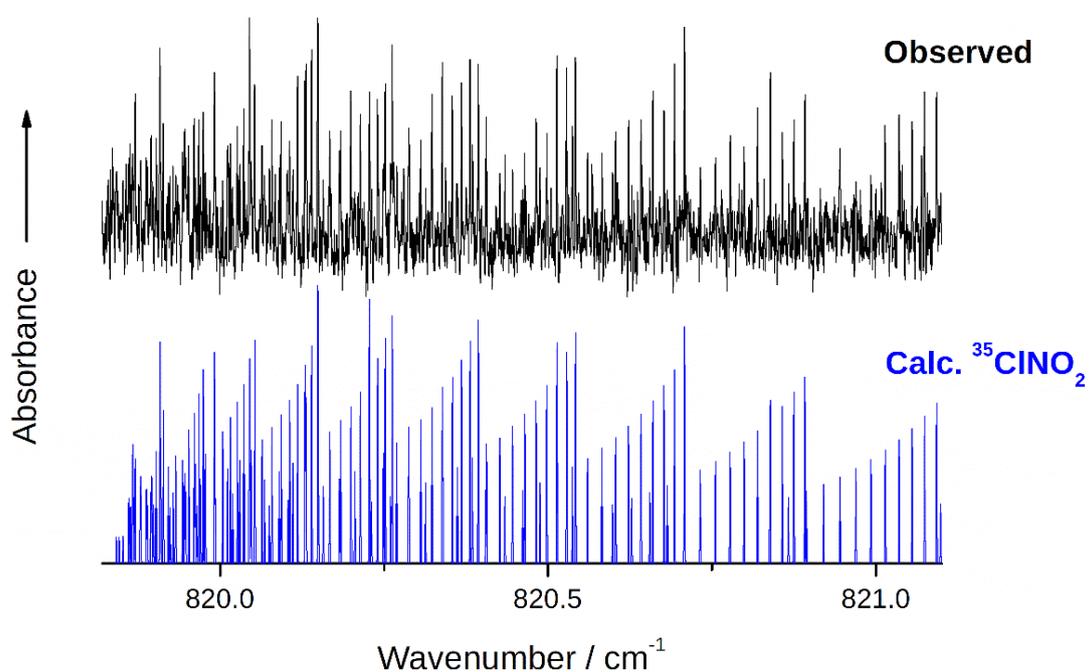


Figure 4.12 – Portion de la branche Q de la bande $2\nu_6$ de $^{35}\text{ClNO}_2$ dans la région de 820 cm^{-1} , montrant un très bon accord entre l'observation et la simulation. Il faut noter que les transitions rotationnelles sont reproduites avec des intensités relatives.

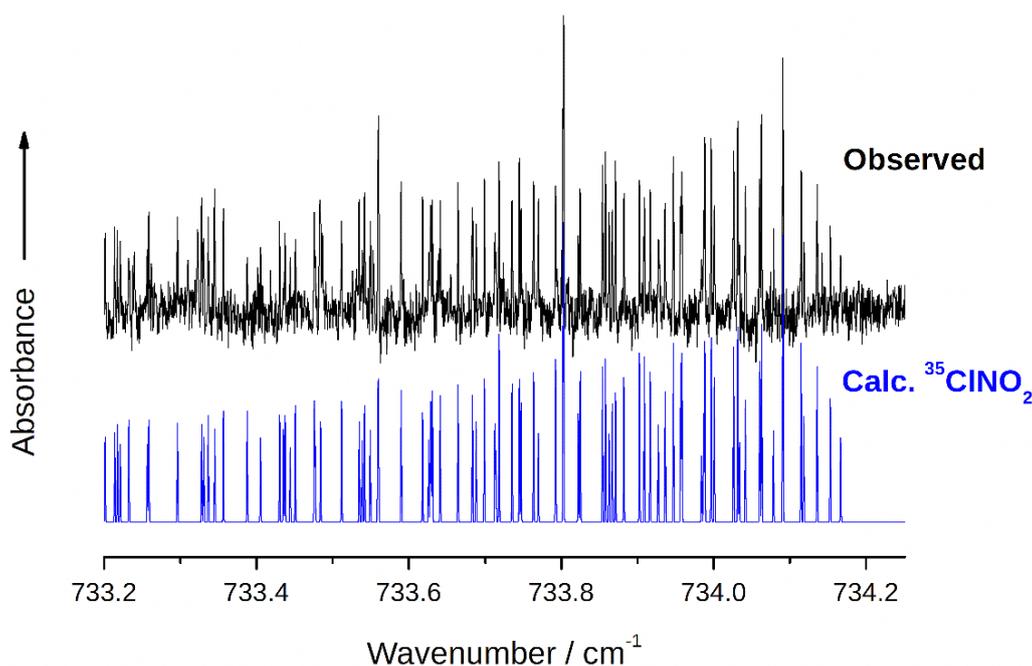


Figure 4.13 – Portion de la branche Q de la bande $2\nu_3$ de $^{35}\text{ClNO}_2$ vers 734 cm^{-1} , montrant également des transitions rotationnelles bien reproduites. Il faut noter que les transitions rotationnelles sont reproduites avec des intensités relatives.

4.6. Analyse rotationnelle de la bande ν_3 dans la région de 370 cm^{-1}

Les spectres de la bande ν_2 enregistrés à haute résolution ont montré la présence de bandes chaudes qui absorbent dans la région de $12.6\text{ }\mu\text{m}$. Ces bandes chaudes, listées dans le Tableau 4.3, sont dues aux vibrations de basse énergie de la molécule telles que les bandes ν_3 vers 370 cm^{-1} , ν_6 vers 410 cm^{-1} et ν_4 vers 652 cm^{-1} . Une analyse complète et détaillée de ces vibrations à haute résolution est alors nécessaire afin de fournir une liste de raies (incluant positions, intensités et largeurs de raies) précise pour la télédétection de ClNO_2 . Dans ce contexte, la vibration ν_3 , étant la plus basse en énergie, est la première bande à être étudiée.

Il s'agit d'une bande de symétrie A_1 (cf. Figure 4.2) qui correspond à l'élongation de la liaison Cl-N. Le spectre enregistré pour cette bande, et présenté dans la Figure 4.14, montre la structure d'une bande purement de type a avec des branches Q intenses de $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$ dans les régions de 370 et 364 cm^{-1} , respectivement. Des transitions avec des valeurs de K_a paires, respectant les conditions d'une bande de type a ($\Delta K_a = 0$ et $\Delta K_c = \pm 1$), sont observées. Étant donné que les transitions avec des valeurs impaires de K_a sont interdites, la densité du spectre est réduite, facilitant par conséquent

l'analyse rotationnelle de la bande.

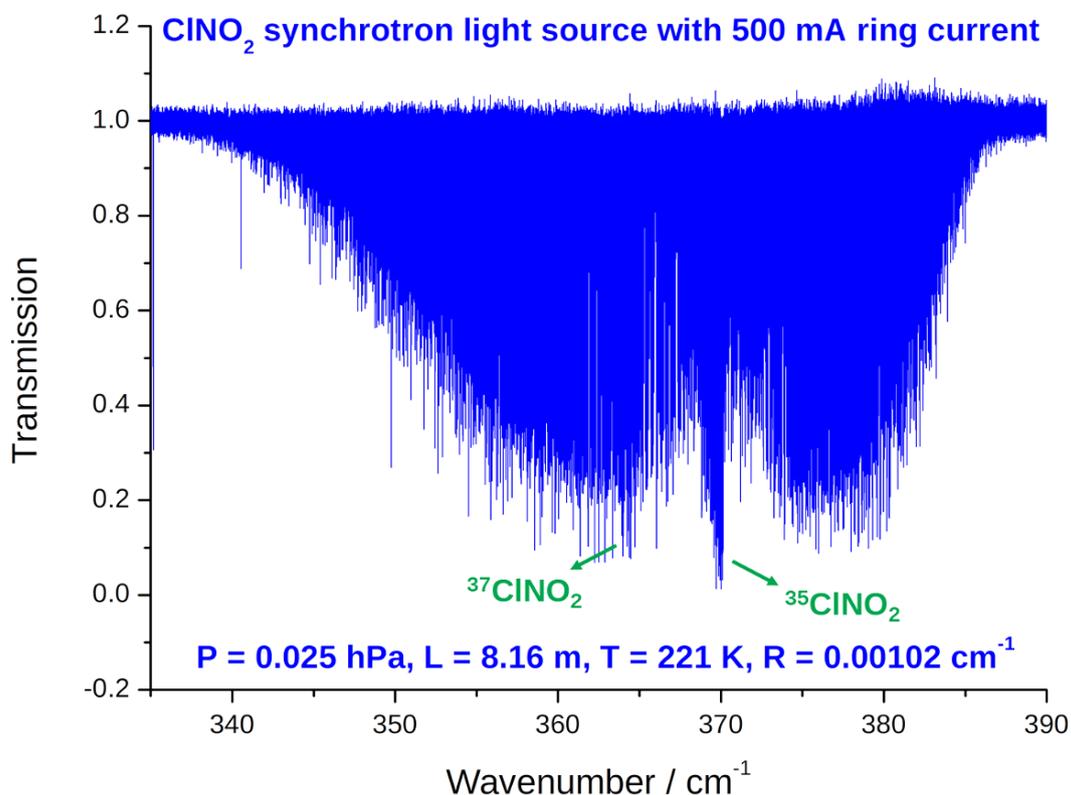


Figure 4.14 – Spectre à haute résolution de la bande ν_3 de ClNO_2 observé dans la région de 370 cm^{-1} , enregistré avec le rayonnement synchrotron dans les conditions expérimentales indiquées. Le spectre est très dense en raison de la présence des 2 isotopomères de la molécule et des bandes chaudes

Les calculs des énergies rotationnelles dans l'état $\nu_3 = 1$ par l'Hamiltonien de Watson classique avec la réduction A dans la représentation I^r (voir équation (4.1)) et les calculs de moindres carrés nécessaires à la détermination de ces paramètres ont été effectués grâce aux programmes de Maki [66] (cf. chapitre 3). Pour les deux isotopomères de ClNO_2 , les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge de l'état fondamental et de l'état $\nu_3 = 1$, connues dans la littérature [63], ont permis pour chaque isotopomère d'effectuer une première prédiction des positions, et par conséquent une première attribution des transitions infrarouges.

Pour l'isotopomère le plus abondant, la première prédiction utilisant les constantes de l'état fondamental et de l'état $\nu_3 = 1$ du travail effectué par Orphal *et al.* [63] a permis des attributions de séries de raies des branches P , Q et R , tout en les confirmant par la méthode des « différences de combinaison » dans l'état fondamental. Cette méthode consiste à regrouper les transitions rotationnelles issues de branches

différentes qui aboutissent au même état supérieur, et calculés avec des résidus du même ordre de grandeur. Ceci permet par conséquent de vérifier si les attributions sont correctes. Un premier ajustement de ces transitions a été effectué en laissant seulement toutes les constantes de distorsion centrifuge fixées aux valeurs de la littérature pour $^{35}\text{ClNO}_2$. Les paramètres spectroscopiques (centre de bande et constantes rotationnelles) ajustés ont permis de simuler un spectre qui est comparé avec le spectre enregistré à haute résolution. Cela a permis d'effectuer de nouvelles attributions pour des transitions rotationnelles avec des valeurs de J'' et K''_a élevées. Le processus pour les attributions a été répété jusqu'à la détermination des constantes de distorsion centrifuge, pour l'état $\nu_3 = 1$, Δ_J et Δ_{JK} pour des valeurs de $K''_a \geq 24$ et $J'' \geq 50$. La constante δ_J a été déterminée, quant à elle, à partir de $K''_a \geq 30$ et $J'' \geq 64$, et les constantes Δ_K et δ_K ont été déterminées à partir de $K''_a \geq 34$ et $J'' \geq 64$. Les attributions se sont poursuivies jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible d'identifier de nouvelles transitions. En conséquence, les dernières attributions ont permis d'ajuster un total de 3416 transitions infrarouges pour $^{35}\text{ClNO}_2$ avec des valeurs de J'' comprises entre 0 et 83 et de K''_a comprises entre 0 et 44. Cet ajustement, incluant également 7 transitions micro-ondes bien calculées dans l'état $\nu_3 = 1$ du travail de Morino et Tanaka [49], a permis de déterminer, avec une grande précision, le centre de bande ainsi que les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge de l'état $\nu_3 = 1$, listés dans le Tableau 4. Une déviation standard de $2.0 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ pour les transitions infrarouges est obtenue pour l'isotopomère le plus abondant, témoignant ainsi de l'excellent ajustement entre l'observation et la simulation.

Pour l'isotopomère $^{37}\text{ClNO}_2$, l'analyse rotationnelle de la bande ν_3 a été effectuée de la même manière que pour $^{35}\text{ClNO}_2$, en utilisant les constantes spectroscopiques de l'état $\nu_3 = 1$ du travail d'Orphal *et al.* [63] et les constantes de l'état fondamental déterminées dans notre travail sur la bande ν_2 [67]. De cette manière, les premières transitions ont pu être attribuées avec des valeurs moyennes de J'' et K''_a , et ont été utilisées pour améliorer les constantes de l'état $\nu_3 = 1$, ce qui a fourni de meilleures prédictions et permis d'effectuer de nouvelles attributions. Le processus a été répété plusieurs fois jusqu'à ce qu'il n'y ait aucune nouvelle attribution possible des transitions. Le centre de bande ainsi que les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge sont présentés dans le Tableau 4.8. Pour cet isotopomère, 2915 transitions infrarouges avec des valeurs de J'' comprises entre 0 et 83 et de K''_a comprises entre 0 et 44 ont été attribuées.

En comparaison avec les résultats obtenus par Orphal *et al.* [63] présentés dans le Tableau 4.9, nous avons attribué 3 fois plus de transitions. En effet, Orphal *et al.* ont effectué leurs analyses sur des spectres enregistrés à 0.002 cm^{-1} avec une source global, une cellule d'absorption de 27 cm

et une pression de 3.06 hPa [63]. Ces conditions ont été nettement améliorées dans notre travail (voir section 4.4 et Figure 4.15), ce qui a permis d'obtenir un spectre avec des structures bien résolues et d'observer de nouvelles raies. Les centres de bande ainsi que les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge ont été améliorés pour les 2 isotopomères, et comme pour $^{35}ClNO_2$, un excellent ajustement a été obtenu avec une déviation standard de $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Tableau 4.8 – Centre de bande et constantes spectroscopiques (en cm^{-1}) de l'état fondamental et de l'état $v_3 = 1$ de $^{35}ClNO_2$.

Constantes	État fondamental Réf. [63]	$v_3 = 1$	
		Réf. [63]	Ce travail
ν_0	0.0	370.151513(18)	370.1510773(92)
A	0.443311168	0.443077816(81)	0.4430780551(360)
B	0.172636540	0.171296881(27)	0.1712968222(130)
C	0.124069849	0.122761674(29)	0.1227615713(110)
$\Delta_J \times 10^7$	0.91332	0.86030(10)	0.85976177(2800)
$\Delta_{JK} \times 10^7$	1.9687	2.0486(58)	2.0497273(2000)
$\Delta_K \times 10^7$	0.7527	0.7186(81)	0.7208732(2600)
$\delta_J \times 10^7$	0.26493	0.29644(39)	0.29680413(1200)
$\delta_K \times 10^7$	2.8079	3.017(18)	3.0162983(3800)
N° raies IR/MO	–	2871/8	3416/7
Gamme des J	–	1–65	0–83
Gamme des K_a	–	0–36	0–44
Déviati on standard IR/MO	–	$3.3 \times 10^{-4} / 5.2 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-4} / 3.5 \times 10^{-6}$

Note. Les erreurs entre parenthèses représentent une incertitude de 1σ sur les derniers chiffres.

Tableau 4.9 – Centre de bande et constantes spectroscopiques (en cm^{-1}) de l'état fondamental et de l'état $\nu_3 = 1$ de $^{37}\text{ClNO}_2$.

Constantes	État fondamental Réf. [67]	$\nu_3 = 1$	
		Réf. [63]	Ce travail
ν_0	0.0	364.522184(32)	364.5218094(96)
A	0.4433086255	0.44308139(31)	0.4430809996(380)
B	0.1674698826	0.16618853(19)	0.1661886339(210)
C	0.1213779349	0.12016931(11)	0.1201687350(160)
$\Delta_J \times 10^7$	0.861024465	0.82088(86)	0.82187027(3200)
$\Delta_{JK} \times 10^7$	1.90984562	1.9931(50)	1.9587160(2200)
$\Delta_K \times 10^7$	0.4076512	0.3769(58)	0.4080925(2800)
$\delta_J \times 10^7$	0.246692599	0.26834(50)	0.27013902(2100)
$\delta_K \times 10^7$	2.64538198	2.831(10)	2.8502337(5000)
N° de raies	–	968	2915
Gamme des J	–	2–52	0–83
Gamme des K_a	–	0–26	0–44
Déviatiion standard	–	3.3×10^{-4}	2.0×10^{-4}

Note. Les erreurs entre parenthèses représentent une incertitude de 1σ sur les derniers chiffres.

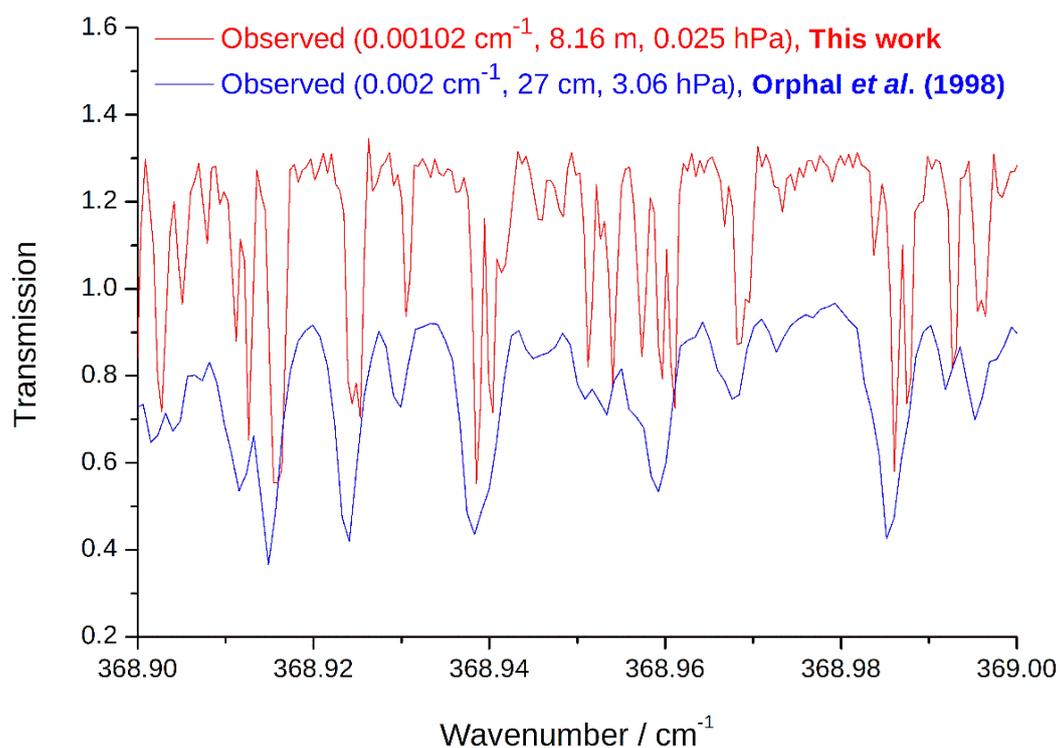


Figure 4.15 – Comparaisons des spectres de la bande ν_3 enregistrés avec une source global par Orphal *et al.* [63] et le rayonnement synchrotron dans ce travail. Les nouvelles conditions expérimentales ont permis d’obtenir un spectre avec des structures bien résolues et d’observer de nouvelles raies.

Simulation du spectre observé et comparaison avec le spectre du travail antérieur

À partir des constantes obtenues, des spectres synthétiques de la bande ν_3 ont été générés pour les 2 isotopomères dans le but de valider la qualité de l’analyse. Il faut mentionner que, dans ce travail, aucune tentative n’a été effectuée pour la détermination des paramètres de l’opérateur du moment dipolaire et que seules les intensités relatives des raies peuvent être comparées entre l’observation et la simulation. Le moment dipolaire a été estimé de façon approximative puis utilisé pour générer les spectres synthétiques qui ont simplement été ajustés à l’échelle pour correspondre au spectre observé.

La Figure 4.16 présente une vue d’ensemble de la bande ν_3 où les spectres calculés reproduisent bien le spectre observé. Les Figures 4.17 et 4.18 montrent un très bon accord entre l’observation et la simulation dans les régions des branches Q des bandes ν_3 des 2 isotopomères. Dans ces figures, il faut noter que les raies du spectre observé qui ne sont pas reproduites par la simulation sont dues aux bandes chaudes. En complément de ces figures, la qualité de l’ajustement est illustrée

dans la Figure 4.19 qui représente l'écart entre les positions observées et calculées en fonction de J'' . Toutefois, il faut noter que la modélisation des branches Q a été la partie la plus complexe du travail en raison de la densité des spectres et des transitions qui impliquent des valeurs de J'' élevées.

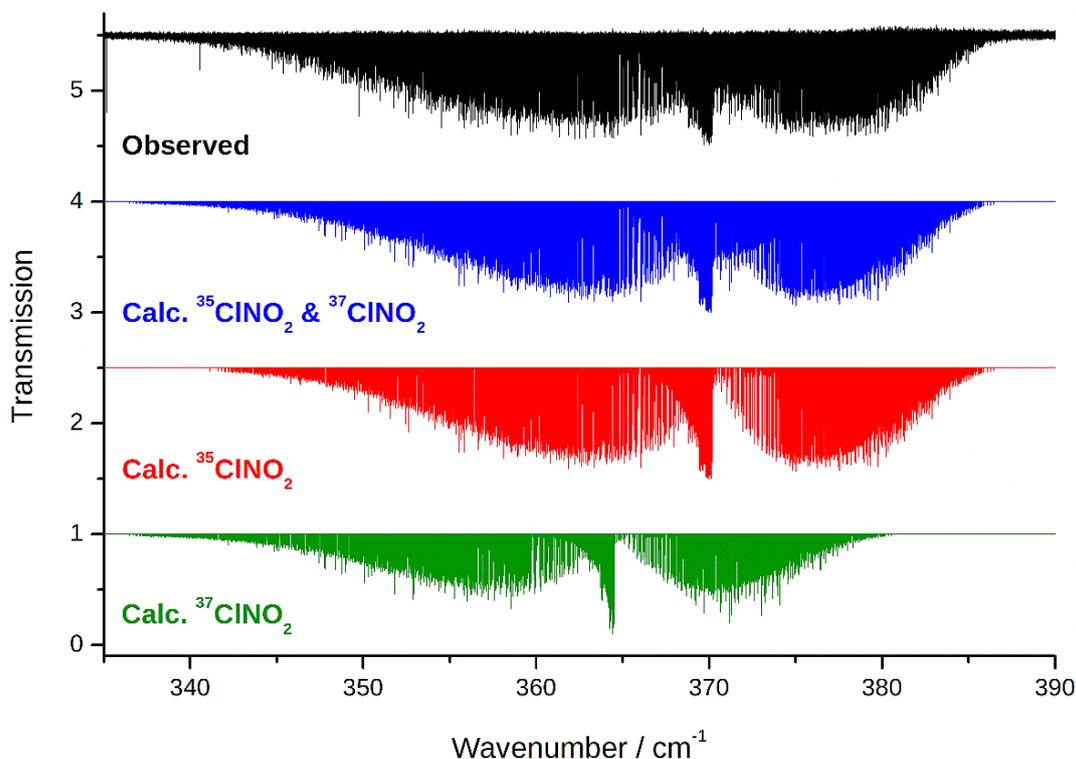


Figure 4.16 – Vue d'ensemble de la bande ν_3 de ClNO_2 dans la région de 370 cm^{-1} . En noir est représenté le spectre enregistré avec les conditions expérimentales indiquées dans la Figure 4.14. Sont représentés en rouge et en vert les spectres de $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$, calculés dans les conditions de mesure. Un spectre tenant compte de la contribution des 2 isotopomères est représenté en bleu pour une comparaison avec le spectre observé.

Outre ces vérifications, la qualité de notre analyse a été comparée à celle du travail effectué par Orphal *et al.* [63]. La Figure 4.20 présente une région spectrale où la prédiction effectuée par Orphal *et al.* est en accord avec le spectre observé. Ce n'est pas le cas dans d'autres régions spectrales, comme celles illustrées dans les Figures 4.21 et 4.22. Ces différents cas de figures illustrent les nettes améliorations qui ont été apportées par notre analyse.

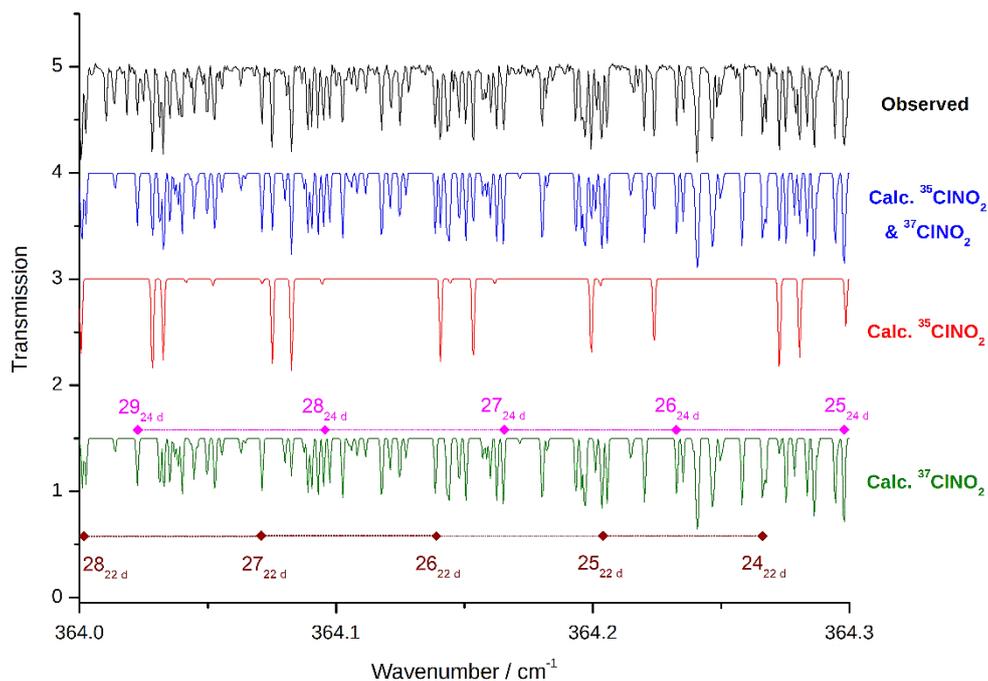


Figure 4.17 – Portion de la branche Q de la bande ν_3 de $^{37}\text{ClNO}_2$ vers 364.2 cm^{-1} , montrant des transitions de la branche P de la bande ν_3 de $^{35}\text{ClNO}_2$. Le symbole « d » indique un doublet non résolu et correspond à K_c avec $K_c = J - K_a$ et $K_c = J - K_a + 1$.

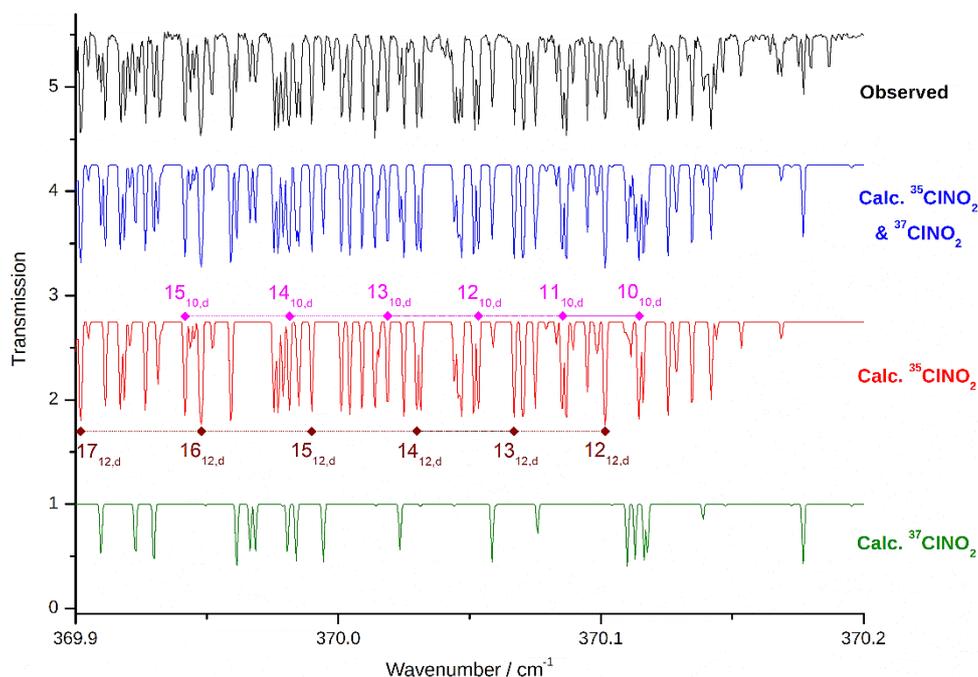


Figure 4.18 – Portion de la branche Q de la bande ν_3 de $^{35}\text{ClNO}_2$ vers 370.2 cm^{-1} , montrant également des transitions de la branche R de la bande ν_3 de $^{37}\text{ClNO}_2$. Le symbole « d » indique un doublet non résolu et correspond à K_c avec $K_c = J - K_a$ et $K_c = J - K_a + 1$.

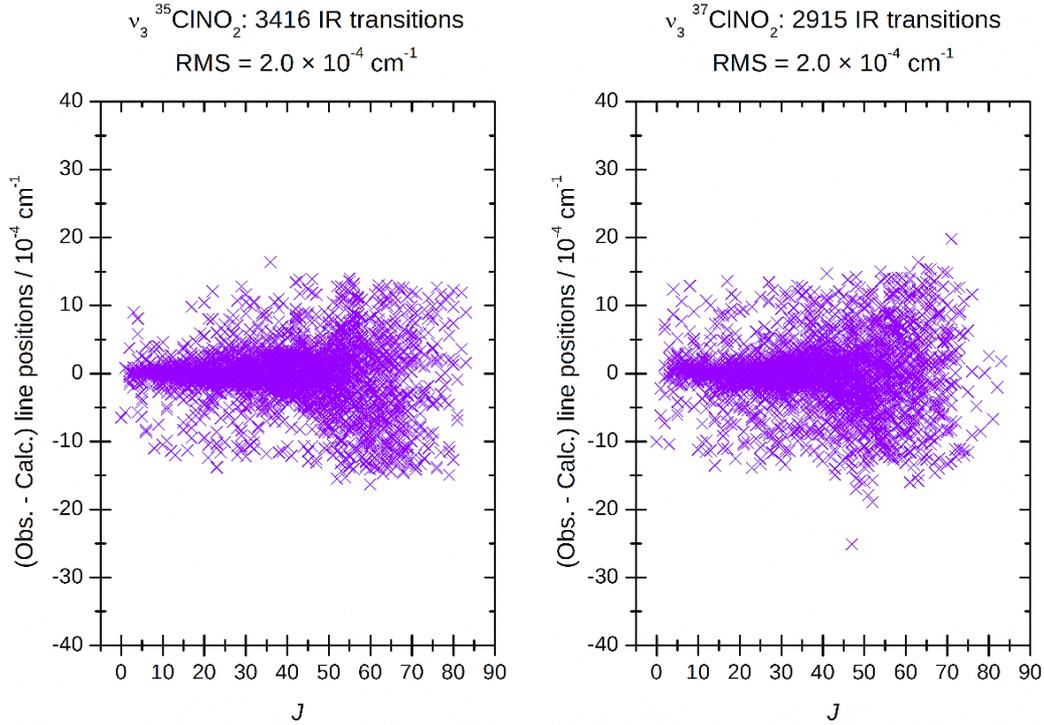


Figure 4.19 – Résidus (Obs. – Calc.) des positions de raies des isotopomères $^{35}\text{CINO}_2$ et $^{37}\text{CINO}_2$ en fonction du nombre quantique J de l'état inférieur.

Discussion sur une possible interaction entre les états vibrationnels $\nu_3 = 1$ et $\nu_6 = 1$

Au cours de l'analyse de la bande ν_3 , un léger décalage a été constaté entre les positions observées et calculées pour les transitions ayant des valeurs de J'' élevées de la série $K_a'' = 24$. Une interaction de Coriolis (avec $\Delta K_a = \pm 1$ ou ± 3) entre la bande étudiée (de symétrie A_1) et la 2^{ème} vibration de basse énergie, à savoir la bande ν_6 (de symétrie B_1), est donc possible. Dans ce cas, les énergies des niveaux impliqués doivent être proches. En limitant la valeur des énergies corrélées aux deux premiers termes de l'Hamiltonien de Watson (équation (4.1)), les équations tronquées peuvent être écrites comme :

$$E_3 + \left(A_3 - \frac{B_3 + C_3}{2} \right) K_a^2 \simeq E_6 + \left(A_6 - \frac{B_6 + C_6}{2} \right) (K_a - 1)^2 \quad (4.4)$$

et

$$E_3 + \left(A_3 - \frac{B_3 + C_3}{2} \right) K_a^2 \simeq E_6 + \left(A_6 - \frac{B_6 + C_6}{2} \right) (K_a - 3)^2 \quad (4.5)$$

avec A_3, B_3, C_3 , les constantes rotationnelles de l'état $\nu_3 = 1$ obtenues dans ce travail et A_6, B_6, C_6 , les constantes rotationnelles de l'état $\nu_6 = 1$ fixées à celles de l'état fondamental.

Avec $E_3 = 370 \text{ cm}^{-1}$ et $E_6 = 411 \text{ cm}^{-1}$, des valeurs de K_a de 63 et 24 ont été déterminées respectivement à partir des équations (4.4) et (4.5). Il existe donc une interaction de Coriolis avec $\Delta K_a = \pm 3$ entre les bandes ν_3 et ν_6 qui sont séparées d'environ 40 cm^{-1} . Cette hypothèse devra être étudiée à l'avenir en utilisant un modèle théorique qui prend en compte de telles interactions. Par ailleurs, une étude plus détaillée de la bande ν_6 est nécessaire sachant que les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge de l'état $\nu_6 = 1$ ne sont pas encore bien connues.

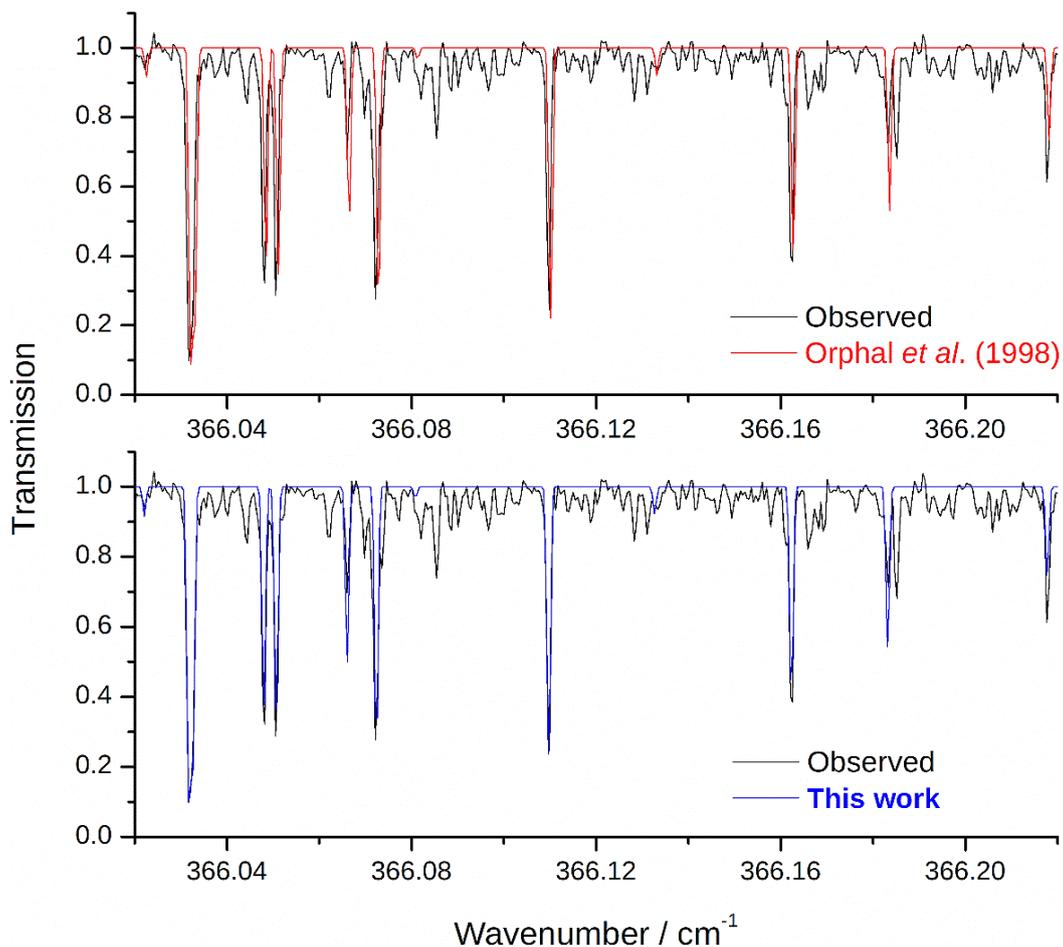


Figure 4.20 – Région spectrale de 366.12 cm^{-1} montrant, pour les deux travaux, un bon accord entre l'observation et la simulation. Les raies du spectre observé qui ne sont pas reproduites dans les spectres synthétiques sont dues aux bandes chaudes.

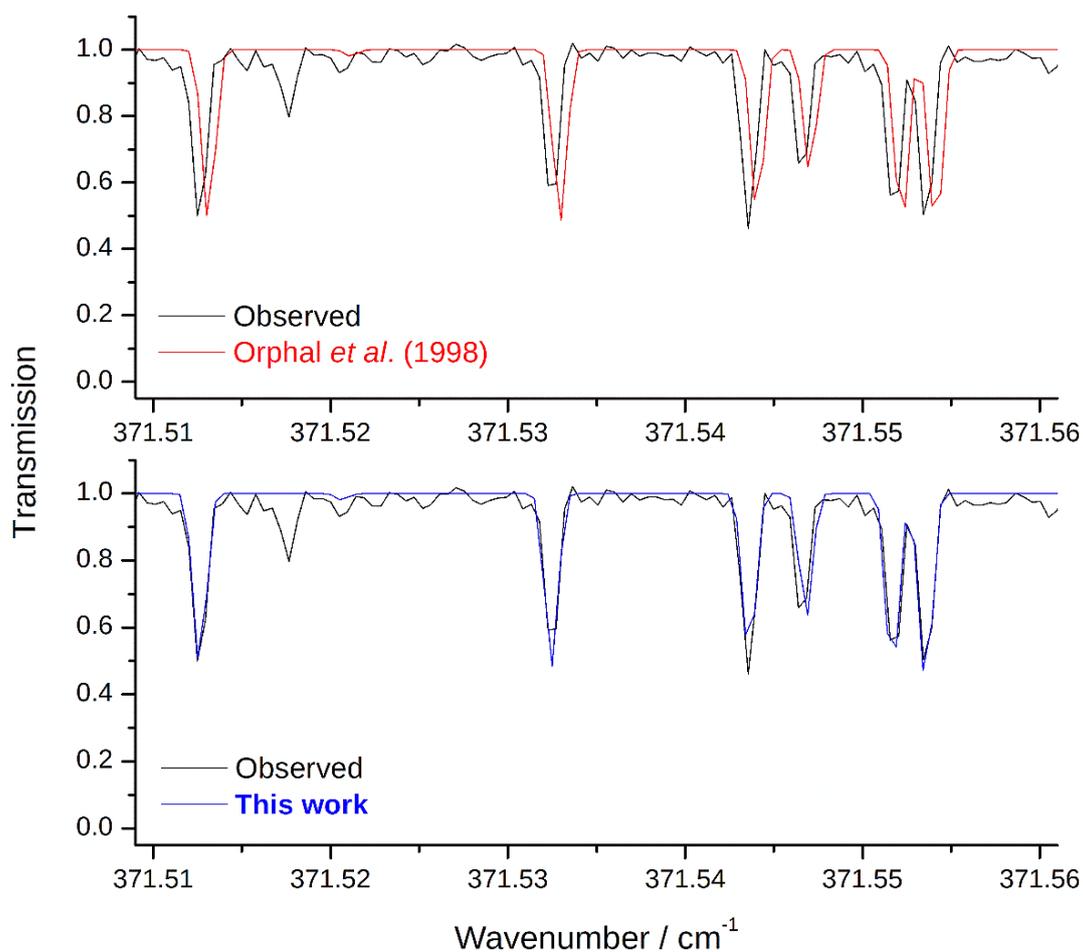


Figure 4.21 – Région spectrale de 371.5 cm^{-1} montrant un progrès apporté dans notre calcul par rapport au calcul effectué par Orphal *et al.* [63]. La raie observée qui n'est pas reproduite dans les spectres synthétiques est due à une bande chaude.

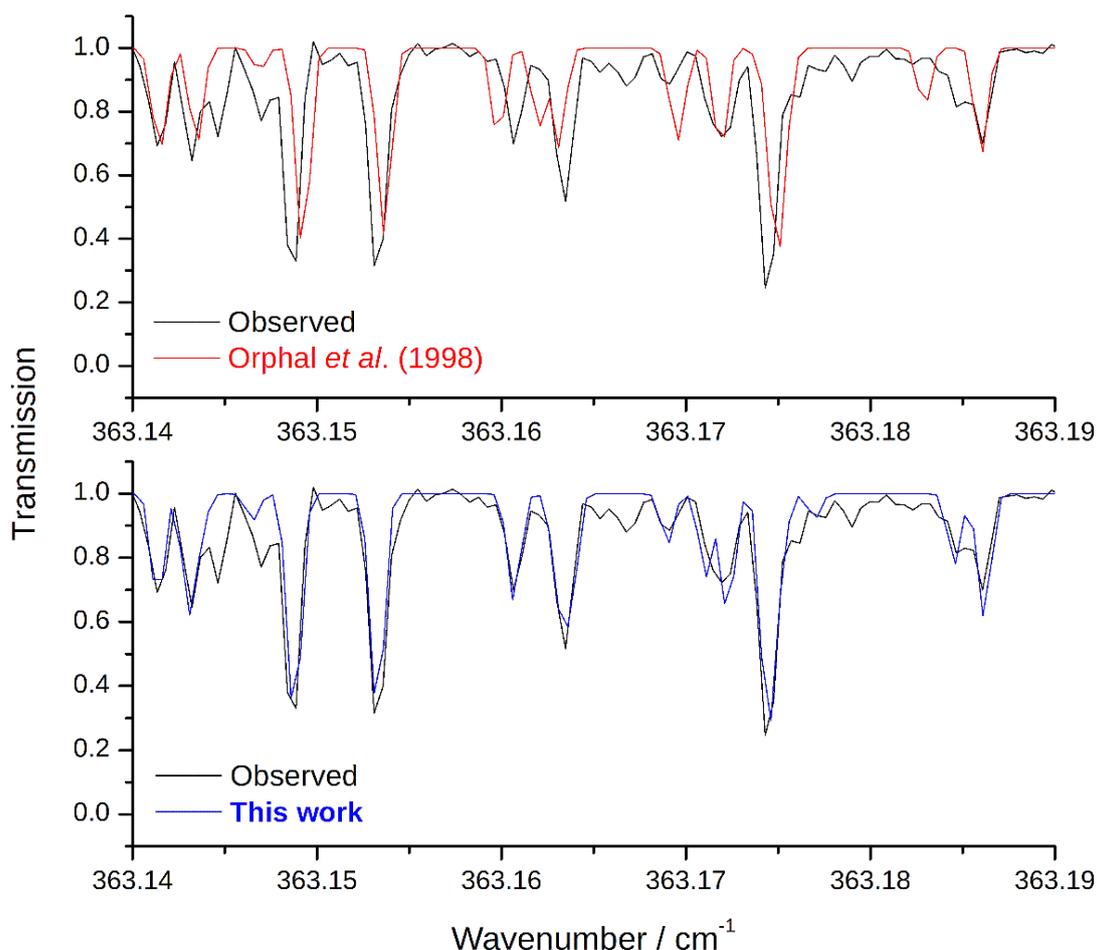


Figure 4.22 – Région spectrale de 363.15 cm^{-1} montrant un progrès apporté dans notre calcul par rapport au calcul effectué par Orphal *et al.* [63]. Les raies observées qui ne sont pas reproduites dans les spectres synthétiques sont dues aux bandes chaudes.

4.7. Conclusions

À partir des spectres à haute résolution enregistrés en utilisant le rayonnement synchrotron et des meilleures conditions expérimentales, des analyses rotationnelles complètes et détaillées ont été effectuées pour les régions vers 790 cm^{-1} (absorption des bandes $2\nu_3$, $\nu_3+\nu_6$, ν_2 et $2\nu_6$) et 370 cm^{-1} (bande ν_3), résultant en une détermination précise des centres de bande ainsi que des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour les isotopomères $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$. Pour la région vers 790 cm^{-1} , l'utilisation d'un modèle théorique prenant en compte les interactions de Fermi et de Coriolis qui perturbent l'état $\nu_2 = 1$ était nécessaire. Au total, 2579 niveaux d'énergie ont été reproduits avec une déviation standard à mieux que $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Pour la bande ν_3 située vers 370 cm^{-1} , sa modélisation avec un Hamiltonien de Watson classique a permis de reproduire un total de 6331 transitions avec une déviation standard de $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

À travers ces 2 analyses, des simulations ont été effectuées pour chacune de ces bandes et montrent des structures bien reproduites par les spectres synthétiques, en comparant avec les spectres enregistrés.

Nos analyses ont ainsi permis de générer des listes de positions précises pour les 2 régions, qui sont désormais disponibles pour tester une détection atmosphérique de ClNO₂ via des instruments embarqués à bord de satellites. En effet, grâce à de futurs instruments satellitaires comme FORUM et IASI-NG qui voleront en synergie et couvriront ensemble la région de 150-2760 cm⁻¹, la détection de ClNO₂ sera rendue possible par l'exploitation de la branche Q de la bande ν_2 , située dans la « fenêtre » atmosphérique de 12.6 μm (soit 793 cm⁻¹) ou de la branche Q de la bande ν_3 située vers 370 cm⁻¹.

Références du chapitre

- [1] Finlayson-Pitts BJ, Ezell MJ, Pitts Jr JN. Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N₂O₅ and ClONO₂. *Nature* 1989;337:241-4.
- [2] Behnke W, George C, Scheer V, Zetzsch C. Production and decay of ClNO₂, from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: bulk and aerosol experiments. *J Geophys Res Atmos* 1997;102:3795-804.
- [3] Thornton JA, Kercher JP, Riedel TP, Wagner NL, Cozic J, Holloway JS, et al. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature* 2010;464:271-4.
- [4] Mielke LH, Furgeson A, Osthoff HD. Observation of ClNO₂ in a mid-continental urban environment. *Environ Sci Technol* 2011;45:8889-96.
- [5] Phillips GJ, Tang MJ, Thieser J, Brickwedde B, Schuster G, Bohn B, et al. Significant concentrations of nitryl chloride observed in rural continental Europe associated with the influence of sea salt chloride and anthropogenic emissions. *Geophys Res Lett* 2012;39:L10811. doi: 10.1029/2012GL051912.
- [6] Tolbert MA, Rossi MJ, Golden DM. Antarctic ozone depletion chemistry: reactions of N₂O₅ with H₂O and HCl on ice surfaces. *Science* 1988;240:1018-21.
- [7] Leu MT. Heterogeneous reactions of N₂O₅ with H₂O and HCl on ice surfaces: implications for Antarctic ozone depletion. *Geophys Res Lett* 1988;15:851-4.

- [8] Hanson DR, Ravishankara AR. The reaction probabilities of ClONO₂ and N₂O₅ on polar stratospheric cloud materials. *J Geophys Res Atmos* 1991;96:5081-90.
- [9] Osthoff HD, Roberts JM, Ravishankara AR, Williams EJ, Lerner BM, Sommariva R, et al. High levels of nitryl chloride in the polluted subtropical marine boundary layer. *Nat Geosci* 2008;1:324-8.
- [10] Kercher JP, Riedel TP, Thornton JA. Chlorine activation by N₂O₅: simultaneous, *in situ* detection of ClONO₂ and N₂O₅ by chemical ionization mass spectrometry. *Atmos Meas Tech* 2009;2:193-204.
- [11] Illies AJ, Takacs GA. Gas phase ultra-violet photoabsorption cross-sections for nitrosyl chloride and nitryl chloride. *J Photochem* 1977;6:35-42.
- [12] Behnke W, Krüger H-U, Scheer V, Zetzsch C. Formation of atomic Cl from sea spray via photolysis of nitryl chloride: determination of the sticking coefficient of N₂O₅ on NaCl aerosol. *J Aerosol Sci* 1991;22:S609-12.
- [13] Ganske JA, Berko HN, Finlayson-Pitts BJ. Absorption cross-sections for gaseous ClONO₂ and Cl₂ at 298 K: potential organic oxidant source in the marine troposphere. *J Geophys Res Atmos* 1992;97:7651-6.
- [14] Vogt R, Crutzen PJ, Sander R. A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer. *Nature* 1996;383:327-30.
- [15] Haagen-Smit AJ. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind Eng Chem* 1952;44:1342-6.
- [16] Chameides WL. The photochemical role of tropospheric nitrogen oxides. *Geophys Res Lett* 1978;5:17-20.
- [17] Knipping EM, Dabdub D. Impact of chlorine emissions from sea-salt aerosol on coastal urban ozone. *Environ Sci Technol* 2003;37:275-84.
- [18] Tanaka PL, Allen DT, Mullins CB. An environmental chamber investigation of chlorine-enhanced ozone formation in Houston, Texas. *J Geophys Res* 2003;108:4576-86. doi:10.1029/2002JD003314.
- [19] Riedel TP, Wagner NL, Dubé WP, Middlebrook AM, Young CJ, Öztürk F, et al. Chlorine activation within urban or power plant plumes: Vertically resolved ClONO₂ and Cl₂ measurements from a tall tower in a polluted continental setting. *J Geophys Res Atmos* 2013;118:8702-15.
- [20] Riedel TP, Bertram TH, Crisp TA, Williams EJ, Lerner BM, Vlasenko A, et al. Nitryl chloride and molecular chlorine in the coastal marine boundary layer. *Environ Sci Technol* 2012;46:10463-70.

-
-
- [21] Mielke LH, Stutz J, Tsai C, Hurlock SC, Roberts JM, Veres PR, et al. Heterogeneous formation of nitryl chloride and its role as a nocturnal NO_x reservoir species during CalNex-LA 2010. *J Geophys Res Atmos* 2013;118:10638-52
- [22] Bannan TJ, Booth AM, Bacak A, Muller JBA, Leather KE, Le Breton M, et al. The first UK measurements of nitryl chloride using a chemical ionization mass spectrometer in central London in the summer of 2012, and an investigation of the role of Cl atom oxidation. *J Geophys Res Atmos* 2015;120:5638-57.
- [23] Priestley M, Le Breton M, Bannan TJ, Worrall SD, Bacak A, Smedley ARD, et al. Observations of organic and inorganic chlorinated compounds and their contribution to chlorine radical concentrations in an urban environment in northern Europe during the wintertime. *Atmos Chem Phys* 2018;18:13481-93.
- [24] Sarwar G, Simon H, Xing J, Mathur R. Importance of tropospheric ClNO_2 chemistry across the northern hemisphere. *Geophys Res Lett* 2014;41:4050-8.
- [25] Tham YJ, Yan C, Xue L, Zha Q, Wang X, Wang T. Presence of high nitryl chloride in Asian coastal environment and its impact on atmospheric photochemistry. *Chin Sci Bull* 2014;59:356-9.
- [26] Wang X, Wang T, Yan C, Tham YJ, Xue L, Xu Z, et al. Large daytime signals of N_2O_5 and NO_3 inferred at 62 amu in a TD-CIMS: chemical interference or a real atmospheric phenomenon? *Atmos Meas Tech* 2014;7:1-12.
- [27] Xue LK, Saunders SM, Wang T, Gao R, Wang XF, Zhang QZ, et al. Development of a chlorine chemistry module for the Master Chemical Mechanism. *Geosci Model Dev* 2015;8:3151-62.
- [28] Brown SS, Dubé WP, Tham YJ, Zha Q, Xue L, Poon S, et al. Nighttime chemistry at a high altitude site above Hong Kong. *J Geophys Res Atmos* 2016;121:2457-75.
- [29] Wang T, Tham YJ, Xue L, Li Q, Zha Q, Wang Z, et al. Observations of nitryl chloride and modeling its source and effect on ozone in the planetary boundary layer of southern China. *J Geophys Res Atmos* 2016;121:2476-89.
- [30] Li Q, Zhang L, Wang T, Tham YJ, Ahmadov R, Xue L, et al. Impacts of heterogeneous uptake of dinitrogen pentoxide and chlorine activation on ozone and reactive nitrogen partitioning: improvement and application of the WRF-Chem model in southern China. *Atmos Chem Phys* 2016;16:14875-90.
-
-

- [31] Tham YJ, Wang Z, Li Q, Yun H, Wang W, Wang X, et al. Significant concentrations of nitryl chloride sustained in the morning: investigations of the causes and impacts on ozone production in a polluted region of northern China. *Atmos Chem Phys* 2016;16:14959-77.
- [32] Wang Z, Wang W, Tham YJ, Li Q, Wang H, Wen L, et al. Fast heterogeneous N₂O₅ uptake and ClNO₂ production in power plant and industrial plumes observed in the nocturnal residual layer over the north China plain. *Atmos Chem Phys* 2017;17:12361-78.
- [33] Wang X, Wang H, Xue L, Wang T, Wang L, Gu R, et al. Observations of N₂O₅ and ClNO₂ at a polluted urban surface site in north China: high N₂O₅ uptake coefficients and low ClNO₂ product yields. *Atmos Environ* 2017;156:125-34.
- [34] Wang H, Lu K, Tan Z, Sun K, Li X, Hu M, et al. Model simulation of NO₃, N₂O₅ and ClNO₂ at a rural site in Beijing during CAREBeijing-2006. *Atmos Res* 2017;196:97-107.
- [35] Yun H, Wang W, Wang T, Xia M, Yu C, Wang Z, et al. Nitrate formation from heterogeneous uptake of dinitrogen pentoxide during a severe winter haze in southern China. *Atmos Chem Phys* 2018;18:17515-27.
- [36] Haskins JD, Lopez-Hilfiker FD, Lee BH, Shah V, Wolfe GM, DiGangi J, et al. Anthropogenic control over wintertime oxidation of atmospheric pollutants. *Geophys Res Lett* 2019;46:14826-35.
- [37] Wong JPS, Carslaw N, Zhao R, Zhou S, Abbatt JPD. Observations and impacts of bleach washing on indoor chlorine chemistry. *Indoor Air* 2017;27:1082-90.
- [38] Mattila JM, Lakey PSJ, Shiraiwa M, Wang C, Abbatt JPD, Arata C, et al. Multiphase chemistry controls inorganic chlorinated and nitrogenated compounds in indoor air during bleach cleaning. *Environ Sci Technol* 2020;54:1730-9.
- [39] Drago RS. Chloramine. *J Chem Educ* 1957;34:523-76.
- [40] Jafvert CT, Valentine RL. Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water. *Environ Sci Technol* 1992;26:577-86.
- [41] Odabasi M. Halogenated volatile organic compounds from the use of chlorine-bleach-containing household products. *Environ Sci Technol* 2008;42:1445-51.
- [42] Odabasi M, Elbir T, Dumanoglu Y, Sofuoglu SC. Halogenated volatile organic compounds in chlorine-bleach-containing household products and implications for their use. *Atmos Environ* 2014;92:376-83.

-
-
- [43] Crevoisier C, Clerbaux C, Guidard V, Phulpin T, Armante R, Barret B, et al. Towards IASI-New Generation (IASI-NG): impact of improved spectral resolution and radiometric noise on the retrieval of thermodynamic, chemistry and climate variables. *Atmos Meas Tech* 2014;7:4367-85.
- [44] Bernard F, Calvel B, Pasternak F, Davancens R, Buil C, Baldit E, et al. Overview of IASI-NG the new generation of infrared atmospheric sounder. *Proc. SPIE 10563, International Conference on Space Optics (ICSO) 2014, 105633H* (17 November 2017). doi: 10.1117/12.2304101.
- [45] FORUM, Far-infrared-Outgoing-Radiation Understanding and Monitoring. <https://www.forum-ee9.eu/> [accessed 19 April 2020].
- [46] Millen DJ, Sinnott KM. The microwave spectrum, structure, and dipole moment of nitril chloride. *J Chem Soc* 1958:350-5.
- [47] Clayton L, Williams Q, Weatherly TL. Nitril chloride molecular constants from microwave spectrum analysis. *J Chem Phys* 1959;30:1328-34.
- [48] Oka T, Morino Y. Inertia defect. Part III: inertia defect and planarity of four-atomic molecules. *J Mol Spectrosc* 1963;11:349-67.
- [49] Morino Y, Tanaka T. Microwave spectra of nitril chloride in the excited vibrational states. *J Mol Spectrosc* 1965;16:179-90.
- [50] Filgueira RR, Forti P, Corbelli G. Microwave spectrum and molecular force field of tetratomic C_{2v} molecules: NO_2Cl . *J Mol Spectrosc* 1975;57:97-106.
- [51] Endo K. Microwave spectrum and structure of nitril chloride. *Nippon Kagaku Kaishi* 1979;9:1129-32.
- [52] Francis SG, Harvey JN, Walker NR, Legon AC. An investigation of the molecular geometry and electronic structure of nitril chloride by a combination of rotational spectroscopy and *ab initio* calculations. *J Chem Phys* 2008;128:204305. doi: 10.1063/1.2920487.
- [53] Ogg Jr RA, Wilson MK. The stability of gaseous nitril chloride. *J Chem Phys* 1950;18:900-1.
- [54] Ryason R, Wilson MK. Vibrational spectrum and structure of nitril chloride. *J Chem Phys* 1954;22:2000-3.
- [55] Dodd RE, Rolfe JA, Woodward LA. The infra-red and Raman spectra of nitril fluoride. *Trans Faraday Soc* 1956;52:145-51.
-
-

- [56] Bernitt DL, Miller RH, Hisatsune IC. Infrared spectra of isotopic nitryl halides. *Spectrochim Acta* 1967;23A:237-48.
- [57] Durig JR, Kim YH, Guirgis GA, McDonald JK. FT-Raman and infrared spectra, r_0 structural parameters, *ab initio* calculations and vibrational assignment for nitryl chloride. *Spectrochim Acta* 1994;50A:463-72.
- [58] Hollas JM. *Modern Spectroscopy*. 4th ed. Chichester: John Wiley & Sons; 1996.
- [59] Orphal J, Morillon-Chapey M, Guelachvili G. The high-resolution infrared spectrum of nitryl chloride: rotational analysis of the ³⁵ClNO₂ ν_4 band around 6 μm . *J Mol Spectrosc* 1994;165:315-22.
- [60] Orphal J, Guelachvili G, Morillon-Chapey M. The ν_1 and $2\nu_6$ bands of ³⁵ClNO₂ (nitryl chloride) around 7.7 μm studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy. *J Mol Spectrosc* 1994;166:280-6.
- [61] Duxbury G, McPheat R. High-resolution absorption spectrum of the ν_2 band of nitryl chloride, ClNO₂, at 793 cm^{-1} . *J Mol Spectrosc* 1995;174:446-58.
- [62] Orphal J. *Spectroscopie infrarouge à haute résolution de molécules instables d'intérêt atmosphérique : ClONO₂, ClNO₂ et BrONO₂*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Orsay, 1995. 158 pp.
- [63] Orphal J, Morillon-Chapey M, Klee S, Mellau GC, Winnewisser M. The far-infrared spectrum of ClNO₂ studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy. *J Mol Spectrosc* 1998;190:101-6.
- [64] Lee TJ. *Ab initio* characterization of ClNO₂, *cis*-ClONO, and *trans*-ClONO. *J Phys Chem* 1994;98:111-5.
- [65] Flaud J-M. Private communication.
- [66] Maki AG, Lafferty WJ. Personal communication 1993.
- [67] Flaud J-M, Anantharajah A, Kwabia Tchana F, Manceron L, Orphal J, Wagner G, et al. High-resolution analysis of the 12.6 μm spectral region of the nitryl chloride ClNO₂ molecule. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2019;224:217-21.

Chapitre 5

Spectroscopie quantitative du phosgène (Cl_2CO) dans l'infrarouge moyen

Les divers travaux de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à haute résolution effectués au LISA ont permis une détermination précise des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour les 6 vibrations fondamentales du phosgène et de générer des listes de positions pour les applications atmosphériques. Toutefois, il est nécessaire d'aborder l'aspect quantitatif pour ce composé détecté dans l'atmosphère terrestre par des instruments satellitaires qui sondent dans l'IR. Afin de modéliser les spectres atmosphériques fournis par ces instruments et *in fine* quantifier la présence de Cl_2CO , il est nécessaire de fournir des données spectroscopiques de qualité, incluant les positions et intensités de raie ou sections efficaces d'absorption (lorsque l'analyse raie-par-raie n'est pas possible). C'est dans ce contexte que s'inscrit l'étude quantitative effectuée pour Cl_2CO dans l'IR moyen, dont les objectifs, la méthodologie effectuée, ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre.

5.1. Intérêt pour l'atmosphère terrestre

Contexte atmosphérique

Le phosgène (Cl_2CO) est un composé inorganique qui a suscité beaucoup d'intérêt depuis le XIX^{ème} siècle. Il a été reconnu pour la première fois par Davy, dans son travail publié en 1812, qui décrit la formation d'un gaz dans un mélange contenant du monoxyde de carbone et du chlore, exposé sous irradiation solaire [1]. Suite à sa découverte, le phosgène connaît un grand succès à partir des années 1880 grâce à ses diverses applications industrielles. Il intervient notamment dans la fabrication de teintures pour l'industrie textile ou encore dans la production d'herbicides et d'insecticides pour l'industrie pharmaceutique. Par ailleurs, il est également impliqué dans la synthèse de polymères, tels que les polyuréthanes qui sont très utilisés sous forme de mousses dans le secteur du bâtiment. Hormis ces applications, le phosgène est un gaz très toxique qui a été employé comme arme chimique

principalement lors des conflits de la Première Guerre Mondiale, après le chlore et avant le gaz moutarde (Cl₂(CH₂)₄S), et pour lequel plus de 15000 tonnes ont été produites en France [2,3]. Cependant, au vu des impacts et des effets néfastes laissés sur la santé humaine et l'environnement, Cl₂CO voit son utilisation être fortement réduite par le choix de composés moins dangereux tels que le triphosgène [4].

Outre son origine anthropique, le phosgène est un composé impliqué dans la chimie de l'atmosphère terrestre. Dans la troposphère, sa formation est due à l'oxydation, par les radicaux OH, des hydrocarbures chlorés comme le chloroforme (CHCl₃), le méthylchloroforme (CH₃CCl₃), le trichloroéthylène (C₂HCl₃) et le tétrachloroéthylène (C₂Cl₄) [5-7]. Ces derniers peuvent être transportés vers la stratosphère (processus correspondant à l'injection de gaz sources (SGI)) où ils subissent ensuite une oxydation initiée par les radicaux OH [8]. En complément de ce processus, Cl₂CO peut être produit dans la stratosphère par la photolyse du tétrachlorure de carbone (CCl₄), qui, lui, ne réagit pas dans la troposphère [9,10]. Suite à sa production, le phosgène de la troposphère, qui présente une durée de vie d'environ 70 jours [11], est éliminé rapidement par dépôt humide (en étant capté par des gouttelettes d'eau dans les nuages) et sec (en étant adsorbé sur les océans). Cependant, une faible fraction de ce phosgène (soit 0.4%) peut être transportée vers la stratosphère (correspondant au processus d'injection de gaz produits (PGI)), pouvant ensuite libérer du chlore actif qui est impliqué dans la destruction de l'ozone stratosphérique [10]. Quant au phosgène stratosphérique, il est présent avec une durée de vie de plusieurs années [11] et est éliminé en s'oxydant lentement sous rayonnement UV pour former des oxydes de chlore (ClO_x), impliqués aussi dans la destruction de l'ozone [10]. L'oxydation du phosgène est plus lente que son transport vertical puisque Cl₂CO absorbe très peu dans l'UV et ne réagit pas avec le radical OH [11]. Pour montrer son implication dans l'atmosphère, des schémas simplifiés illustrant la formation et la destruction du phosgène sont présentés sur les Figures 5.1 et 5.2.

Détections atmosphériques

Au vu de son rôle important dans la destruction de l'ozone stratosphérique, plusieurs observations atmosphériques du phosgène ont été effectuées depuis les années 1970. Les premières mesures de Cl₂CO ont été effectuées dans l'air ambiant par Singh, qui a étudié la distribution du composé à la surface terrestre [5]. Le phosgène a ensuite fait l'objet de mesures à des altitudes inférieures à 15 km avec un spectromètre embarqué à bord d'avion dans le travail de Wilson *et al.* [10]. Ces 2 observations *in situ* ont indiqué des concentrations autour de 20 à 30 pptv (partie par billion en volume) près de la surface terrestre, qui diminuent à la tropopause vers 15 à 20 pptv puis qui augmentent légèrement pour une altitude de 15 km en atteignant 20 à 25 pptv.

En complément de ces travaux, Cl_2CO a été mesuré par Toon *et al.* entre 1992 et 2000 avec des interféromètres infrarouges embarqués à bord de ballons stratosphériques, permettant de restituer des profils de concentration et de confirmer les précédentes observations [12].

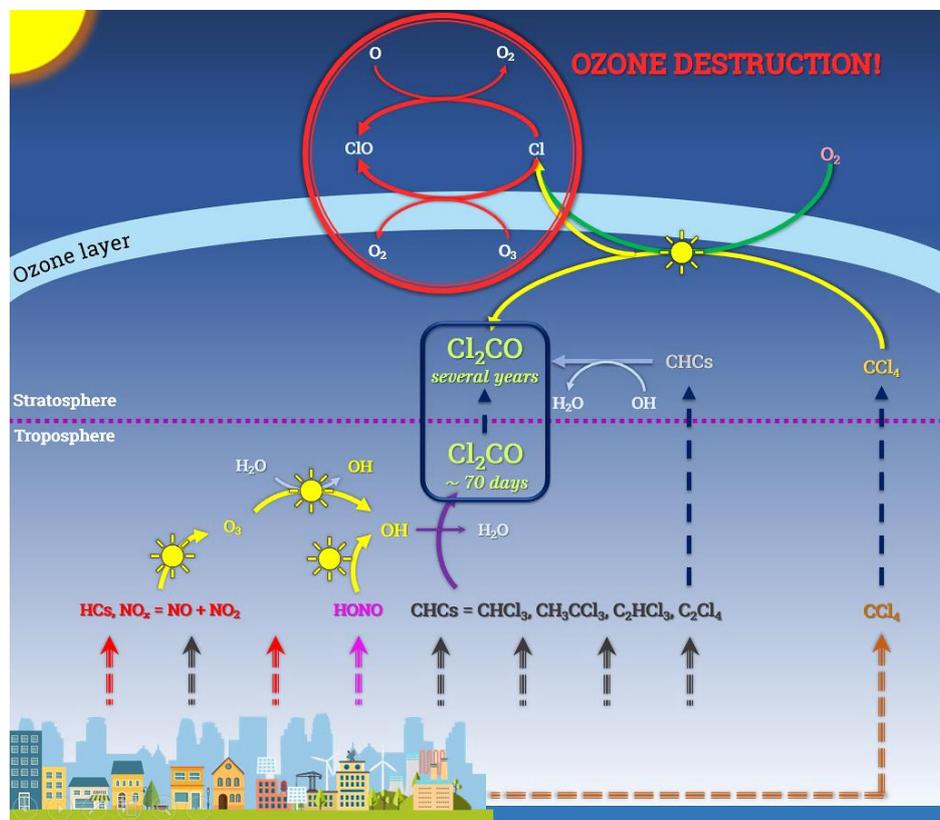


Figure 5.1 – Quelques sources favorisant la production atmosphérique de Cl_2CO .

Dans la stratosphère, une augmentation de la concentration du phosgène avec l'altitude a été constatée dans les travaux, avec un pic autour de 30 pptv à 22 km et une concentration quasiment nulle à 28 km [11,12]. Par ailleurs, le travail de Toon *et al.* a relevé un point important sur la modélisation atmosphérique du phosgène [12]. En effet, la télédétection atmosphérique de ce dernier est rendue possible par spectroscopie IR dans la région $830\text{-}860\text{ cm}^{-1}$, préférentiellement choisie en raison de la forte absorption de la bande ν_5 et de sa localisation dans la « fenêtre » atmosphérique de $11.8\text{ }\mu\text{m}$. Dans cette même région spectrale, la bande ν_4 du Fréon-11 (CCl_3F ou CFC-11, un gaz à effet de serre) absorbe fortement et coïncide ainsi avec celle de Cl_2CO . Cette interférence est visible dans la modélisation des spectres atmosphériques illustrée dans la Figure 5.3, où les résidus montrent que l'absence de prise en compte de l'absorption de Cl_2CO conduit à une surestimation de la concentration du CFC-11 [12]. En conséquence, il est important de tenir compte de l'absorption de la bande ν_5 pour une modélisation plus précise de Cl_2CO et pour corriger les erreurs dans la restitution des profils de concentration du CFC-11.

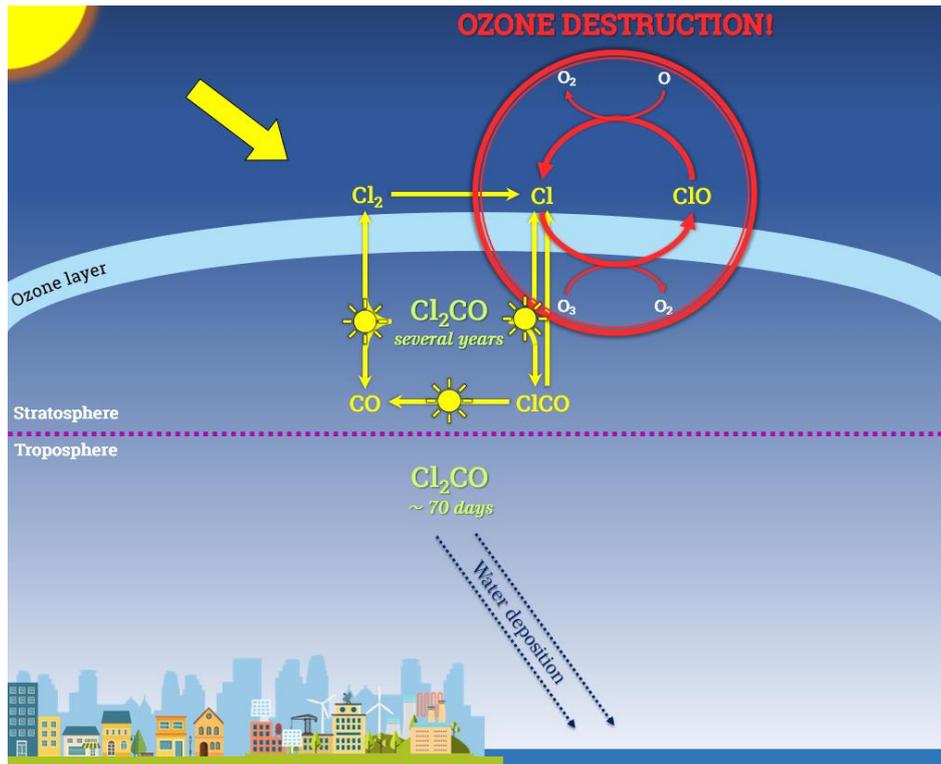


Figure 5.2 – Processus de destruction de Cl_2CO dans l’atmosphère terrestre.

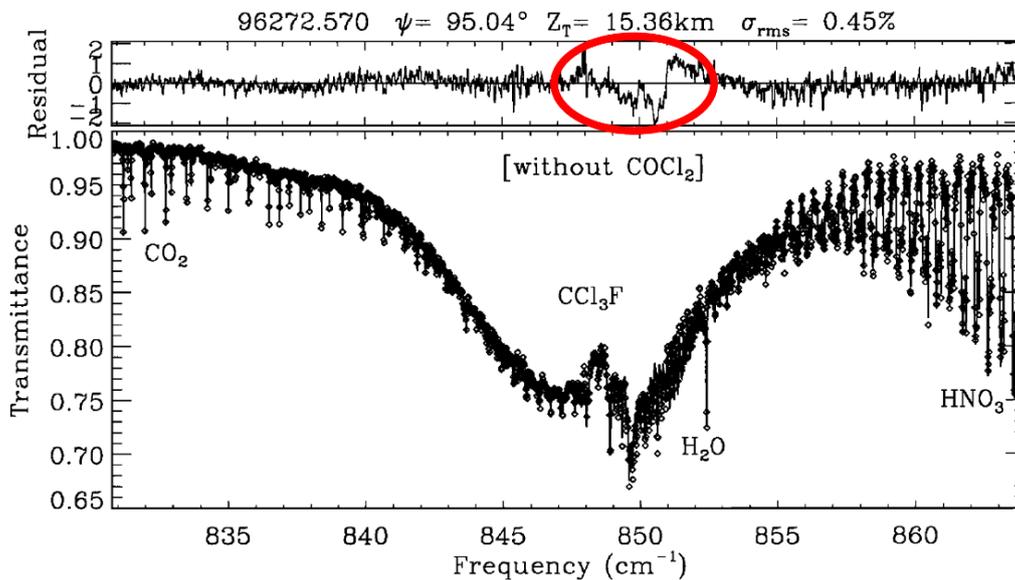


Figure 5.3 – Spectre en transmittance enregistré avec une visée au limbe par l’instrument MkIV, et modélisé sans l’absorption de la bande ν_5 de Cl_2CO [12]. La portion des résidus (différences entre spectres observé et simulé) entourée en rouge correspond à l’absorption de Cl_2CO . En tenant compte de celle-ci dans la modélisation, les structures observées dans les résidus ont été considérablement réduites et la déviation standard est passée de 0.45 à 0.29%.

Les premières observations satellitaires ont débuté avec le travail de Fu *et al.* qui ont étudié la distribution globale de Cl_2CO dans la stratosphère [13] à partir des mesures effectuées avec l'instrument ACE-FTS (*Atmospheric Chemistry Experiment - Fourier Transform Spectrometer*) embarqué à bord du satellite SCISAT-1 [14]. Ces mesures effectuées entre 2004 et 2006 jusqu'à 30 km d'altitude dans la gamme spectrale $831\text{-}864\text{ cm}^{-1}$ ont permis d'établir un profil dans lequel des concentrations de 20 à 60 pptv sont observées dans la basse stratosphère, et des valeurs de 40 à 60 pptv sont relevées au-dessus des tropiques, autour de 25 km d'altitude [13]. En utilisant des données obtenues par le même instrument satellitaire dans la période 2004-2010, les tendances en concentrations des espèces halogénées et de Cl_2CO ont été étudiées [15]. Des observations du phosgène ont été effectuées en 2008 avec l'instrument MIPAS (*Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding*) embarqué à bord du satellite ENVISAT [16]. Ces observations effectuées avec une visée au limbe entre $830\text{ et }860\text{ cm}^{-1}$ ont permis de couvrir la haute troposphère et basse stratosphère (UTLS) et de restituer le profil du phosgène en fonction de l'altitude. La variation saisonnière a montré des concentrations quasi-supérieures à 35 pptv dans les régions tropicales, contrairement aux régions polaires et aux latitudes moyennes où les concentrations ne dépassent pas 30 pptv et les distributions verticales sont moins importantes [17]. Récemment, des données obtenues dans la région UTLS par l'instrument ACE-FTS entre 2004 et 2016 ont été comparées avec les modèles de chimie de transport afin d'étudier plus en détail les tendances stratosphériques de Cl_2CO et mieux comprendre les mécanismes de production et de destruction [18]. Les paramètres de raie utilisés pour la restitution des profils de concentration de Cl_2CO sont issus de la base de données ATMOS [19] et du travail de Toon *et al.* [12]. En accord avec les modèles atmosphériques, les données de l'instrument ACE-FTS ont confirmé une diminution de l'abondance de Cl_2CO dans la stratosphère due à celle des hydrocarbures chlorés (autrement dit des gaz sources). Ces derniers contribuent pour 27% du phosgène stratosphérique en 2016 contre 20% au milieu des années 2000 [18]. Cependant, en complément de cette étude, de nouvelles données spectroscopiques précises de Cl_2CO sont nécessaires pour effectuer des comparaisons avec les mesures satellitaires existantes et, par conséquent, une meilleure modélisation.

5.2. Bandes actives en infrarouge

Cl_2CO est une molécule plane non linéaire qui fait partie de la classe des toupies asymétriques et qui est de symétrie C_{2v} pour les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ ou C_s pour l'isotopomère $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$. Elle possède quatre atomes et, par conséquent, six degrés de liberté interne ($3N - 6$). De ce fait, cette molécule compte six modes normaux de vibration. Dans le cas des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$,

il s'agit des trois modes de symétrie A_1 (ν_1 , ν_2 , ν_3), deux de symétrie B_1 (ν_5 et ν_6) et un de symétrie B_2 nommé ν_4 . Dans le cas de l'isotopomère $^{35}Cl^{37}ClCO$, les modes ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 et ν_5 sont de symétrie A' et le mode ν_6 est de symétrie A'' . Pour les trois isotopomères de Cl_2CO , tous les modes fondamentaux sont actifs en infrarouge c'est-à-dire permis par les règles de sélection dipolaire électrique exposées au chapitre 1. Dans le cas des isotopomères $^{35}Cl_2CO$ et $^{37}Cl_2CO$, si la variation du moment dipolaire se fait selon l'axe a , la bande est dite de type a . Si elle se fait selon l'axe b ou c , la bande est alors dite respectivement de type b ou c . Dans le cas de l'isotopomère $^{35}Cl^{37}ClCO$, la variation du moment dipolaire peut se faire simultanément selon l'axe a ou b et des transitions de type a et b peuvent alors intervenir au même moment dans une bande : on les appelle « bandes hybrides ». Les Tableaux 5.1 et 5.2 présentent, pour chaque vibration fondamentale de l'isotopomère concerné, le nombre d'onde du centre de bande en cm^{-1} , la symétrie, la nature de la bande et la description du mode considéré.

Tableau 5.1 - Vibrations fondamentales dans le cas de l'isotopomère $^{35}Cl_2CO$.

Mode	Nombre d'onde (cm^{-1})	Symétrie	Nature de la bande	Description du mode
ν_1	1828.202514	A_1	b	Élongation C=O
ν_2	572.526299	A_1	b	Élongation C-Cl symétrique
ν_3	301.545622	A_1	b	Pliage Cl-C-Cl
ν_4	582.089026	B_2	c	Pliage Cl-C-O hors du plan
ν_5	851.012737	B_1	a	Élongation C-Cl antisymétrique
ν_6	443.172062	B_1	a	Pliage Cl-C-O dans le plan

Tableau 5.2 - Vibrations fondamentales dans le cas de l'isotopomère $^{35}Cl^{37}ClCO$.

Mode	Nombre d'onde (cm^{-1})	Symétrie	Nature de la bande	Description du mode
ν_1	1827.246427	A'	ab	Élongation C=O
ν_2	849.995451	A'	ab	Élongation C-Cl antisymétrique
ν_3	568.951791	A'	ab	Élongation C-Cl symétrique
ν_4	440.534956	A'	ab	Pliage Cl-C-O dans le plan
ν_5	298.199198	A'	ab	Pliage Cl-C-Cl
ν_6	581.758279	A''	c	Pliage Cl-C-O hors du plan

5.3. Travaux antérieurs

5.3.1. Études qualitatives

Spectroscopie micro-onde

Avant qu'il ait fait l'objet d'observations atmosphériques, le phosgène a été le sujet de quelques travaux de spectroscopie micro-onde qui ont permis une détermination précise des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge de l'état fondamental, ainsi qu'une détermination de sa structure. La première étude a été effectuée par Robinson qui a déterminé, à partir des spectres des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ enregistrés entre 23 et 28 GHz, les constantes rotationnelles et de couplage quadrupolaire, ainsi que les paramètres de structure de la molécule, à savoir les distances internucléaires C-O et C-Cl et l'angle de valence Cl-C-Cl [20]. Les constantes de distorsion centrifuge ont, quant à elles, été déterminées et utilisées conjointement avec les fréquences des vibrations pour effectuer un calcul de champ de forces harmoniques [21]. C'est dans cette optique que Mirri *et al.* ont déterminé les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge de l'état fondamental, à partir de 34 transitions issues de leur spectre enregistré autour de 100 GHz et en incluant 10 transitions du spectre de Robinson [20]. Par la suite, les constantes rotationnelles ont été améliorées dans l'étude de Carpenter et Rimmer qui les ont déterminées à partir des spectres de rotation pure des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ et $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$, enregistrés entre 24 et 154 GHz [22]. Leur travail a permis également de déterminer les structures à l'état fondamental r_0 et moyenne r_z . En continuité de ce travail, la structure du phosgène a été étudiée de façon approfondie dans le travail de Nakata *et al.* [23] en utilisant à la fois les données obtenues par la diffraction électronique et les constantes rotationnelles de leurs prédécesseurs [22]. Cette méthode leur a permis de déterminer la structure r_z de la molécule sans tenir compte des incertitudes provenant des différences isotopiques. Afin d'étudier la géométrie de la molécule avec des niveaux de précision différents, Nakata *et al.* ont publié dans un autre article des constantes rotationnelles de l'état fondamental des 8 isotopomères du phosgène, obtenues à partir des analyses de leurs spectres de rotation pure enregistrés dans la région spectrale 26.5-40 GHz [24]. Une analyse de ces constantes rotationnelles leur a ainsi permis d'obtenir les structures de substitution r_s et celle dépendante en masse r_m . La structure à l'équilibre r_e , quant à elle, a été déterminée à partir de la combinaison des paramètres de structure r_m et des distances internucléaires r_e déterminées dans leur précédent travail [23].

En dehors de l'état fondamental, une étude de spectroscopie micro-onde a porté sur les états excités de toutes les vibrations fondamentales, excepté l'état $v_1 = 1$ en raison des difficultés dans l'attribution,

ainsi que les états $v_3 = 2$ et $v_2 = v_3 = 1$ [25]. Dans ce travail, les auteurs ont noté une interaction de Coriolis entre les états $v_2 = 1$ et $v_4 = 1$ très proches en énergie.

Spectroscopie infrarouge

Outre ces travaux, le phosgène a fait l'objet de plusieurs études dans le domaine infrarouge, dont la première, effectuée par spectroscopie à diode laser, a porté sur les bandes ν_1 et ν_5 qui sont les plus intenses et d'intérêt pour la télédétection atmosphérique du composé [26].

Des spectres IR ont été enregistrés à une résolution de 0.06 cm^{-1} où des bandes chaudes impliquant la bande ν_3 ont été observées dans les régions des 2 bandes, soient vers 1828 et 850 cm^{-1} . Ceci a permis de déterminer les constantes rotationnelles des états $v_1 = 1$ et $v_5 = 1$, mais la résolution utilisée n'était pas suffisante pour résoudre les structures rotationnelles des bandes, d'où des difficultés rencontrées lors des attributions. Leur travail a tout de même permis de déterminer les constantes rotationnelles de la molécule à l'équilibre, à partir des constantes des 6 états excités et celles de l'état fondamental de la référence [24]. Toutefois, des études détaillées à haute résolution et à basse température sont alors nécessaires pour réduire la densité des spectres et permettre une détermination très précise des constantes vibrationnelles et rotationnelles des 6 états excités.

La première étude à haute résolution a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et concerne les bandes ν_1 et ν_5 pour lesquelles des centres de bande ainsi que des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge précis ont été déterminés pour les isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ [27]. Pour y parvenir, Kwabia Tchana *et al.* ont enregistré des spectres IR des bandes ν_1 et ν_5 avec des résolutions respectives de 0.0015 et 0.00102 cm^{-1} à 169 K permettant une réduction des bandes chaudes. Dans cette étude, des centres de bande ainsi que des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge précis ont également été déterminés pour la bande $\nu_2+\nu_3$ qui absorbe dans la région de 850 cm^{-1} et perturbe la bande ν_5 par une interaction de Coriolis de type C. Ces travaux de spectroscopie IR se sont ensuite étendus, pour les deux isotopomères, vers les autres vibrations fondamentales avec, tout d'abord, la bande ν_3 [28,29] qui correspond à la vibration la plus basse en énergie parmi toutes les fondamentales et qui est impliquée dans les bandes chaudes observées dans les régions utilisées pour la télédétection. À titre d'exemple, la bande chaude $\nu_5+\nu_3-\nu_3$ vers 826 cm^{-1} dans la région de la bande ν_5 peut être citée (voir Figure 3 de la référence [26]). La même étude a été effectuée pour la bande ν_6 [30] et, similairement à la bande ν_3 , le spectre a été enregistré à 197 K avec une résolution de 0.00102 cm^{-1} . Un autre travail [31] a permis de déterminer précisément les centres de bande et les constantes spectro-

piques des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ pour les bandes ν_2 et ν_4 perturbées entre elles par une interaction de Coriolis de type A. Leurs spectres ont été enregistrés à 180 K à la même résolution que les bandes ν_3 et ν_6 , permettant de faciliter les attributions. En complément de ces études, la bande ν_5 de l'isotopomère $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$ a fait l'objet d'un travail approfondi, malgré son absorption qui est 10 fois plus faible par rapport à celle de la bande ν_5 de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ [32]. À partir du spectre de la référence [27] enregistré vers 850 cm^{-1} , une analyse rotationnelle de la bande a été effectuée avec un Hamiltonien de Watson de type A et a permis d'attribuer des raies jusqu'à des valeurs maximales de J et K_a valant 51 et 37 respectivement, résultant à une détermination précise des centres de bandes ainsi que des constantes spectroscopiques pour l'isotopomère le moins abondant.

5.3.2. Aspect quantitatif

Tous ces travaux antérieurs ont permis de générer des listes de positions pour les régions des 6 fondamentales des isotopomères $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$, dont certaines comme celle de la bande ν_5 ont été utilisées par les instruments satellitaires pour la modélisation des spectres atmosphériques du phosgène [17]. Néanmoins, un travail reste à effectuer en ce qui concerne la quantification de ce composé dans l'atmosphère terrestre. Ceci n'est pas évident à premier abord puisque les spectres du phosgène sont très denses en raison de la présence de fortes bandes chaudes et des bandes de combinaison qui impliquent les vibrations fondamentales ν_2 , ν_3 , ν_4 et ν_6 de la molécule. En utilisant l'approximation de l'oscillateur harmonique (formule (1.125) du chapitre 1) et les nombres d'onde du Tableau 5.1, nous avons représenté la population des niveaux fondamental et vibrationnels en fonction de la température, indiquée sur la Figure 5.4.

Comme observé sur cette figure, seulement 58% des molécules sont à l'état fondamental et 14% sont à l'état $\nu_3 = 1$ à 300 K, tandis que 82% des molécules occupent l'état fondamental et 9% l'état $\nu_3 = 1$ à 199 K. Effectuer une analyse raie-par-raie sur des spectres très denses est alors extrêmement difficile, même pour des faibles pressions de la molécule avec une résolution limite Doppler. De ce fait, une approche plus réaliste pour la spectroscopie quantitative qui consiste à mesurer des intensités de bande et/ou des sections efficaces dans les conditions atmosphériques, a été adoptée pour le phosgène. À notre connaissance, il existe 3 études dans lesquelles des intensités de bande de Cl_2CO à température ambiante ont été déterminées [33-35]. Pour les bandes ν_1 et ν_5 utilisées pour la télédétection, des écarts de 40 à 60% ont été constatés entre les mesures des références [33] et [34] respectivement. De nouvelles mesures d'intensités de bande sont alors nécessaires pour clarifier les résultats des travaux antérieurs,

ce qui constitue le premier objectif de notre travail. Par ailleurs, les bandes chaudes jouent un rôle important dans la modélisation des spectres atmosphériques, et donc dans la restitution du profil de concentration de Cl_2CO , puisque leur contribution n'est pas négligeable à température ambiante, ni à la température de la haute atmosphère (au vu des populations dans l'état fondamental et l'état $\nu_3 = 1$). En effet, Toon *et al.* ont montré des erreurs systématiques de plus de 20% sur les concentrations de Cl_2CO , dans le cas où la contribution des bandes chaudes est prise en compte [12]. Pour une meilleure compréhension de leur contribution, il est donc indispensable de mesurer des intensités de bande dans les conditions de température de l'atmosphère, ce qui constitue le deuxième objectif de notre travail.

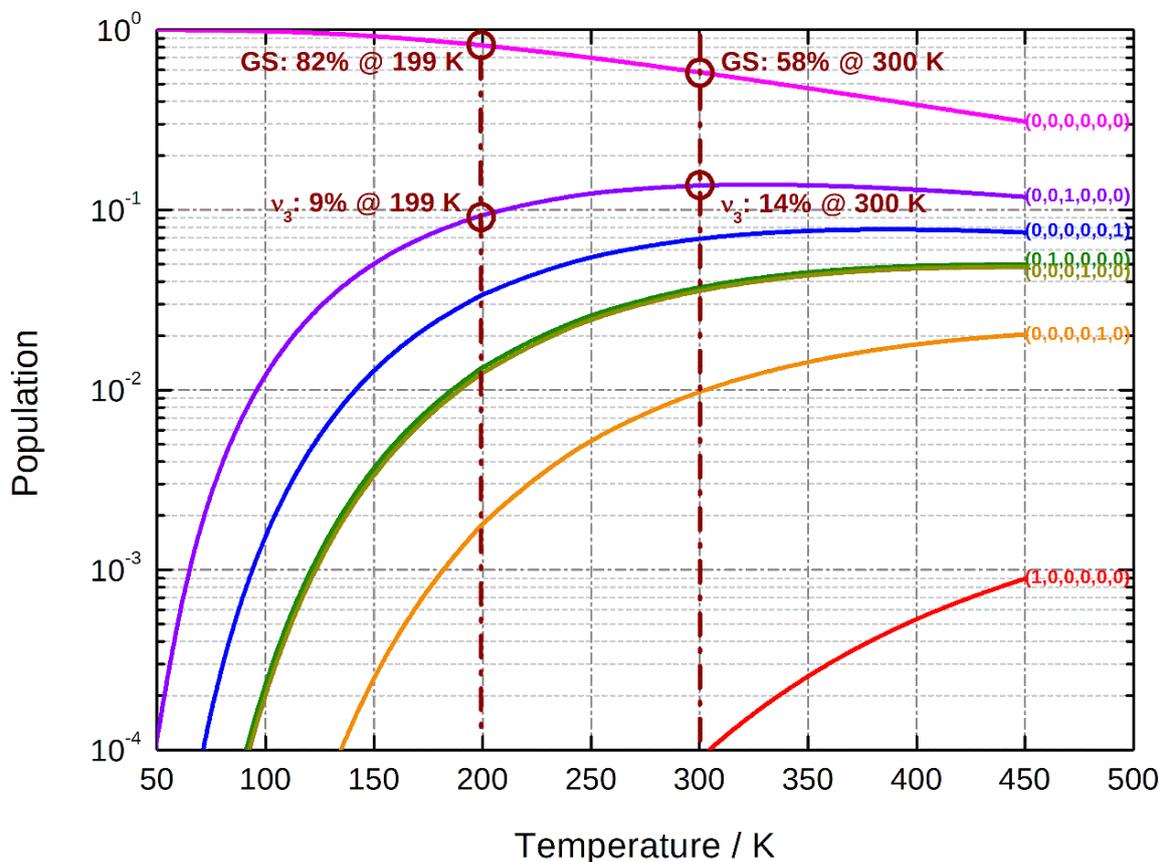
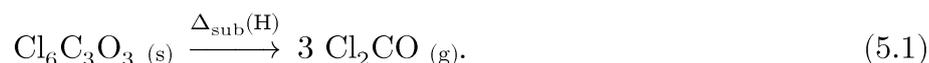


Figure 5.4 – Population des niveaux fondamental et vibrationnels en fonction de la température de $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$. À 300 K, l'état fondamental n'est peuplé qu'à 58%, soit près de 40% de la population qui est distribué dans les états vibrationnels excités, d'où l'importance des bandes chaudes dans les spectres en particulier dans la région de la ν_3 vers 850 cm^{-1} .

5.4. Démarche expérimentale

5.4.1. Production chimique de Cl_2CO

Pour produire des échantillons de phosgène, du triphosgène ($\text{Cl}_6\text{C}_3\text{O}_3$) solide, fourni par Sigma-Aldrich, a été chauffé selon la réaction de sublimation suivante [36] :



La production de Cl_2CO à l'état gazeux commence à 80°C (température en dessous de laquelle le gaz ne peut pas être produit) et est optimale à 110°C (cf. Figure 5.5). Le phosgène a ensuite été purifié à -130°C afin d'éliminer par pompage les impuretés non condensables telles que CO , CO_2 ou encore CCl_4 . Étant très volatil, Cl_2CO a été conservé à froid dans un récipient en verre, avant utilisation.

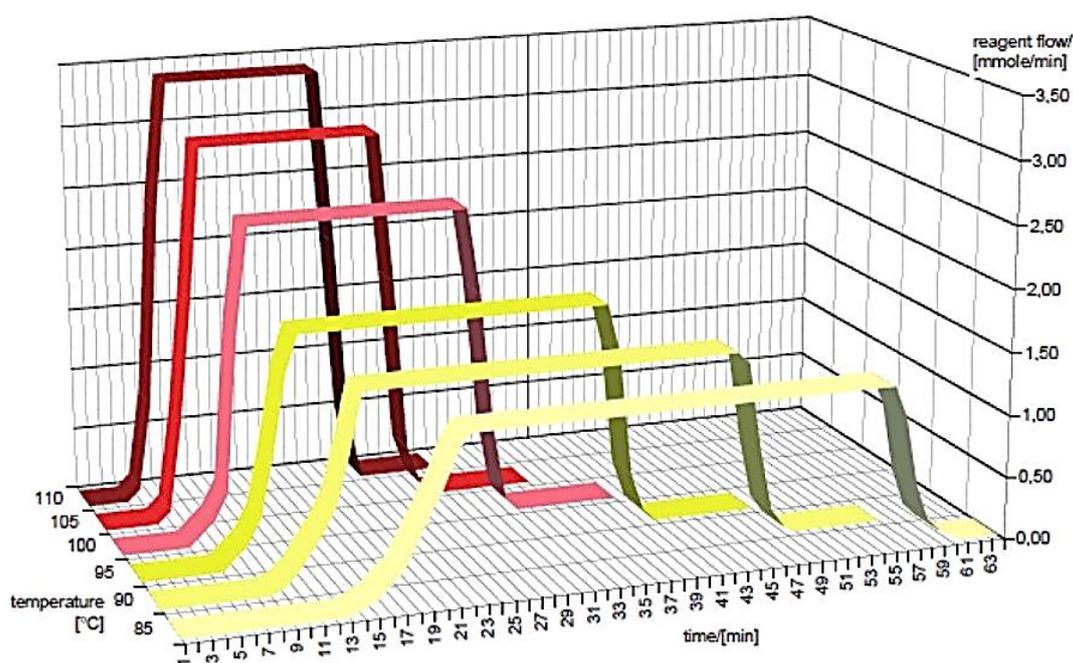


Figure 5.5 – Évolution de la réaction de sublimation suivant le temps et le débit de production de Cl_2CO pour 6 températures de chauffage [36].

5.4.2. Enregistrement des spectres IR

Des spectres de Cl₂CO ont été enregistrés dans la région de l'IR moyen (525-2400 cm⁻¹) avec une résolution non apodisée de 0.1 cm⁻¹, en utilisant le spectromètre à transformée de Fourier à haute résolution Bruker IFS125HR du LISA. Pour cela, une source globalar, une séparatrice en KBr/Ge et un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide ont été utilisés. Pour les études quantitatives à basse température (300, 250 et 199 K), l'interféromètre IRTF était couplé à une cellule cryogénique simple passage permettant de travailler avec un parcours optique de 5.10 (± 0.01) cm, dont une description plus détaillée est donnée dans le chapitre 3. L'utilisation de cet ensemble instrumental a permis d'observer les bandes de Cl₂CO dans l'infrarouge moyen.

Pour les mesures, des échantillons ont été préparés selon un rapport de mélange Cl₂CO / N₂ de 1.7%, puis stabilisés pendant 2 heures afin d'obtenir un mélange dilué et homogène. Pour le remplissage de la cellule, une pression correspondant à celle de Cl₂CO souhaitée a été extraite des mélanges préparés, puis diluée avec près de 500 hPa de N₂ pour éviter la saturation des bandes. Le Tableau 5.3 récapitule les pressions utilisées pour les 6 échantillons à 300 (± 1) K, 9 échantillons à 250 (± 1) K et 6 échantillons à 199 (± 1) K. Ces pressions ont été mesurées grâce à des jauges capacitives MKS Baratron (gammes de 10 et 1100 hPa) présentant une précision de lecture de 0.12% (selon les spécifications techniques du fabricant). En tenant compte des incertitudes liées aux petites variations de la pression durant l'enregistrement des spectres (soient ~ 0.8%), l'incertitude absolue sur la pression de Cl₂CO a donc été estimée à 1%. Lors du traitement de données, les spectres de l'échantillon ont été divisés par des spectres de référence (enregistrés également à 0.1 cm⁻¹) pour un meilleur rapport signal-sur-bruit.

Sur la Figure 5.6 montrant un aperçu du spectre S1 de Cl₂CO élargi par N₂ à 300 K, enregistré avec les conditions expérimentales indiquées, les bandes de Cl₂CO observées sont attribuées aux vibrations ν_2/ν_4 à 577.31 cm⁻¹, ν_5 à 851.01 cm⁻¹, $\nu_2+\nu_6$ à 1014.78 cm⁻¹, $\nu_2+\nu_5$ à 1414.92 cm⁻¹, $2\nu_5$ à 1681.38 cm⁻¹, et ν_1 à 1828.20 cm⁻¹. Par ailleurs, une faible absorption est notée dans ce spectre vers 2350 cm⁻¹ correspondant à la bande ν_3 de CO₂, montrant ainsi que la pression totale P_t inclut la pression de CO₂ en plus de celles de Cl₂CO et de N₂.

Tableau 5.3 – Conditions expérimentales utilisées pour les spectres de Cl₂CO élargis par N₂ à différentes températures. P_t correspond à la pression totale incluant la pression de l'impureté CO₂.

Spectre	T (K)	P _t (hPa)	P _{N₂} (hPa)	P _{CO₂} (hPa)	P _{Cl₂CO} (hPa)
S1	300	508.3	501.1	0.080	7.084 (71)
S2	300	511.6	505.7	0.041	5.861 (59)
S3	300	506.3	501.8	0.022	4.431 (44)
S4	300	511.6	509.1	0.014	2.439 (24)
S5	300	506.6	504.7	0.012	1.894 (19)
S6	300	505.3	501.9	0.012	3.437 (34)
S7	250	507.0	498.4	0.001	8.618 (86)
S8	250	508.3	501.3	0.006	6.996 (70)
S9	250	518.0	512.1	0.002	5.948 (59)
S10	250	504.6	499.7	0.001	4.929 (49)
S11	250	538.3	534.2	0.000	4.085 (41)
S12	250	508.6	505.2	0.001	3.389 (34)
S13	250	517.2	514.4	0.000	2.810 (28)
S14	250	509.5	507.5	0.000	2.040 (20)
S15	250	518.9	517.9	0.000	1.015 (10)
S16	199	506.8	503.4	0.000	3.430 (34)
S17	199	526.6	523.9	0.002	2.734 (27)
S18	199	503.5	501.5	0.000	2.051 (21)
S19	199	510.1	508.6	0.003	1.510 (15)
S20	199	510.5	509.5	0.000	0.998 (10)
S21	199	575.4	573.1	0.005	2.301 (23)

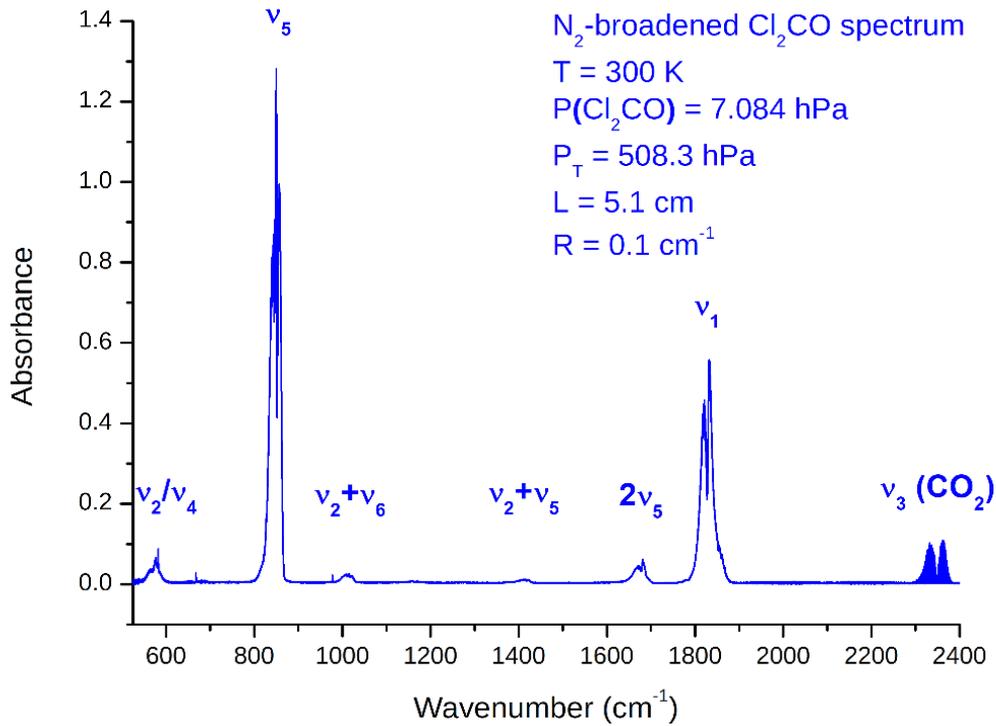


Figure 5.6 – Spectre d'absorption S1 de Cl_2CO élargi par N_2 , entre 525 et 2400 cm^{-1} . Les bandes ν_1 et ν_5 sont intenses et bien visibles.

De ce fait, il est nécessaire de déterminer la pression partielle réelle de CO_2 afin d'évaluer sa contribution. À partir de l'intensité de la bande ν_3 de CO_2 , valant $9.07 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ [37], la pression partielle de CO_2 a été déterminée à partir des expressions suivantes :

$$2.3 \times \int \log_{10} \frac{I_0}{I} d\nu = A \times C \times l, \quad (5.2)$$

$$C = \frac{P_P}{P_{\text{atm}}} \times \frac{1}{22400} \times \frac{T_0}{T}. \quad (5.3)$$

L'expression (5.2) est la relation de Beer-Lambert où la partie de gauche correspond à l'aire intégrée sous la bande exprimée en cm^{-1} et la partie de droite comporte l'intensité de la bande A en $cm^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$, la concentration C en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, et la longueur l de la cellule en cm . L'expression (5.3) permet de déterminer la pression partielle de CO_2 . T est la température de mesure en K , $P_{\text{atm}} = 1013.25 \text{ hPa}$ et $T_0 = 273.15 \text{ K}$ données dans les conditions normales de température et de pression (CNTP). La pression partielle de CO_2 a ensuite permis de déterminer la pression partielle réelle de Cl_2CO pour chaque spectre, indiquée dans le Tableau 5.3.

5.5. Intensités de bande de Cl_2CO pour les applications atmosphériques

5.5.1. Détermination des intensités de bande et analyse des incertitudes

Détermination des intensités de bande

Pour toutes les bandes observées dans la Figure 5.6, les absorbances intégrées A_{int} ont été déterminées pour chaque bande suite à leur intégration. Ces absorbances et leurs incertitudes à 2σ sont représentées en fonction de la pression partielle du phosgène dans la Figure 5.7, d'une part pour les bandes fortes ν_5 et ν_1 et d'autre part pour les autres bandes. De nettes dépendances linéaires sont ainsi observées pour toutes les bandes avec des coefficients de corrélation supérieurs à ~ 0.99 .

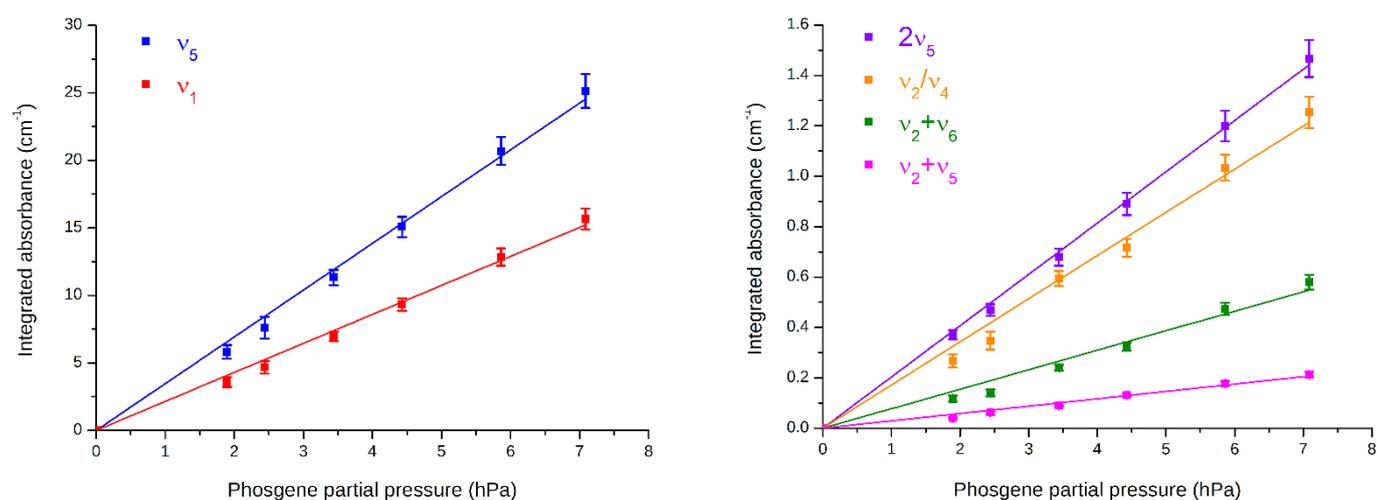


Figure 5.7 – Dépendances linéaires de l'absorbance intégrée A_{int} mesurée à 300 K avec la pression partielle de Cl_2CO à gauche pour les bandes d'intérêt pour la télédétection et à droite pour les autres bandes. Les barres d'erreur représentent 2σ en incertitude.

La pente A en $\text{cm}^{-1}/\text{hPa}$ obtenue pour chaque bande à partir de ces ajustements linéaires est ensuite utilisée pour déterminer l'intensité intégrée A de la bande en $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ à partir de l'expression suivante :

$$A \text{ (cm}^{-1}/\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}) = \frac{2.3 \times A \text{ (cm}^{-1}/\text{hPa)} \times P_{\text{atm}} \times T}{N \times l \times T_0}. \quad (5.4)$$

Dans l'expression (5.4), $N = 2.68676 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ est le nombre de Loschmidt dans les CNTP, T est la température de mesure en K, l est la longueur de la cellule, et A correspond à l'intensité intégrée en $\text{cm}^{-1}/\text{hPa}$ mesurée en absorbance décadique et normalisée à la pression partielle. Les intensités intégrées des bandes observées avec les incertitudes correspondantes ainsi que les régions spectrales utilisées pour l'intégration sont regroupées dans le Tableau 5.4 pour les 3 températures de mesure.

Tableau 5.4 – Intensités intégrées des bandes observées ($\times 10^{-18} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$) de Cl_2CO à température ambiante et à basses températures. Les intensités de bande à température ambiante publiées dans les travaux antérieurs sont données à titre de comparaison.

Bande	Région (cm^{-1})	Ce travail			Hopper <i>et al.</i> [33]	Lovell and Jones [34]	PNNL [35]
		199 K	250 K	300 K	300 K	296 K	
ν_2/ν_4	530 - 625	2.96 ± 0.11	3.21 ± 0.11	3.20 ± 0.13	3.22 ± 0.65	1.84 ± 0.28	3.65 ± 0.22
ν_5	760 - 920	58.32 ± 2.08	63.66 ± 2.23	64.68 ± 2.39	62.48 ± 1.09	42.92 ± 4.29	70.44 ± 4.17
$\nu_2+\nu_6$	940 - 1100	1.11 ± 0.04	1.31 ± 0.05	1.45 ± 0.07	–	–	1.66 ± 0.10
$\nu_2+\nu_5$	1300 - 1480	0.38 ± 0.02	0.51 ± 0.02	0.55 ± 0.02	–	–	0.64 ± 0.04
$2\nu_5$	1540 - 1740	3.37 ± 0.13	3.73 ± 0.14	3.80 ± 0.13	–	–	4.16 ± 0.25
ν_1	1740 - 1910	36.16 ± 1.30	40.14 ± 1.43	40.12 ± 1.51	40.70 ± 0.54	31.93 ± 3.19	43.45 ± 2.57

Analyse des incertitudes

Pour les 3 températures de mesure, les écarts-types des ajustements sont généralement inférieurs à 3.5% (voir Figure 5.8 pour 300 K). Outre ceux-ci, il est toutefois nécessaire de prendre en compte les incertitudes de tous les paramètres physiques et les contributions d'éventuelles erreurs systématiques [35,38] afin d'estimer la précision des intensités intégrées des bandes. Ces sources d'erreur et leurs incertitudes associées, exprimées par rapport aux intensités intégrées des bandes observées dans notre travail, sont présentées dans la Figure 5.8 et leurs analyses à température ambiante comme aux 2 basses températures montrent que les principales sources d'erreur sont dues aux erreurs systématiques

et aux écarts-types des ajustements. Par ailleurs, les principales contributions aux erreurs systématiques proviennent de la position des niveaux photométriques de transmission à 100% et d'absorbance à 0%, ainsi que des non-linéarités de l'électronique et du détecteur [35,38]. Une étude réaliste des erreurs photométriques systématiques n'étant pas facile et dépendant fort probablement de la configuration utilisée, notre analyse repose sur les arguments développés dans la référence [35] pour des instruments comparables aux nôtres. Les détecteurs MCT sont en général utilisés pour leur haute sensibilité (dans la gamme $500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) malgré leurs non-linéarités. En effet, des déviations allant jusqu'à 2.3% sur les intensités de bande ont été constatées en utilisant un détecteur MCT, comparées aux déviations observées en utilisant des détecteurs plus linéaires comme les détecteurs InSb ou DTGS (Sulfate de TriGlycine Deutérée). De ce fait, une valeur conservatrice de 3% a été retenue pour la contribution des erreurs systématiques.

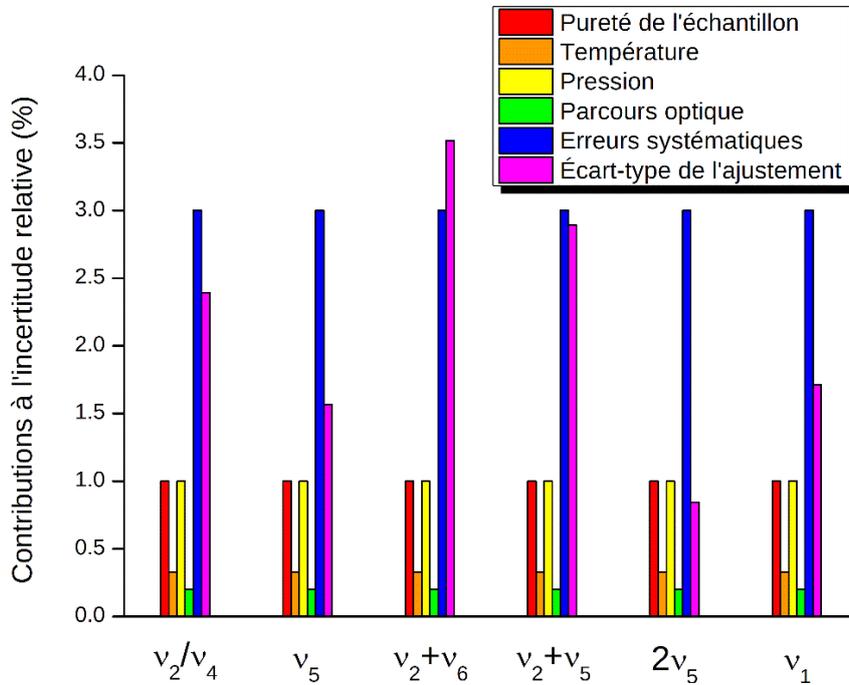


Figure 5.8 – Contributions des différentes sources d'incertitude relative sur les intensités intégrées des bandes d'absorption de Cl_2CO   300 K.

La précision des intensités intégrées des bandes a été déterminée à partir des incertitudes sur les différents paramètres impliqués, à savoir ε_{si} (pureté de l'échantillon), ε_t (température), ε_p (pression), ε_{pl} (parcours optique), ε_{fit} ( cart-type de l'ajustement), ε_{sys} (erreurs systématiques), en supposant qu'elles ne soient pas corrélées :

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_{si}^2 + \varepsilon_t^2 + \varepsilon_p^2 + \varepsilon_{pl}^2 + \varepsilon_{fit}^2 + \varepsilon_{sys}^2} \quad (5.5)$$

En utilisant l'équation (5.5) et les incertitudes relatives expérimentales mentionnées ci-dessus, l'incertitude globale (précision ε) estimée pour chacune des intensités intégrées des bandes a été déterminée et elles varient entre 3.4 et 6.2%. Cependant, en moyenne, la précision estimée sur l'intensité intégrée vaut 4% pour les 3 températures de mesure.

5.5.2. Comparaisons avec les intensités de bande à température ambiante

En complément de nos valeurs, les intensités intégrées mesurées dans les travaux antérieurs à 300 K [33-35] sont données dans le Tableau 5.4 à titre de comparaison. Par ailleurs, une représentation visuelle de cette comparaison est présentée dans la Figure 5.9. D'une part, en comparant avec les données du PNNL [35], nos résultats présentent un bon accord (à mieux que 9%) et couvrent les incertitudes de mesure, comme le montre la Figure 5.9. Cependant, ce n'est pas le cas pour les bandes faibles ν_2/ν_4 , $\nu_2+\nu_5$ et $\nu_2+\nu_6$ où les intensités du PNNL sont élevées de 14.1, 16.4 et 14.5%, respectivement pour chaque bande. D'autre part, comme l'indiquent le Tableau 5.4 et la Figure 5.9, un excellent accord (à mieux que 4%) est observé entre nos données et celles de Hopper *et al.* [33]. En revanche, les mesures de Lovell et Jones [34] présentent un désaccord (écarts relatifs de 20 à 43%) par rapport à nos valeurs, ainsi qu'à celles des 2 autres travaux [33,35]. Les comparaisons montrent que 3 mesures d'intensités sont concordantes et que les résultats de Lovell et Jones [34] peuvent être écartés.

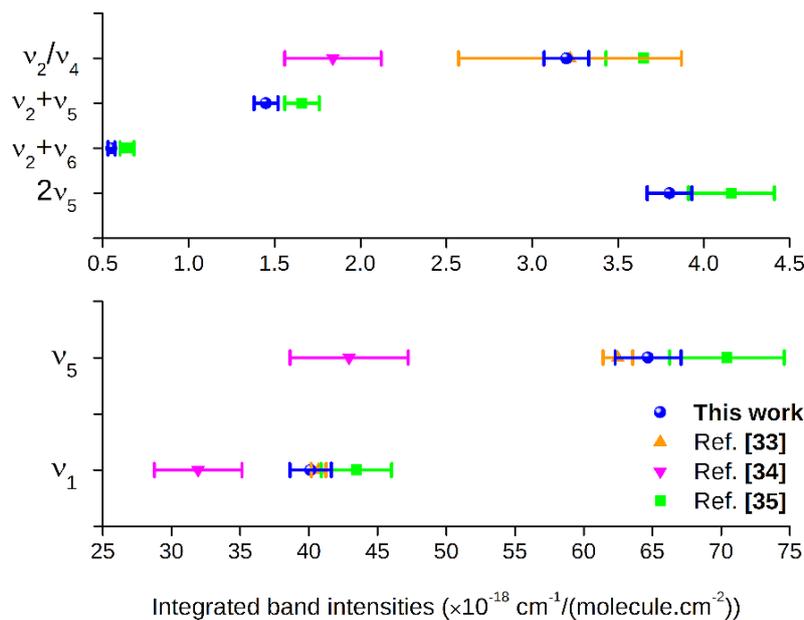


Figure 5.9 – Comparaison des intensités intégrées des bandes mesurées avec celles des travaux antérieurs à 300 K.

5.5.3. Influence de la température sur les absorptions et les intensités de bande

Pour toutes les bandes observées dans les spectres, les effets de la température sur les sections efficaces (ou intensités de bande) mesurées sont visibles dans les Figures 5.10 et 5.11. Il est noté que lorsque la température diminue, les bandes d'absorption s'accroissent et deviennent plus intenses, entraînant ainsi une réduction de la largeur de la bande. Ce phénomène est clairement visible dans la région spectrale de la bande ν_5 la plus forte (cf. Figure 5.6), et s'explique par les variations des populations vibrationnelles et rotationnelles en fonction de la température. En effet, les bandes chaudes persistent dans les spectres IR à température ambiante et même à 199 K puisqu'à cette température, leurs contributions sont non négligeables et s'élèvent à 18% (contre 42% à 300 K).

L'étude de la dépendance en température des intensités intégrées des bandes montre dans la Figure 5.12 que le passage de la température de 300 à 199 K entraîne des variations non négligeables des intensités entre 7.5 et 31% (la maximale étant atteinte pour la bande faible $\nu_2+\nu_5$). Même si ces variations sont supérieures à nos incertitudes de mesure, il est difficile d'évaluer l'existence ou non d'une dépendance en température des intensités intégrées. En effet, seules des variations inférieures à 10% sont observées pour les bandes ν_2/ν_4 , ν_5 et ν_1 . De telles variations ont été constatées dans la littérature pour des molécules lourdes comme N₂O₅ où des écarts de 6 à 10% ont été relevés entre les intensités intégrées mesurées lorsque la température varie entre 233 et 296 K [39]. C'est le cas également pour ClONO₂ où des variations entre 6 et 31% ont été observées entre les intensités intégrées mesurées lorsque la température varie de 213 à 296 K, et une différence maximale de 31% a été relevée pour une bande faible, similairement à notre étude [40]. La détermination précise des intensités intégrées des bandes pour les composés organiques volatils réactifs ou adsorbants à des températures variables pose généralement des défis expérimentaux spécifiques et nos résultats nécessitent de mentionner quelques remarques.

D'une part, compte tenu de la gamme de pression nécessaire, si le gaz actif est introduit seul dans la cellule, il apparaît une variation de la pression engendrée par les effets thermomoléculaires, faussant ainsi la lecture de la pression du gaz, en particulier pour des pressions relativement basses (soient quelques hPa). Si, au contraire et c'est la méthodologie adoptée pour nos expériences, le gaz actif est mélangé au préalable avec un gaz tampon inerte (ici N₂), l'erreur sur la pression totale du gaz sera relativement faible puisque la pression totale est élevée (soit située dans la gamme de quelques centaines de hPa).

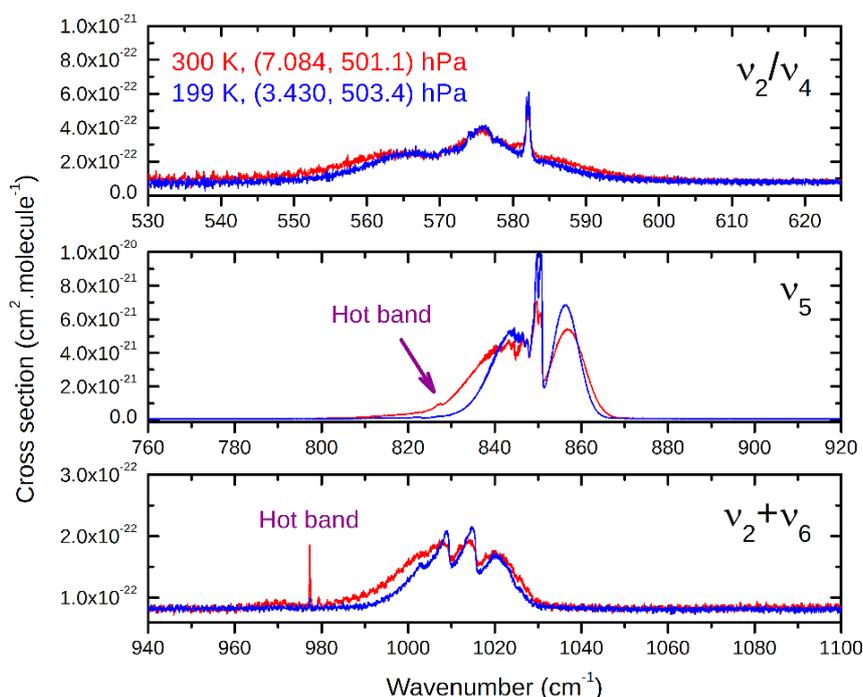


Figure 5.10 – Sections efficaces d’absorption du phosgène dans les régions spectrales des bandes ν_2/ν_4 , ν_5 et $\nu_2+\nu_6$ à 300 et 199 K. Les spectres sont enregistrés avec des mélanges contenant les pressions indiquées de phosgène et d’azote (P_{Cl_2CO} , P_{N_2}) à une résolution de 0.1 cm^{-1} .

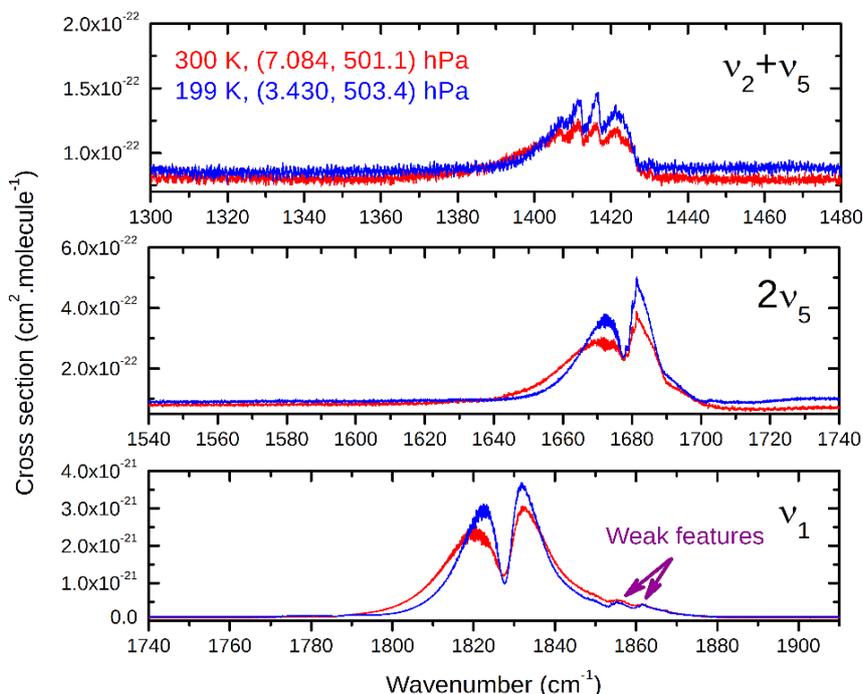


Figure 5.11 – Sections efficaces d’absorption du phosgène dans les régions spectrales des bandes $\nu_2+\nu_5$, $2\nu_5$ et ν_1 à 300 et 199 K. Les spectres sont enregistrés avec des mélanges contenant les pressions indiquées de phosgène et d’azote (P_{Cl_2CO} , P_{N_2}) à une résolution de 0.1 cm^{-1} .

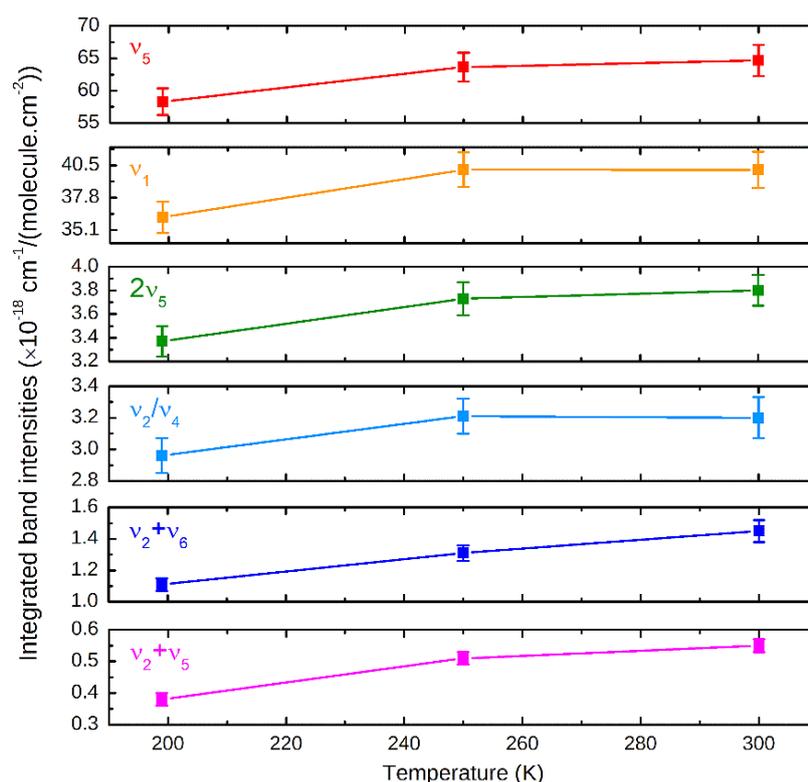


Figure 5.12 – Dépendance en température des intensités intégrées mesurées dans les 6 régions spectrales des bandes de Cl_2CO .

Cependant, la pression partielle du gaz absorbant ne peut plus être mesurée directement. Cela peut alors engendrer une difficulté si la molécule s'adsorbe sur les parois de la cellule, ceci étant un effet dépendant de la nature de la paroi de la cellule et probablement, dans une certaine mesure, de la température. Par ailleurs, cet effet affecte probablement nos mesures, notamment les deux premières faibles pressions partielles de Cl_2CO (1.894 et 2.439 hPa à 300 K) mais, au-delà de ces valeurs, les données présentent une dépendance linéaire uniforme (cf. Figure 5.7). Pour illustrer cette difficulté, toutes les données ont été conservées mais seules les données obtenues à pression plus élevée ont été utilisées pour la détermination des intensités intégrées des bandes.

D'autre part, les intensités intégrées des bandes fondamentales ne devraient, en théorie, pas présenter de telles dépendances puisqu'il est attendu que les vibrations fondamentales ν_i et leurs bandes chaudes associées ($2\nu_i - \nu_i$ et ainsi de suite) aient le même moment de transition (en négligeant l'effet d'anharmonicité). En pratique, cela ne semble pas toujours être le cas car d'autres transitions peuvent apparaître occasionnellement à proximité des transitions fondamentales et avoir des dépendances en température différentes de celles des vibrations fondamentales. Il peut s'agir de bandes de différence du type $(\nu_i + \nu_j) - \nu_k$. Par exemple, si les faibles absorptions observées vers 1860 cm^{-1} dans la région

de la bande ν_1 (cf. **Figure 5.11**) ne sont manifestement pas une bande froide (par exemple $\nu_5+\nu_2-\nu_6$), d'autres petites absorptions présentent de nettes dépendances en température, bien que différentes. L'absorption vers 977 cm^{-1} observée dans la région de la bande $\nu_2+\nu_6$ (cf. **Figure 5.10**) correspond probablement à la bande de différence $\nu_1-\nu_5$ et sa diminution linéaire avec la température est cohérente avec la diminution de la population calculée pour l'état $\nu_5 = 1$ (1 à 0.2% lorsque la température évolue de 300 à 199 K, en passant à 0.5% pour 250 K (cf. **Figure 5.4**)). La très faible absorption observée vers 827 cm^{-1} , dans la région de la bande ν_5 , correspond probablement à la bande chaude $\nu_1-(\nu_2+\nu_6)$ puisque sa diminution observée dans la **Figure 5.10** est cohérente avec celle attendue de la population de l'état vibrationnel $\nu_2 = \nu_6 = 1$ (variation de 0.45 à 0.05% lorsque la température évolue de 300 à 199 K). Cet effet a été observé pour les intensités de bande de l'acétone aux températures de 233, 260 et 293 K [41]. Dans un autre travail concernant l'acétone, pour atténuer cet effet, toutes les intensités intégrées des bandes ont été renormalisées sur celles déduites des spectres du PNNL enregistrés à température ambiante [42]. Nous avons choisi d'éviter cette approche afin de proposer une nouvelle mesure indépendante. Toutefois, il est clair qu'une détermination meilleure et plus précise des intensités devrait découler d'une analyse raie-par-raie, effectuée sur des spectres à haute résolution enregistrés à des températures variables et suffisamment basses pour éliminer les bandes chaudes, et préférentiellement pour des molécules monoisotopiques. Cela dépasse néanmoins le cadre de notre étude.

Pour résumer, l'intensité intégrée d'une bande devrait en principe être indépendante de la température. Cependant, les faibles absorptions qui se chevauchent et proviennent des bandes voisines, telles que les bandes de combinaison, de différence et les bandes chaudes, peuvent causer de petites variations des intensités intégrées en fonction de la température. Il serait important de vérifier cette hypothèse en enregistrant des spectres de Cl₂CO pur à haute résolution dans la gamme de températures utilisée pour nos mesures. Chaque région spectrale présente une dépendance spécifique en température qui ne peut pas être interprétée sans attribution préalable de toutes les faibles absorptions non résolues.

5.6. Conclusions

En complément des listes des positions de raies disponibles pour les six vibrations du phosgène, la spectroscopie quantitative a été traitée pour cette molécule détectée par des instruments satellitaires qui ont fourni des spectres atmosphériques de qualité. Pour leur modélisation, il est indispensable de fournir des données spectroscopiques incluant les intensités de raie ou les sections efficaces d'absorption.

L'approche utilisée pour les études quantitatives de Cl_2CO consiste à déterminer des intensités de bande en soutien à la télédétection satellitaire. À ce propos, des écarts de 40 à 60% ont été relevés entre les intensités de bande mesurées à température ambiante et publiées dans les travaux antérieurs. Par ailleurs, il faut noter que les spectres IR de Cl_2CO comportent, en plus des fondamentales, des absorptions dues aux bandes de combinaison et aux bandes chaudes, ces dernières présentant une contribution non négligeable à température ambiante. Ces problématiques nous ont amené à mesurer des intensités de bande en fonction de la température, d'une part pour clarifier les résultats des travaux antérieurs et d'autre part, pour comprendre la contribution des bandes chaudes.

Pour y parvenir, des spectres IR de Cl_2CO élargis par N_2 ont été enregistrés à basse résolution (0.1 cm^{-1}) pour 3 températures : 300, 250 et 199 K. À partir de ceux-ci, des intensités intégrées des bandes ont été déterminées à ces températures pour 6 bandes de Cl_2CO et sont comparées aux données de la littérature disponibles à température ambiante. Nos valeurs montrent un excellent accord (à mieux que 4%) avec les données de Hopper *et al.* [33] et présentent un bon accord avec les données du PNNL [35]. En revanche, un désaccord est observé avec les mesures de Lovell et Jones [34] avec une différence maximale de $\sim 43\%$. Outre cette comparaison, la dépendance en température des intensités intégrées des bandes n'est pas négligeable (différences maximales variant de 7.5 à $\sim 31\%$) lorsque la température diminue de 300 à 199 K. Cet effet est dû aux faibles absorptions qui se chevauchent et qui proviennent des bandes voisines telles que les harmoniques, les bandes de combinaison, de différence et les bandes chaudes. Il serait important de vérifier cette hypothèse en enregistrant des spectres de Cl_2CO pur à haute résolution dans la gamme de températures utilisée pour nos mesures.

Références du chapitre

- [1] Davy J. On a gaseous compound of carbonic oxide and chlorine. *Philos Trans R Soc Lond* 1812;102:144-51.
- [2] Haber LF. *The poisonous cloud: chemical warfare in the First World War*. Oxford: Clarendon Press; 1986, p. 170.
- [3] Prentiss AM. *Chemicals in war: a treatise on chemical warfare*. 1st ed. New York: McGraw-Hill; 1937, p. 661-6.
- [4] Eckert H, Forster B. Triphosgene, a crystalline phosgene substitute. *Angew Chem Int Ed Engl* 1987;26:894-5.

- [5] Singh HB. Phosgene in ambient air. *Nature* 1976;264:428-9.
- [6] Helas G, Wilson SR. On sources and sinks of phosgene in the troposphere. *Atmos Environ* 1992;26A:2975-82.
- [7] Kindler TP, Chameides WL, Wine PH, Cunnold D, Alyea F. The cycle of tropospheric phosgene. In: Niki H, Becker KH, editors. *The tropospheric chemistry of ozone in the polar regions*. Berlin: Springer-Verlag; 1993, p. 261-72.
- [8] Laube JC, Engel A, Bönisch H, Möbius T, Worton DR, Sturges WT, et al. Contribution of very short-lived organic substances to stratospheric chlorine and bromine in the tropics – a case study. *Atmos Chem Phys* 2008;8:7325-34.
- [9] Jayanty RKM, Simonaitis R, Heicklen J. The photolysis of CCl₄ in the presence of O₂ or O₃ at 213.9 nm, and the reaction of O(¹D) with CCl₄. *J Photochem* 1975;4:203-13.
- [10] Wilson SR, Crutzen PJ, Schuster G, Griffith DWT, Helas G. Phosgene measurements in the upper troposphere and lower stratosphere. *Nature* 1988;334:689-91.
- [11] Kindler TP, Chameides WL, Wine PH, Cunnold DM, Alyea FN, Franklin JA. The fate of atmospheric phosgene and the stratospheric chlorine loadings of its parent compounds: CCl₄, C₂Cl₄, C₂HCl₃, CH₃CCl₃, and CHCl₃. *J Geophys Res* 1995;100:1235-51.
- [12] Toon GC, Blavier JF, Sen B, Drouin BJ. Atmospheric COCl₂ measured by solar occultation spectrometry. *Geophys Res Lett* 2001;28:2835-8.
- [13] Fu D, Boone CD, Bernath PF, Walker KA, Nassar R, Manney GL, et al. Global phosgene observations from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) mission. *Geophys Res Lett* 2007;34:L17815. doi: 10.1029/2007GL029942.
- [14] Bernath PF. The Atmospheric Chemistry Experiment (ACE). *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;186:3-16.
- [15] Brown AT, Chipperfield MP, Boone C, Wilson C, Walker KA, Bernath PF. Trends in atmospheric halogen containing gases since 2004. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2011;112:2552-66.
- [16] Fischer H, Birk M, Blom C, Carli B, Carlotti M, von Clarmann T, et al. MIPAS: an instrument for atmospheric and climate research. *Atmos Chem Phys* 2008;8:2151-88.
- [17] Valeri M, Carlotti M, Flaud J-M, Raspollini P, Ridolfi M, Dinelli BM. Phosgene in the UTLS: seasonal and latitudinal variations from MIPAS observations. *Atmos Meas Tech* 2016;9:4655-63.

-
-
- [18] Harrison JJ, Chipperfield MP, Hossaini R, Boone CD, Dhomse S, Feng W, et al. Phosgene in the upper troposphere and lower stratosphere: a marker for product gas injection due to chlorine-containing very short lived substances. *Geophys Res Lett* 2019;46:1032-9.
- [19] Brown LR, Gunson MR, Toth RA, Irion FW, Rinsland CP, Goldman A. The 1995 Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) linelist. *Appl Opt* 1996;35:2828-48.
- [20] Robinson GW. The microwave spectrum of phosgene. *J Chem Phys* 1953;21:1741-5.
- [21] Mirri AM, Ferretti L, Forti P. Millimeter wave spectrum and molecular force field of tetratomic C_{2v} molecules: $COCl_2$. *Spectrochim Acta* 1971;27A:937-46.
- [22] Carpenter JH, Rimmer DF. Microwave spectrum of three isotopic species of carbonyl chloride. *J Chem Soc Faraday Trans II* 1978;74:466-79.
- [23] Nakata M, Kohata K, Fukuyama T, Kuchitsu K. Molecular structure of phosgene as studied by gas electron diffraction and microwave spectroscopy: the r_z structure and isotope effect. *J Mol Spectrosc* 1980;83:105-17.
- [24] Nakata M, Fukuyama T, Kuchitsu K, Takeo H, Matsumura C. Molecular structure of phosgene as studied by gas electron diffraction and microwave spectroscopy: the r_s , r_m , and r_e structures. *J Mol Spectrosc* 1980;83:118-29.
- [25] Yamamoto S, Nakata M, Sugie M, Takeo H, Matsumura C, Kuchitsu K. Equilibrium structure and anharmonic potential function of phosgene: microwave spectra of vibrationally excited states. *J Mol Spectrosc* 1984;105:299-313.
- [26] Yamamoto S, Nakanaga T, Takeo H, Matsumura C, Nakata M, Kuchitsu K. Equilibrium structure and anharmonic potential function of phosgene: diode laser spectra of the ν_1 and ν_5 bands. *J Mol Spectrosc* 1984;106:376-87.
- [27] Kwabia Tchana F, Lafferty WJ, Flaud J-M, Manceron L, Ndao M. High-resolution analysis of the ν_1 and ν_5 bands of phosgene $^{35}Cl_2CO$ and $^{35}Cl^{37}ClCO$. *Mol Phys* 2015;113:3241-6.
- [28] Ndao M, Perrin A, Kwabia Tchana F, Manceron L, Flaud J-M. First far-infrared high resolution analysis of the ν_3 band of phosgene $^{35}Cl_2CO$ and $^{35}Cl^{37}ClCO$. *J Mol Spectrosc* 2016;326:90-4.
- [29] Ndao M. Spectroscopie de molécules d'intérêt atmosphérique et astrophysique. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2016. 136 pp.
- [30] Flaud J-M, Kwabia Tchana F, Lafferty WJ, Manceron L, Ndao M. First far-infrared high resolution analysis of the ν_6 band of phosgene $^{35}Cl_2CO$ and $^{35}Cl^{37}ClCO$. *J Mol Spectrosc* 2016;326:87-9.
-
-

- [31] Flaud J-M, Kwabia Tchana F, Lafferty WJ, Perrin A, Manceron L, Ndao M. First far-infrared high-resolution analysis of the ν_2 and ν_4 bands of phosgene $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ and $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$. *Mol Phys* 2018;116:3463-7.
- [32] Flaud J-M, Kwabia Tchana F, Perrin A, Manceron L, Ndao M. First infrared high resolution analysis of the ν_5 band of phosgene $^{37}\text{Cl}_2\text{CO}$. *J Mol Spectrosc* 2018;348:114-16.
- [33] Hopper MJ, Russell JW, Overend J. Vibrational intensities. XVI. COF_2 , COCl_2 , and COBr_2 . *J Chem Phys* 1968;48:3765-72.
- [34] Lovell RJ, Jones EA. Infrared intensities and bond moments in phosgene and thiophosgene. *J Mol Spectrosc* 1960;4:173-89.
- [35] Sharpe S, Johnson T, Sams R, Chu RP, Rhoderick G, Johnson P. Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc* 2004;58:1452-61.
- [36] Eckert H. Phosgenation reactions with phosgene from triphosgene. *Chim Oggi* 2011;29:40-6.
- [37] Johns JWC. High resolution and the accurate measurement of intensities. *Mikrochim Acta* 1987;III:171-88.
- [38] Ballard J, Knight RJ, Newnham DA, Vander Auwera J, Herman M, Di Lonardo G, et al. An intercomparison of laboratory measurements of absorption cross-sections and integrated absorption intensities for HCFC-22. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2000;66:109-28.
- [39] Cantrell CA, Davidson JA, McDaniel AH, Shetter RE, Calvert JG. Infrared absorption cross sections for N_2O_5 . *Chem Phys Lett* 1998;148:358-63.
- [40] Ballard J, Johnston WB, Gunson MR, Wassell PT. Absolute absorption coefficients of ClONO_2 infrared bands at stratospheric temperatures. *J Geophys Res* 1988;93:1659-65.
- [41] Wang WF, Stevenson A, Reuter DC, Sirota JM. Absolute band intensities of acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) in the infrared region of 830-3200 cm^{-1} at low and room temperatures. *Spectrochim Acta* 2001;A57:1603-10.
- [42] Harrison JJ, Humpage N, Allen NDC, Waterfall AM, Bernath PF, Remedios JJ. Mid-infrared absorption cross sections for acetone (propanone). *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2011;112:457-64.

Chapitre 6

Spectres du nitrate de chlore (ClONO₂) dans l'infrarouge lointain et première modélisation de la région de la torsion

Parmi les neuf vibrations du nitrate de chlore, quatre bandes ν_9 , ν_7 , ν_6 et ν_5 situées dans la région de l'infrarouge lointain respectivement vers 120, 270, 430 et 560 cm⁻¹ n'ont pas été observées ni analysées à haute résolution jusqu'à présent. En soutien aux applications atmosphériques, il est important de mener leurs études puisque ces vibrations de basse énergie sont à l'origine des bandes chaudes observées dans les « fenêtres » atmosphériques qui sont utilisées pour la détection et la modélisation de ClONO₂. De plus, leurs analyses détaillées permettront d'obtenir des données spectroscopiques de qualité afin de tester une première détection atmosphérique de ClONO₂ dans l'infrarouge lointain avec l'instrument FORUM.

Ce chapitre présente les spectres IRTF de ClONO₂ que nous avons enregistrés à haute résolution avec de meilleures conditions expérimentales, dans la région de l'infrarouge lointain et la première modélisation de la région de la torsion vers 120 cm⁻¹.

6.1. ClONO₂ dans l'atmosphère terrestre

Intérêts atmosphériques

Depuis sa découverte en 1955 [1,2], le nitrate de chlore (ClONO₂) est un composé gazeux qui a suscité un grand intérêt dans la chimie de l'atmosphère terrestre puisqu'il est produit dans la stratosphère à partir d'une réaction entre les espèces ClO (issu de la réaction entre Cl et O₃) et NO₂ (issu de la réaction entre NO et O₃), en présence d'un tiers corps M [3] :



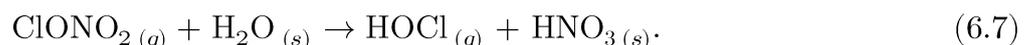
Dans la réaction (6.1) qui lie les cycles chimiques des oxydes de chlore (ClO_x) et d'azote (NO_x), ClONO₂ n'impacte pas directement la couche d'ozone, contrairement à ses précurseurs, puisque c'est un « réservoir » de chlore inactif qui, comme HCl dans la stratosphère, retient 99% de chlore actif. Toutefois, le nitrate de chlore possède une durée de vie relativement faible (approximativement 6 heures pour des altitudes inférieures à 30 km et pouvant diminuer jusqu'à près d'une heure à 40 km [4]) et est inactif jusqu'à sa décomposition dans l'atmosphère terrestre. Un des puits de ClONO₂ est principalement sa photolyse sous irradiation UV (196 < λ < 432 nm) par les mécanismes (6.2) et (6.3) :



Par ailleurs, ClONO₂ peut réagir en phase gazeuse avec des atomes d'oxygène (réaction (6.4)) et des radicaux comme Cl et OH [5] :



Dans les régions polaires principalement en Antarctique, les températures peuvent descendre jusqu'à 200 K en hiver et il n'y a aucun échange d'air avec l'extérieur en raison de la formation d'un vortex atmosphérique très stable qui isole les masses d'air pendant plusieurs mois au-dessus du pôle sud. Dans ces conditions météorologiques, le peu d'eau et d'acide nitrique présents dans la stratosphère polaire gèlent et conduisent à la formation de vastes nuages polaires stratosphériques (NPS) constitués exclusivement de trihydrate d'acide nitrique (HNO₃·3H₂O) ou de glace (H₂O). Durant la nuit polaire, les NPS fournissent une surface pour les réactions hétérogènes qui activent les molécules « réservoir » et les dissocient en composés instables. Dans le cas de ClONO₂, il existe 3 réactions hétérogènes [6-8] :



En transformant une partie des NO_x en acide nitrique (HNO₃) à la surface des NPS, ces réactions hétérogènes régissent la « dénoxydation » de la stratosphère polaire et empêchent la reformation de ClONO₂. Parallèlement à la réduction de NO_x, tout le chlore actif est libéré en phase gazeuse dans la stratosphère. Dans la réaction (6.7), l'acide hypochloreux (HOCl) est un « réservoir » de chlore

inerte qui peut réagir avec HCl à la surface des NPS et produire du chlore moléculaire (Cl₂) en phase gazeuse. Dès l'apparition de la lumière du soleil au printemps polaire, les produits Cl₂ obtenu à partir de HOCl ou la réaction (6.5) et le chlorure de brome (BrCl) obtenu dans la réaction (6.6) sont dissociés en atomes de chlore et de brome qui vont réagir rapidement avec l'ozone de la stratosphère. Les concentrations réduites de NO_x dues à la « dénoxydation » et les quantités élevées de ClO_x dans la stratosphère jouent ainsi des rôles importants dans la formation du trou d'ozone, comme celui observé au-dessus de l'Antarctique [9-11]. Cependant, au cours du printemps, la température de l'air augmente et des masses d'air sont échangées avec l'extérieur. L'équilibre chimique revient quelques semaines plus tard et le vortex s'affaiblit, limitant alors le transport des ClO_x vers la basse stratosphère. Les NPS fondent et des NO_x sont relâchés, permettant de piéger les ClO_x sous forme de ClONO₂ et, par conséquent, de reconstituer la couche d'ozone.

Les Figures 6.1 et 6.2 présentent des schémas montrant respectivement le rôle de ClONO₂ en tant que « réservoir » de ClO_x durant sa production et source de ClO_x durant sa destruction.

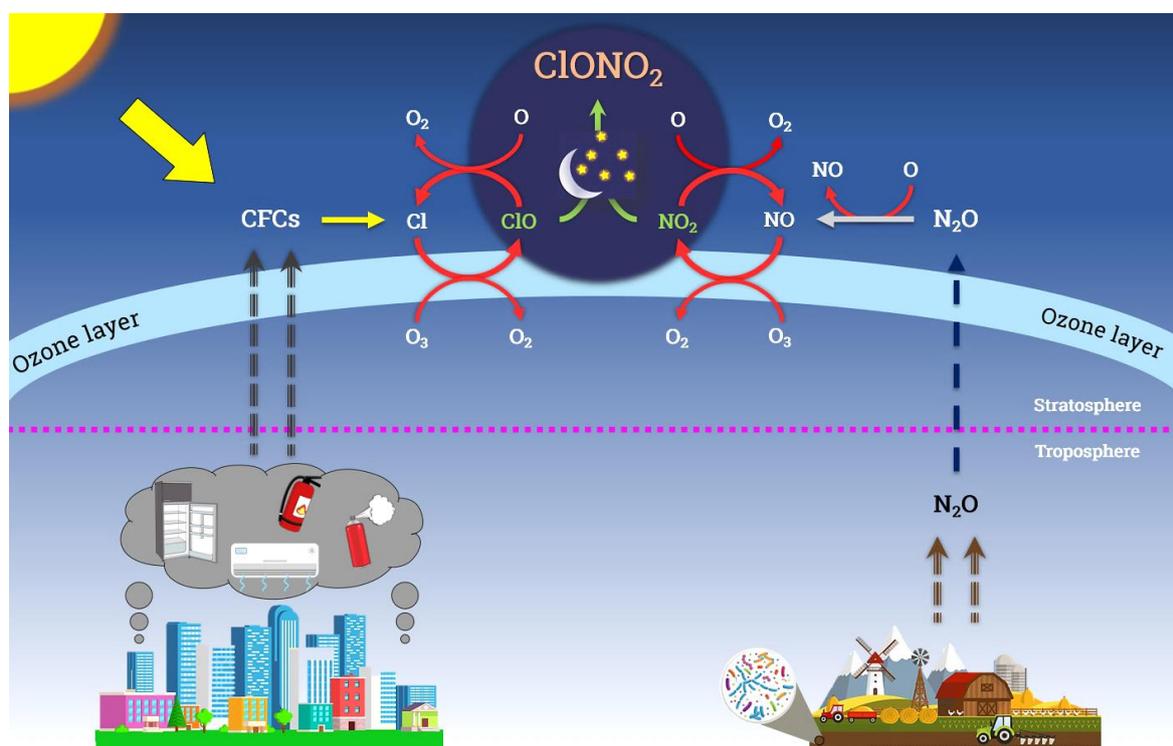


Figure 6.1 – Sources de ClONO₂ montrant sa formation en tant que « réservoir ».

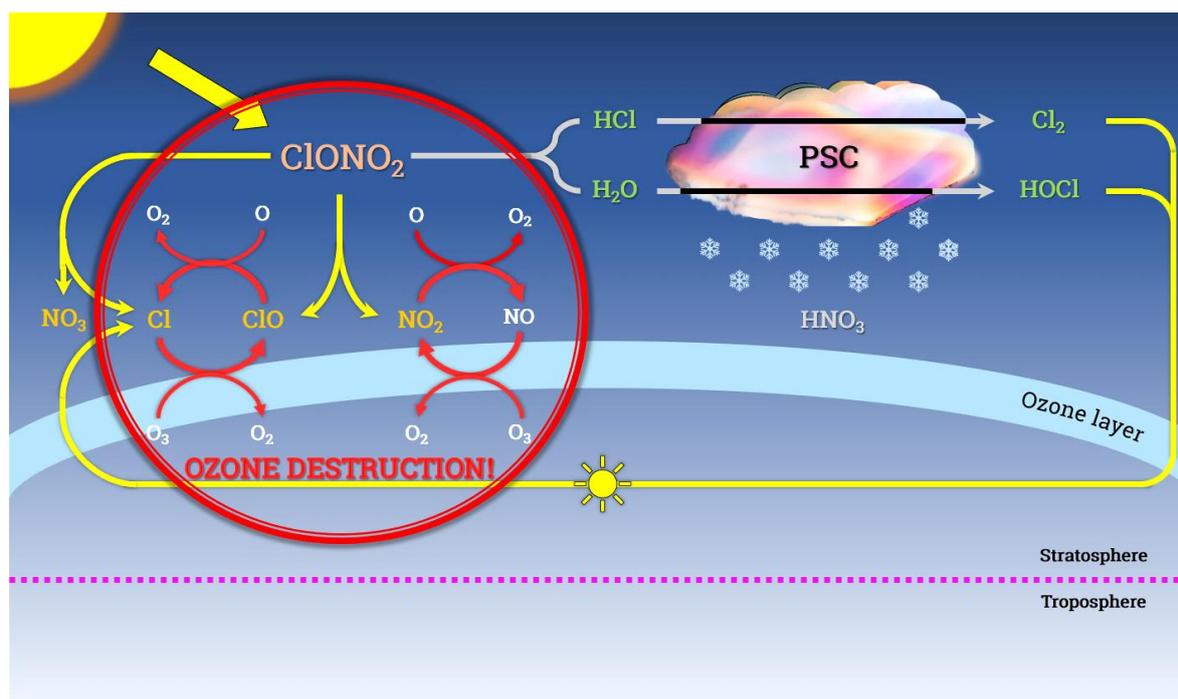


Figure 6.2 – Puits de ClONO_2 montrant son rôle de source de ClO_x et de NO_x . Dans ce schéma, l'abréviation « PSC » désigne les nuages polaires stratosphériques (NPS).

Détections atmosphériques

Le rôle de ClONO_2 dans la destruction de l'ozone stratosphérique a déclenché une attention particulière à son observation et sa quantification dans l'atmosphère terrestre depuis que l'existence du composé a été suggérée dans la stratosphère dans les années 1970 [12]. Pour la télédétection de ClONO_2 , la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée dans les régions des fortes bandes de vibration-rotation qui absorbent vers 780 (ν_2), 809 (ν_3), 1292 (ν_1) et 1735 cm^{-1} (ν_4). ClONO_2 a été observé pour la première fois avec un spectromètre embarqué sous ballon stratosphérique en utilisant la région spectrale vers 780 cm^{-1} [13], puis celle située vers 1292 cm^{-1} [14]. Ces observations ont permis de confirmer la présence de signatures spectrales de ClONO_2 et d'établir à partir de l'absorption vers 1292 cm^{-1} un premier profil de concentration, montrant l'évolution du rapport de mélange en fonction de l'altitude, dans lequel la maximale (vers 0.8 ppbv) a été relevée à 34 km. Pour une meilleure compréhension de la physico-chimie de la stratosphère, d'autres observations par occultation solaire ont été effectuées afin de restituer le profil de concentration de ClONO_2 et des concentrations maximales entre 0.8 et 1 ppbv ont été mesurées vers 28 km d'altitude dans la stratosphère polaire [15-19]. Outre ces observations, ClONO_2 a été mesuré à partir du sol en utilisant des spectromètres à transformée de Fourier dès les années 1980 dans un site en Suisse [20], puis dans des stations de recherche polaire

suite à la découverte du trou d'ozone en Antarctique [21-34]. Ces observations ont permis seulement d'obtenir des informations sur les densités de colonnes verticales de la molécule, d'où sa surveillance importante dans la stratosphère par des spectromètres IRTF à haute résolution (entre 0.003 et 0.006 cm⁻¹) de quelques stations de la NDACC (*Network for the Detection of Atmospheric Composition Change*), montrant une augmentation dans les années 1980 et une décroissance de l'abondance de ClONO₂ à partir des années 1990 [35]. En complément de ces observations, ClONO₂ a également été mesuré par des spectromètres IRTF embarqués à bord d'avion [36-39]. Néanmoins, comme pour les observations à partir du sol, les observations à bord d'avion n'ont pas permis d'obtenir des informations sur le profil de concentration, bien que les mesures aériennes des gaz stratosphériques couvrent une large gamme de géolocalisation et soient moins perturbées par les constituants de la troposphère.

Avec le développement des instruments satellitaires, l'intérêt de ces observations, notamment celles sous ballons stratosphériques qui fournissent des informations sur le profil vertical de ClONO₂, a quelque peu évolué vers la validation des mesures spatiales. Les premières mesures satellitaires de ClONO₂ ont été effectuées en occultation solaire par l'instrument ATMOS (*Atmospheric Trace MOlecule Spectroscopy*) au cours de la mission Spacelab 3 [40,41] et d'autres missions spatiales [42-44]. Ces observations ont permis d'établir des profils de concentration entre 19 et 40 km d'altitude, où de grandes quantités de ClONO₂ atteignant 1 ppbv ont été relevées entre 25 et 30 km. Par ailleurs, des concentrations de 1 ppbv vers 25 km à l'intérieur et à l'extérieur du vortex polaire antarctique, ainsi que des concentrations de 2 ppbv vers 20 km à l'intérieur du vortex polaire arctique ont été relevées. Des données complémentaires ont été ensuite obtenues par les instruments ILAS (*Improved Limb Atmospheric Spectrometer*) [45-47] et ACE-FTS (*Atmospheric Chemistry Experiment – Fourier Transform Spectrometer*) [48-54]. Ces observations ont montré que ClONO₂ présente une faible variation diurne dans la stratosphère Arctique avec des rapports de mélange maximaux situés entre 0.7 et 1 ppbv autour de 10 hPa (approximativement 30 km d'altitude) et les variations saisonnières indiquent une augmentation des quantités de ClONO₂ à l'intérieur du vortex polaire arctique après l'apparition des NPS au début du printemps 1997. En complément des instruments qui utilisent l'occultation solaire comme géométrie de visée, des observations satellitaires ont été effectuées par des instruments qui visent au limbe. C'est le cas de MIPAS (*Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding*) qui est un des instruments à fournir des observations satellitaires complètes à long terme avec une couverture globale du composé [55-63]. En effet, cet instrument qui a été embarqué à bord du satellite Envisat et sous ballons stratosphériques (sous le nom de MIPAS-B) a fourni des spectres atmosphériques qui ont permis de surveiller ClONO₂ également la nuit dans les régions polaires, ce qui n'est pas possible avec les instruments qui visent en occultation solaire. La Figure 6.3 présente un spectre atmosphérique

enregistré au limbe par MIPAS à bord du satellite Envisat dans la région Arctique au printemps 2003 [64]. Cette observation a été effectuée à une altitude de 17.3 km où un rapport de mélange de 2.3 ppbv de ClONO₂ a été relevé, en utilisant les régions des bandes ν_2 et ν_3 pour la télédétection. Par ailleurs, des concentrations variant au maximum entre 0.8 et 1.2 ppbv sont relevés entre les tropiques et les régions polaires au cours des mois de février et d'août 2003 pour des altitudes comprises entre 20 et 30 km. En janvier 2010, des campagnes de mesures de ClONO₂ effectuées au nord de la Scandinavie ont indiqué une concentration maximale de 1.5 ppbv mesurée à 27 km d'altitude avant le lever du soleil. Au même jour, cette valeur a diminué à 1.3 ppbv entre une et deux heures après le lever du soleil en raison de la photolyse de ClONO₂, montrant que la variation diurne du composé dans la stratosphère est déterminée par la disponibilité de la lumière du soleil. Des études de variations interannuelles caractérisant les évolutions temporelles et effectuées à partir des colonnes de ClONO₂ ont montré que le composé a cessé de croître à partir de 1996 et qu'il diminue comme HCl, l'autre « réservoir » de chlore, mais fortement [65,66].

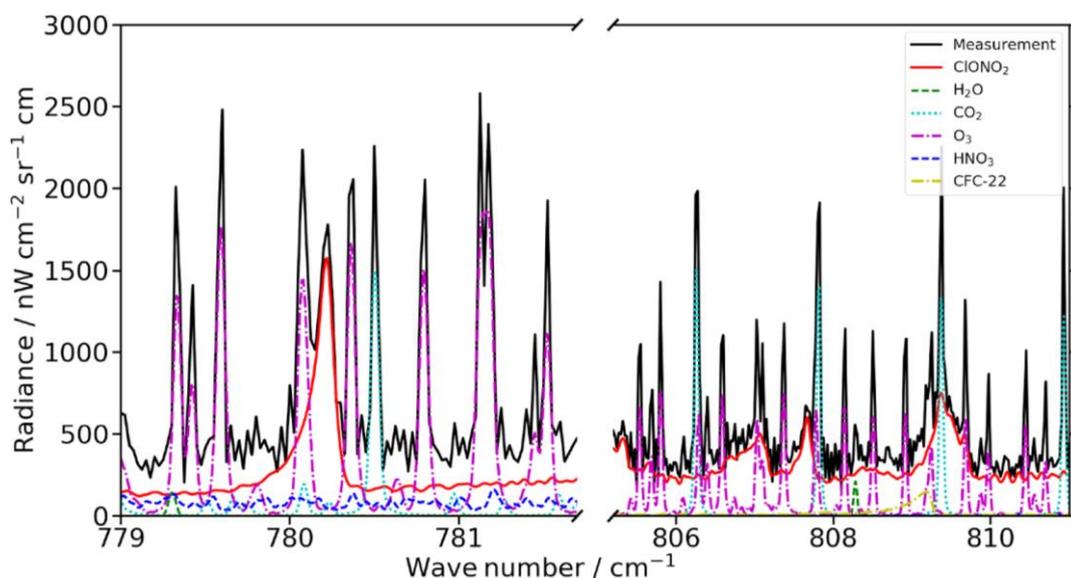


Figure 6.3 – Spectre infrarouge atmosphérique (tracé noir) enregistré en mars 2003 (heure UTC : 07:36:25) dans la région Arctique à une altitude de 17.3 km par l'instrument MIPAS à bord du satellite Envisat. Les tracés en couleur représentent les contributions de chaque gaz calculées avec le modèle de transfert radiatif KOPRA (*Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm*). Parmi ces tracés, la contribution de ClONO₂ est représentée en rouge dans la région spectrale illustrée [64].

Malgré ces différentes observations qui permettent d'obtenir des informations importantes sur le cycle de vie des espèces chlorées et les processus de destruction d'ozone, le profil de concentration de ClONO₂ déduit de ces observations n'est pas suffisamment précis en raison de la grande incertitude qui règne sur la mesure des intensités absolues infrarouges et la modélisation des bandes chaudes. Ces dernières, observées

dans les régions spectrales de ClONO₂ utilisées pour la télédétection, sont dues aux 4 vibrations de basse énergie de la molécule situées dans l'infrarouge lointain, à savoir les bandes ν_9 , ν_7 , ν_6 et ν_5 localisées respectivement vers 120, 270, 430 et 560 cm⁻¹. Leurs études permettront alors d'obtenir des données spectroscopiques de qualité pour permettre *in fine* une meilleure modélisation des spectres atmosphériques fournis par les précédentes missions satellitaires et tester une première détection atmosphérique de ClONO₂ dans l'infrarouge lointain avec l'instrument FORUM (*Far-infrared Outgoing Radiation Understanding and Monitoring*), qui couvrira une nouvelle fenêtre (150-1400 cm⁻¹) [67] et volera à l'horizon 2026 en synergie avec IASI-NG (*Infrared Atmospheric Sounding Interferometer – New Generation*).

6.2. Bandes actives en infrarouge

ClONO₂ est une molécule plane non linéaire de symétrie C_s qui fait partie de la classe des toupies asymétriques. Elle possède cinq atomes et, par conséquent, neuf degrés de liberté interne ($3N - 6$). Cette molécule comporte donc neuf modes normaux de vibration dont sept de symétrie A' à savoir les modes ν_1 à ν_7 , et deux de symétrie A'' soient les modes ν_8 et ν_9 . Tous les modes fondamentaux de ClONO₂ sont actifs en infrarouge, c'est-à-dire permis par les règles de sélection dipolaire électrique exposées au chapitre 1. Pour cette molécule, la variation du moment dipolaire peut se faire simultanément selon l'axe a ou b et des transitions de type a et b peuvent alors intervenir au même moment dans une bande : ce sont des bandes dites hybrides. Le Tableau 6.1 présente, pour chaque vibration fondamentale, le nombre d'onde du centre de bande en cm⁻¹, la symétrie, la nature de la bande et la description du mode considéré.

Tableau 6.1 – Vibrations infrarouges de ClONO₂.

Mode	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Symétrie	Nature de la bande	Description du mode
ν_1	1293	A'	ab	Élongation N=O symétrique
ν_2	780	A'	ab	Pliage O=N=O
ν_3	809	A'	ab	Élongation Cl–O
ν_4	1735	A'	ab	Élongation N=O antisymétrique
ν_5	560	A'	ab	Pliage O–N=O dans le plan
ν_6	430	A'	ab	Élongation N–O
ν_7	270	A'	ab	Pliage Cl–O–N
ν_8	711	A''	c	Pliage O–N=O hors du plan
ν_9	120	A''	c	Torsion ClO–NO ₂

6.3. Travaux antérieurs

Au vu de son rôle dans l'atmosphère terrestre, le nitrate de chlore a fait l'objet de nombreuses études de spectroscopie qui ont permis d'aborder les aspects qualitatif et quantitatif.

6.3.1. Aspect qualitatif : détermination des constantes rotationnelles de l'état fondamental et de quelques états excités

Spectroscopie micro-onde

ClONO₂ a été le sujet de diverses études de spectroscopie micro-onde permettant de déterminer avec précision les constantes rotationnelles A, B, C et les constantes de distorsion centrifuge de l'état fondamental et dans quelques états excités dont le premier correspondant à la torsion entre ClO et NO₂, à savoir $v_9 = 1$. Les premiers travaux effectués par Suenram *et al.* ont abouti à la détermination des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour l'état fondamental et dans $v_9 = 1$ des isotopomères ³⁵ClONO₂ et ³⁷ClONO₂ [68,69]. Ces données ont été obtenues à partir de transitions rotationnelles observées entre 24 et 51 GHz en utilisant un programme d'ajustement de moindres carrés dans l'Hamiltonien de Kirchhoff. Outre l'obtention des constantes spectroscopiques, ces travaux présentent également des mesures par effet Stark du moment dipolaire de ClONO₂ ($\mu_a = 0.72(7)$ D et $\mu_b = 0.28(2)$ D), permettant avec le calcul du défaut d'inertie (proche de 0) de clarifier sur la structure plane de la molécule. Dans le contexte où des travaux de spectroscopie sur les composés chlorés stratosphériques à l'état de trace n'étaient pas suffisants, le spectre de rotation de ClONO₂ a été mesuré entre 80 et 230 GHz permettant d'attribuer de nouvelles transitions rotationnelles et de déterminer avec précision les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge de l'état fondamental et dans $v_9 = 1$ des 2 isotopomères [70]. Comme la précédente étude, le spectre rotationnel a ensuite été mesuré entre 84 et 441 GHz et a permis de déterminer les constantes de distorsion quartiques en plus des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge [71]. Ces constantes ont été utilisées avec les fréquences de vibration et les défauts d'inertie pour un calcul du champ de forces harmoniques qui a permis d'obtenir les informations sur les paramètres de structure de ClONO₂ : $r(\text{ClO})$, $r(\text{NO})$ et $\angle(\text{ONO})$ et de les comparer avec les propriétés d'autres molécules comme Cl₂O.

Après la bande v_9 , des travaux dans la 2^{ème} vibration de basse énergie de ClONO₂, à savoir la bande v_7 (pliage ClON dans le plan), et les polyades de la bande v_9 ont été publiés. Un travail a été effectué

sur la bande ν_7 localisée vers 270 cm^{-1} qui est proche en énergie avec la bande $2\nu_9$ (séparés d'environ 20 cm^{-1}) et de même symétrie que celle-ci (symétrie A') [72]. Les niveaux d'énergie $\nu_7 = 1$ et $\nu_9 = 2$ seront alors perturbés par une résonance de type Fermi. Ceci a été observé par l'apparition des croisements évités entre les transitions avec $K_a = 17$ de l'état $\nu_7 = 1$ et $K_a = 15$ de l'état $\nu_9 = 2$. De part cet effet, l'analyse de 3180 transitions rotationnelles de $^{35}\text{ClONO}_2$ et 1953 transitions rotationnelles de $^{37}\text{ClONO}_2$ observés dans les spectres enregistrés entre 128 et 355 GHz a conduit à la détermination précise des constantes spectroscopiques pour les deux bandes. Un autre travail qui suit le précédent a été effectué sur les bandes $\nu_7+\nu_9$ et $3\nu_9$ dont les états sont perturbés par une résonance de Fermi [73]. Les constantes spectroscopiques ont été obtenues à partir de l'ajustement de 3559 transitions rotationnelles de $^{35}\text{ClONO}_2$ et 3259 transitions rotationnelles de $^{37}\text{ClONO}_2$. Toutefois, ce travail comme le précédent n'inclut pas le terme principal de la résonance de Fermi dans l'analyse qui a fait l'objet d'une étude pour ClONO_2 [74]. Cette étude sur les relations entre les constantes rotationnelles et les résonances de Fermi a notamment montré qu'en ignorant les résonances de Fermi, l'accord entre les paramètres spectroscopiques observés et calculés est meilleur. En soutien aux applications atmosphériques, l'intérêt des travaux de spectroscopie micro-onde s'est porté d'abord sur la bande ν_5 (pliage $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ dans le plan, symétrie A') vers 560 cm^{-1} qui est perturbée par une interaction de Coriolis avec la bande $\nu_6+\nu_9$ (symétrie A'') [27], puis sur la bande ν_6 (élongation $\text{N}-\text{O}$) vers 430 cm^{-1} qui est isolée de plus ou moins 50 cm^{-1} des autres niveaux d'énergie [76]. Il peut alors être possible de modéliser les bandes chaudes dans les régions des bandes ν_5 et ν_6 qui impliquent l'état $\nu_9 = 1$, telles que les bandes $\nu_5+\nu_9-\nu_9$ et $\nu_6+\nu_9-\nu_9$. Pour compléter les précédents travaux, des constantes spectroscopiques précises et améliorées ont été déterminées pour les polyades $4\nu_9$ et $5\nu_9$ correspondant chacune aux triades respectives $4\nu_9/\nu_7+2\nu_9/2\nu_7$ et $5\nu_9/\nu_7+3\nu_9/2\nu_7+\nu_9$, ainsi que pour les polyades $2\nu_9$ et $3\nu_9$ correspondant chacune aux diades respectives $2\nu_9/\nu_7$ et $3\nu_9/\nu_7+\nu_9$ [77]. Par ailleurs, pour évaluer la présence et la nature des interactions à travers les constantes rotationnelles, les défauts d'inertie ont été déterminés pour toutes les bandes impliquées dans les 4 polyades mentionnés des deux isotopomères de ClONO_2 et ont montré un excellent accord avec les défauts d'inertie calculés par le champ de forces harmoniques.

Spectroscopie infrarouge

Parallèlement aux travaux de spectroscopie micro-onde, le nitrate de chlore a fait l'objet de diverses études dans le domaine infrarouge. Dans les premiers travaux datant des années 1960, seules certaines régions du spectre infrarouge de ClONO_2 ont été interprétées en comparaison avec les spectres de HNO_3 et FONO_2 [78,79]. La première analyse détaillée du spectre avec les attributions de

toutes les vibrations infrarouges de ClONO₂ a été effectuée dans le travail de Miller *et al.* à partir de spectres en phase gazeuse enregistrés entre 250 et 4000 cm⁻¹ et d'un spectre Raman en phase liquide à -23°C [80]. De plus, à partir d'un calcul de champ de forces harmoniques, la structure de ClONO₂, qui demeurait inconnue durant la période où le travail a été effectué, a été déterminée comme étant plane à partir des paramètres de structure de HNO₃ et Cl₂O. Dans les années 1970, les études infrarouges de ClONO₂ ont porté sur les vibrations de basse énergie situées dans l'infrarouge lointain, notamment sur la région de la torsion ν_9 vers 120 cm⁻¹. Pour l'étude de cette région, des spectres infrarouges ont été enregistrés d'abord à une résolution de 0.7 cm⁻¹ puis à 0.3 cm⁻¹ par Fleming [81,82], enfin à une résolution apodisée de 0.06 cm⁻¹ par Chance et Traub [83] dont un aperçu, montrant une série de branches Q , est présenté dans la Figure 6.4. Deux interprétations sont données par les auteurs concernant cette série : selon Fleming, les pics observés correspondent au mode de torsion de ClONO₂ tandis que pour Chance et Traub, il s'agit d'une progression de branches Q que les auteurs ont attribuées en utilisant l'expression polynômiale :

$$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 122.56 - 2.422 v + 0.0296 v^2 \quad \text{avec } v = 1 \text{ à } 6. \quad (6.8)$$

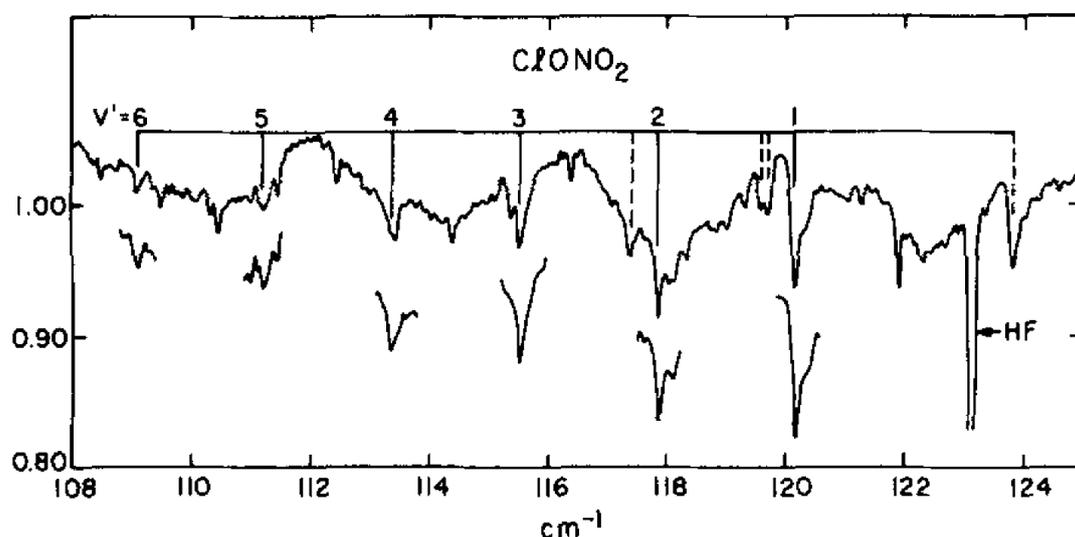


Figure 6.4 – Spectre infrarouge dans la région de la torsion de ClONO₂ enregistré à 300 K avec une résolution apodisée de 0.06 cm⁻¹ [83]. Les traits en pointillés indiquent les bandes non attribuées à ClONO₂. En bas du spectre observé est représentée pour plus de clarté la série de branches Q de la molécule sans les raies de HOCl et H₂O.

En ce qui concerne les bandes de ClONO₂ situées dans l'infrarouge moyen, des études par spectroscopie à diode laser ont permis de déterminer les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge des états supérieurs. Les premières études ont été effectuées à température ambiante puis à basse température sur la bande ν_2 (pliage O=N=O) qui est caractérisée par sa forte branche Q vers 780 cm⁻¹ et très utilisée pour déterminer la concentration de ClONO₂ à partir des spectres atmosphériques [84-86]. Toutefois, il convient de préciser que les constantes spectroscopiques obtenues dans les travaux des références [84,85] reproduisent uniquement les branches Q des isotopomères ³⁵ClONO₂ et ³⁷ClONO₂ ainsi que celle de la bande chaude $\nu_2+\nu_9-\nu_9$. L'analyse rotationnelle effectuée dans la référence [86] a permis de déterminer des constantes améliorées et précises à partir de spectres enregistrés à une température rotationnelle du jet moléculaire d'environ 7 K. En se basant sur la même technique, une analyse rotationnelle a été effectuée à 23 K sur la bande ν_1 (élongation N=O symétrique) localisée vers 1293 cm⁻¹ [87]. Etant donné que seules des transitions avec des faibles valeurs de J et K_a ont été observées dans ces analyses, l'extrapolation pour des valeurs de J et K_a élevées, nécessaire à la modélisation des spectres atmosphériques, s'est avérée être imprécise. Il a fallu alors étudier les spectres de ClONO₂ dans les conditions atmosphériques.

Des analyses rotationnelles plus détaillées ont ainsi été effectuées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à haute résolution et ont permis de déterminer des constantes spectroscopiques améliorées des états supérieurs. Avant ces analyses, un calcul du champ de forces harmoniques a été effectué à partir des décalages isotopiques calculés entre les positions de certaines vibrations fondamentales et des constantes de distorsion centrifuge de l'état fondamental des isotopomères ³⁵ClONO₂ et ³⁷ClONO₂, permettant de réexaminer les attributions vibrationnelles et d'obtenir des valeurs précises des centres de bande [88,89]. La première analyse rotationnelle à haute résolution (0.00094 cm⁻¹) a été effectuée à 190 K sur les bandes ν_2 vers 780 cm⁻¹ des 2 isotopomères ainsi que la bande ν_3 (élongation Cl-O) vers 809 cm⁻¹ et la bande de combinaison $\nu_2+\nu_9$ (pour la simulation de la bande chaude $\nu_2+\nu_9-\nu_9$ observée dans la Figure 6.5) de l'isotopomère ³⁵ClONO₂ [90]. Les constantes spectroscopiques ont été déterminées à l'aide d'un modèle théorique qui prend en compte, pour l'isotopomère ³⁵ClONO₂, l'interaction anharmonique entre les états $\nu_2 = 1$ et $\nu_3 = 1$ ainsi que l'interaction de Coriolis entre les états $\nu_3 = 1$ et $\nu_6 = 1, \nu_9 = 3$. Par ailleurs, ce travail a également permis une modélisation de la région spectrale de la branche Q de la bande ν_2 de 190 à 297 K, d'importance pour les applications atmosphériques. Une autre analyse rotationnelle a été effectuée à la même résolution spectrale sur les bandes ν_8 (pliage O-N=O hors du plan) vers 711 cm⁻¹ et $\nu_8+\nu_9$ vers 839 cm⁻¹ de ³⁵ClONO₂ en prenant en compte l'effet Herman-Wallis (observé par une différence d'intensités dans les branches P

et R) de la bande ν_8 ainsi que l'interaction de Coriolis entre les états $\nu_8 = 1$ et $\nu_6 = \nu_7 = 1$ [91]. Dans ce travail, la modélisation de la bande $\nu_8 + \nu_9$ a permis d'identifier la bande chaude $\nu_8 + \nu_9 - \nu_9$ vers 715 cm^{-1} qui a été mal attribuée et de déterminer, par conséquent, la position de la bande ν_9 avec précision, soit $123.7219(20) \text{ cm}^{-1}$. Suite à ce travail, la bande ν_1 vers 1293 cm^{-1} a fait l'objet d'une analyse rotationnelle à 190 K à partir de spectres IRTF enregistrés à 0.0009 cm^{-1} et en utilisant un modèle qui prend en compte l'interaction anharmonique entre les états $\nu_1 = 1$ et $\nu_3 = \nu_6 = 1$, ainsi que celle entre les états $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 1$, $\nu_7 = 2$ pour l'isotopomère le plus abondant [92]. De plus, deux bandes chaudes ont été observées dans la région spectrale de $7.7 \text{ }\mu\text{m}$: une au pied de la bande ν_1 de $^{35}\text{ClONO}_2$ attribuée à la bande chaude $\nu_1 + \nu_9 - \nu_9$ et une autre vers 1292.3 cm^{-1} dont l'attribution est encore incertaine à présent entre $\nu_1 + 2\nu_9 - 2\nu_9$ et $\nu_1 + \nu_7 - \nu_7$.

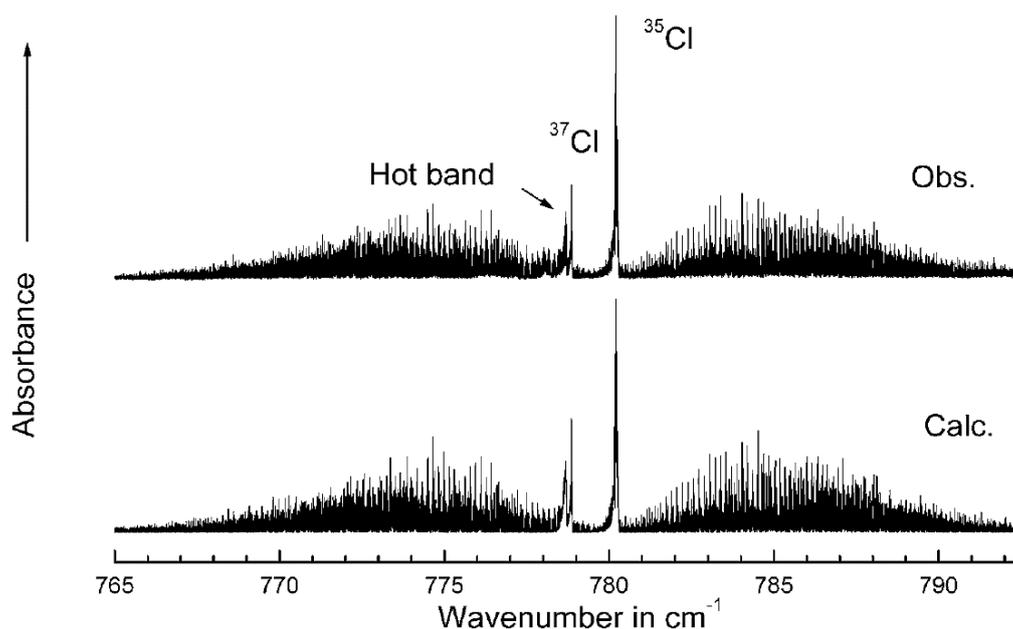


Figure 6.5 – Spectres observé à 0.00094 cm^{-1} (en haut) et simulé (en bas) dans la région de 780 cm^{-1} à 190 K [90], montrant les absorptions des bandes ν_2 des 2 isotopomères ainsi que celle de la bande chaude $\nu_2 + \nu_9 - \nu_9$ de $^{35}\text{ClONO}_2$.

6.3.2. Aspect quantitatif : mesures des sections efficaces d'absorption en soutien aux applications atmosphériques

Les spectres infrarouges fournissent également des informations quantitatives d'importance pour la détection du composé puisqu'elles permettent de déterminer les concentrations de ce composé

dans l'atmosphère terrestre. Dans le cas de ClONO₂, il s'agit des sections efficaces d'absorption (en cm².molecul⁻¹) qui sont utilisées pour convertir les absorbances mesurées en concentrations et qui peuvent être extraites des spectres atmosphériques fournis par de nombreuses plateformes d'observation (voir section 6.1). En effet, il faut rappeler que d'un point de vue spectroscopique, ClONO₂ est une molécule lourde avec des vibrations de basse énergie et qui possède des constantes rotationnelles relativement faibles. Ceci conduit à l'observation d'un spectre infrarouge très dense et des transitions rotationnelles qui ne sont pas résolues. L'approche raie-par-raie ne pouvant pas être favorisée, il est alors préférable d'utiliser les sections efficaces des bandes infrarouges les plus fortes de ClONO₂ pour déterminer la concentration de ce composé dans l'atmosphère terrestre. Ces données sont généralement fournies par des expériences de spectroscopie au laboratoire et sont déterminées empiriquement en fonction de la température, de la pression et de la résolution spectrale. Elles seront enfin compilées dans les bases de données spectroscopiques à vocation atmosphérique comme HITRAN ou GEISA.

Les premières mesures des sections efficaces d'absorption (ou coefficients d'absorption) de ClONO₂ en phase gazeuse ont été effectuées à température ambiante (296 K) [15,93-96]. Or il faut préciser que les concentrations de ClONO₂ atteignent des valeurs maximales dans la stratosphère, entre 20 et 40 km d'altitude, où les températures sont extrêmement basses (entre 190 et 230 K). Ces mesures préliminaires ne sont alors pas directement applicables aux mesures atmosphériques. Les premières mesures de sections efficaces d'absorption dans les conditions stratosphériques ont été effectuées dans la région de la bande forte ν_1 centrée à 1293 cm⁻¹ d'abord à 223 K à partir de spectres infrarouges enregistrés à 0.03 cm⁻¹ [97], puis à 212 K à partir de spectres enregistrés à 0.013 cm⁻¹ [98]. Les valeurs publiées dans la référence [98] ont été incluses dans la base de données HITRAN 1992 [99]. Toutefois, des différences d'environ 30% sont observées entre ces deux mesures, ce qui est difficile à expliquer par les différentes températures et résolutions employées. Bien que l'influence de la température ait été étudiée dans ces travaux, la dépendance des sections efficaces en fonction de la pression totale et de la résolution spectrale n'a pas été étudiée en détail. Afin de clarifier les différences observées dans les travaux antérieurs et étudier l'influence de la résolution ainsi que celle de la température, des sections efficaces ont été déterminées à partir de spectres enregistrés entre 188 et 222 K pour des résolutions allant jusqu'à 0.004 cm⁻¹ [100]. Dans ce travail, une très faible variation des sections efficaces au maximum de la branche Q de la bande ν_1 a été constatée pour des résolutions comprises entre 0.025 et 0.1 cm⁻¹, alors qu'aux résolutions inférieures ou supérieures à cette gamme, ces sections efficaces sont très affectées. Par ailleurs, à partir des spectres enregistrés à 0.025 cm⁻¹, une variation très faible des sections efficaces est observée en fonction de la température (entre 201 et 222 K), ce qui est très important pour la détection de ClONO₂

dans les spectres atmosphériques. Ces sections efficaces déterminées entre 201 et 222 K ont été incluses dans la base de données GEISA 1997 [101]. Un point sur les comparaisons a montré que les mesures de Davidson *et al.* [97] à 223 K et à 296 K sont inférieures de 31 et 12% aux valeurs de Ballard *et al.* [98] à 213 K et à 296 K respectivement, de 14% aux valeurs de Tuazon et Wallington [96] à 296 K, et de 22% aux valeurs mesurées par Orphal *et al.* [100] à 222 K.

En ce qui concerne l'influence de la pression totale sur les sections efficaces d'absorption, des spectres de ClONO₂ élargis par N₂ à 0.01 cm⁻¹ de résolution ont été enregistrés à 223 K dans les régions des bandes ν_1 , ν_2 et ν_3 (centrée vers 809 cm⁻¹), pour des pressions totales correspondant aux pressions dans la stratosphère (entre 1.8 et 103.2 Torr) [88]. Les sections efficaces de la branche *Q* de la bande ν_1 ne varient pas beaucoup en fonction de la pression totale, tandis qu'un effet beaucoup plus important de la pression totale a été observé sur les sections efficaces de la branche *Q* de la bande ν_2 , avec une baisse d'environ 20% lorsque la pression totale augmente de 1.8 à 103.2 Torr. Ceci peut notamment avoir un impact sur la détermination de la concentration de ClONO₂ puisque si les sections efficaces de la branche *Q* vers 780 cm⁻¹ diminuent considérablement entre 1.8 et 103.2 Torr, les concentrations de ClONO₂ dans la stratosphère, déterminées par la branche *Q* de la bande ν_2 , pourront être décalées jusqu'à 20% vers des valeurs plus faibles. D'autres mesures de sections efficaces de la branche *Q* de la bande ν_2 sont nécessaires pour confirmer l'effet indiqué par Orphal *et al.* [100] qui n'a pas été observé par Ballard *et al.* [98]. Il faut souligner que les concentrations de ClONO₂ déterminées par Rinsland *et al.* [42] en utilisant les données de Ballard *et al.* [98] pour la branche *Q* de la bande ν_2 sont en désaccord avec les résultats des modèles qui tiennent compte de la chimie hétérogène dans la stratosphère et avec d'autres mesures atmosphériques. Des différences sont observées entre la concentration maximale de ClONO₂ déterminée à partir de la structure vers 780 cm⁻¹ et celle donnée par la prédiction (45°S à 55°S, valeur moyenne expérimentale à 28.2 km d'altitude : 0.94 ± 0.16 ppbv ; valeur théorique à 45°S : 1.56 ppbv [42]). Il a été conclu que l'effet de la pression totale sur les sections efficaces de la branche *Q* vers 780 cm⁻¹ semble être responsable, entre autres, de ces différences.

Dans un autre travail, les sections efficaces de la branche *Q* de la bande ν_2 ont été déterminées à 210 et 290 K entre 0.1 et 0.4 Torr par spectroscopie à diode laser accordable [102] et ont montré un bon accord avec les mesures à 213 et 296 K de la référence [98] par spectroscopie à transformée de Fourier, une fois que les différences entre les résolutions instrumentales ont été corrigées. Une autre partie de ce travail concerne la modélisation de la région de la bande ν_2 qui a été améliorée en incluant les bandes chaudes $\nu_2+\nu_6-\nu_6$ et $\nu_2+2\nu_9-2\nu_9$ dans l'analyse rotationnelle, au vu de leurs contributions non négligeables aux températures de la stratosphère.

Suite aux études dans la région de la branche Q de la bande ν_2 qui est très utilisée pour la télédétection de ClONO₂, des sections efficaces ont été déterminées à partir de spectres de ClONO₂ élargis par N₂ enregistrés à 223 K entre 1.8 et 103.2 Torr dans la région de la branche Q de la bande ν_5 centrée à 560 cm⁻¹ [88]. La bande ν_5 est également d'intérêt pour la télédétection puisqu'elle a été identifiée dans les spectres atmosphériques fournis par un spectromètre à TF embarqué sous ballon stratosphérique [103]. Ces spectres enregistrés au limbe ont couvert la région verticale de 17 à 38 km où la température augmente de 207 à 250 K tandis que la pression diminue de 99.3 à 3.1 Torr. Les sections efficaces d'Orphal *et al.* [88], ayant servi à déterminer les concentrations de ClONO₂ en fonction de l'altitude, et les spectres atmosphériques enregistrés avec l'instrument FIRS-2 du Smithsonian Astrophysical Observatory [103] ont permis de restituer les profils diurne et nocturne de la concentration de ClONO₂ entre 20 et 34 km d'altitude. Un bon accord est noté, d'une part, entre la distribution verticale observée et celle établie à partir des observations en occultation solaire de la branche Q de la bande ν_2 effectuées avec l'instrument MkIV du Jet Propulsion Laboratory [38,42] (cf. Figure 6.6), et, d'autre part, entre la distribution verticale observée et celle simulée par des modèles de chimie atmosphérique tels que celui de la référence [104]. Il est donc possible de déterminer la distribution verticale de ClONO₂ dans la stratosphère sans utiliser la branche Q de la bande ν_2 .

Les sections efficaces mesurées au laboratoire ont permis d'alimenter les bases de données spectroscopiques, d'importance pour la modélisation des absorptions atmosphériques des molécules. Le bilan de ces données et des paramètres de raie (positions et intensités de bande relatives) de ClONO₂ répertoriés dans HITRAN 1996 est présenté dans le travail de Goldman *et al.* [105]. La base de données HITRAN 1996 contient les paramètres de raie obtenus par Goldman *et al.* [106] (dont la liste des positions a été générée pour les bandes ν_2 et $\nu_2+\nu_9-\nu_9$ à partir des constantes spectroscopiques de Bell *et al.* [85]), ainsi que les sections efficaces des bandes ν_1 , ν_2 et ν_4 (vers 1735 cm⁻¹) mesurées à 213 et 296 K par Ballard *et al.* [98], incluses également dans HITRAN 1992. À cette base sont ajoutées les sections efficaces de la bande ν_1 déterminées à 201, 211 et 222 K par Orphal *et al.* [100]. Cependant, des améliorations sont à apporter pour les futures bases de données puisque, d'une part, les sections efficaces de la bande ν_5 ayant permis une restitution du profil de ClONO₂ n'ont pas été incluses et, d'autre part, il n'existe pas de sections efficaces de la bande ν_2 couvrant les températures de toute l'atmosphère terrestre (180-293 K).

Pour la modélisation des spectres atmosphériques, une extrapolation de la dépendance en température des sections efficaces de la bande ν_2 est nécessaire. De ce fait, des sections efficaces ont été déterminées à partir de spectres à TF enregistrés (à des résolutions comprises entre 0.002 et 0.008 cm⁻¹) entre 190 et 297 K pour des pressions de l'air comprises entre 0 et 156 hPa (les pressions partielles de ClONO₂

sont situées dans la gamme 0.3-1 hPa), afin de couvrir les conditions de l'atmosphère terrestre pertinentes pour l'étude de ClONO₂ [107].

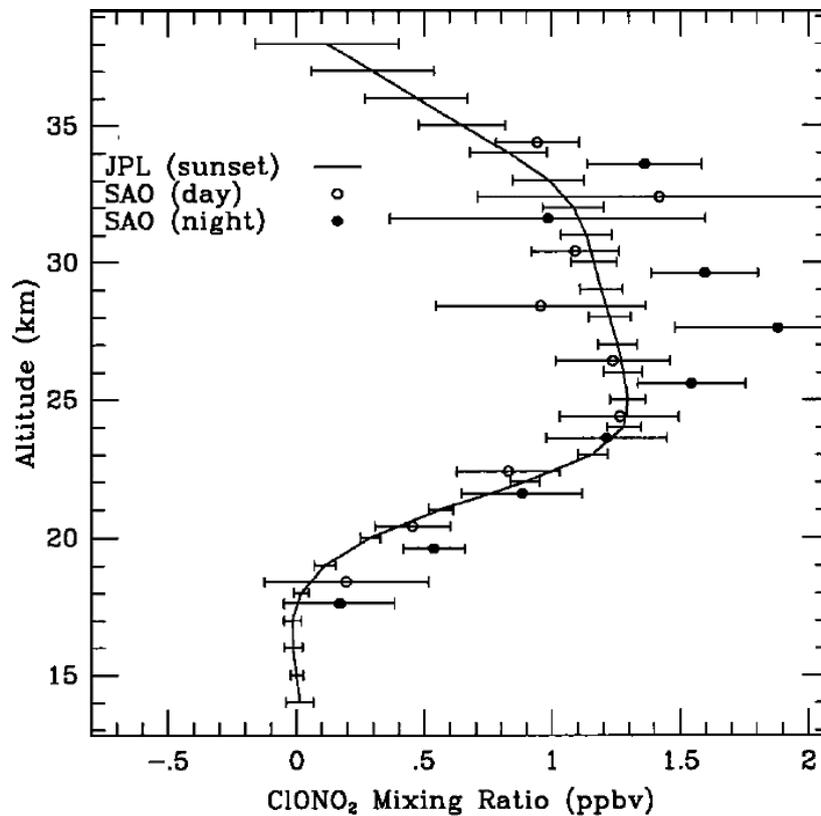


Figure 6.6 – Comparaison des profils de concentration de ClONO₂ obtenus à partir des mesures du spectromètre MkIV du *Jet Propulsion Laboratory* (JPL) utilisant la branche *Q* de la bande ν_2 (profil au coucher du soleil : courbe noire) [38,42] et de l'instrument FIRS-2 du *Smithsonian Astrophysical Observatory* (SAO) utilisant la branche *Q* de la bande ν_5 (profil diurne : points blancs, profil nocturne : points noirs) [103].

Un spectre ($T = 190$ K, $P_{\text{air}} = 0.6$ hPa) a été enregistré à haute résolution (0.00094 cm^{-1}) dans leur travail et a été exploité par Flaud *et al.* [90] pour une analyse raie-par-raie qui a permis de générer des listes des positions des bandes ν_2 et ν_3 . Lors de cette analyse, des spectres synthétiques ont été générés dans la région de la branche *Q* de la bande ν_2 et ont été ensuite comparés avec les spectres enregistrés par Wagner et Birk [107], permettant une modélisation précise dans la région vers 780 cm^{-1} dans les conditions de l'atmosphère terrestre. Les sections efficaces de Wagner et Birk ont été déterminées entre 690 et 1330 cm^{-1} à 190 , 219 , 249 et 296 K et ont été interpolées aux températures comprises entre 190 et 297 K à l'aide d'un polynôme empirique [107]. Dans leur travail qui prend en compte

les contributions des différentes sources d'erreur aux sections efficaces comme celles de la ligne de base, une incertitude de 2% a été retenue comme incertitude due à l'interpolation. Une comparaison des sections efficaces des bandes ν_1 et ν_2/ν_3 mesurées par Wagner et Birk à 219 K avec les travaux antérieurs indique que les sections efficaces à 213 et 296 K de Ballard *et al.* [98] diffèrent de 27%, tandis que des différences atteignant 6% sont observées en comparant aux données obtenues à 223 K par Orphal *et al.* [88,100]. En plus de couvrir les gammes de températures et de pressions de l'atmosphère terrestre, la liste des sections efficaces générée a servi pour la modélisation des spectres atmosphériques de MIPAS, et a permis de réduire les erreurs sur la concentration de ClONO₂ qui a été surestimée en utilisant les données de Ballard *et al.* [108]. Les sections efficaces de Wagner et Birk ont ainsi été incluses pour la première fois dans les bases de données HITRAN 2004 [109] et GEISA 2003 [110].

Bien que des données soient disponibles pour les régions des bandes utilisées pour la télédétection atmosphérique, il n'y a pas, à présent, de données spectroscopiques répertoriées pour les régions des vibrations de basse énergie de ClONO₂, comme celle de la torsion vers 120 cm⁻¹ où se trouve la bande ν_9 , impliquée dans les bandes chaudes observées. D'intérêt pour les applications atmosphériques, ces bandes chaudes nécessitent une analyse détaillée qui est à présent largement manquante. Avant notre étude, la région de la torsion a été observée uniquement à basse résolution et n'a pas bénéficié par conséquent d'une analyse précise par spectroscopie IR. Ce constat nous a conduit à modéliser pour la première fois la région de la torsion à haute résolution et de fournir une liste de raies pouvant être utilisée pour la validation satellitaire. Par ailleurs, aucune observation par spectroscopie IRTF n'a été mentionnée dans la littérature pour les vibrations de basse énergie ν_7 , ν_6 et ν_5 localisées respectivement vers 270, 430 et 560 cm⁻¹ et aussi impliquées dans les bandes chaudes. Ceci nous a conduit à enregistrer dans la région de l'infrarouge lointain les spectres de ces bandes, pour lesquelles des analyses détaillées à haute résolution jamais effectuées auparavant feront l'objet des perspectives de ce travail.

6.4. Partie expérimentale

Des spectres infrarouges de ClONO₂ ont été enregistrés sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, à très haute résolution (0.00102 cm⁻¹) à l'aide du même ensemble instrumental que celui utilisé pour l'enregistrement des spectres de ClNO₂ (cf. Figure 4.5 du chapitre 4). Comme ClNO₂, ClONO₂ se décompose rapidement au contact de métaux et des matériaux organiques. De ce fait, la cellule cryogénique multi-passages LISA-AILES en verre et matériaux inertes (voir chapitre 3) a été choisie. L'utilisation de cette cellule couplée au spectromètre à haute résolution dont la source est

le rayonnement synchrotron (opérant avec un courant de 500 mA dans l'anneau) a permis d'observer les vibrations de basse énergie ν_9 , ν_7 , ν_6 et ν_5 de la molécule avec de meilleures conditions expérimentales. Une séparatrice en My/Si de 6 μm d'épaisseur et, comme détecteur, un bolomètre au Si refroidi à 4 K ont été utilisés pour les enregistrements des spectres dans l'infrarouge lointain.

Les échantillons de ClONO₂ ont été synthétisés selon la procédure chimique présentée dans le chapitre 2 et conservés dans des tubes en verre Pyrex refroidis à l'azote liquide. Avant l'enregistrement des spectres, il faut au préalable passiver la cellule avec du N₂O₅ afin d'éviter une décomposition de la molécule et toute adsorption sur les parois de la cellule pendant l'acquisition du spectre.

Pour nos mesures, un spectre de référence à 220 K a d'abord été enregistré à 0.02 cm^{-1} pendant que la cellule était pompée sous vide en continu. Ensuite, une pression de 2.314 hPa de ClONO₂ a été introduite dans la cellule (en retirant le bain froid dans lequel plongeait le tube de ClONO₂ afin de laisser une partie du produit s'évaporer dans la cellule tout en mesurant la pression) afin de permettre d'observer la faible absorption de la bande ν_9 vers 120 cm^{-1} . Le spectre a été enregistré à très haute résolution (0.00102 cm^{-1}) et à 220 K dans la gamme spectrale 105-145 cm^{-1} avec un parcours optique de 27.2 m. Suite à ces enregistrements, 260 interférogrammes ont été moyennés en blocs de 10 scans sur une durée d'acquisition de 17 heures. Pour la transformée de Fourier, une correction de phase de type Mertz, une résolution de phase de 2 cm^{-1} , un « zero-filling » de 2, sans apodisation (option boxcar), ont été appliqués à la moyenne des interférogrammes. Le spectre de la région de la torsion a enfin été calibré avec 30 raies résiduelles de CO₂ et H₂O en utilisant les nombres d'onde répertoriés dans HITRAN, ce qui a conduit à une précision de $2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

En plus de la bande ν_9 , les autres vibrations de basse énergie, soient les vibrations ν_7 , ν_6 et ν_5 , ont été observées pour la première fois à haute résolution dans l'infrarouge lointain. Les spectres enregistrés dans les régions de chaque bande sont présentés dans les Figures 6.7 et 6.8 respectivement pour la bande ν_7 ainsi que les bandes ν_6 et ν_5 . Comme indiqué dans la Figure 6.7, le spectre de la bande ν_7 a été enregistré avec une pression de 2.314 hPa en raison de sa faible absorption vers 270 cm^{-1} . À cette pression, les absorptions des bandes ν_6 et ν_5 situées plus haut en énergie saturent et ont alors été observées à 0.06 hPa (cf. Figure 6.8). Par ailleurs, une impureté de HNO₃ reconnue par la branche Q intense de la bande ν_9 , qui correspond à la torsion de O-H autour de la liaison O-NO₂, est observée vers 460 cm^{-1} .

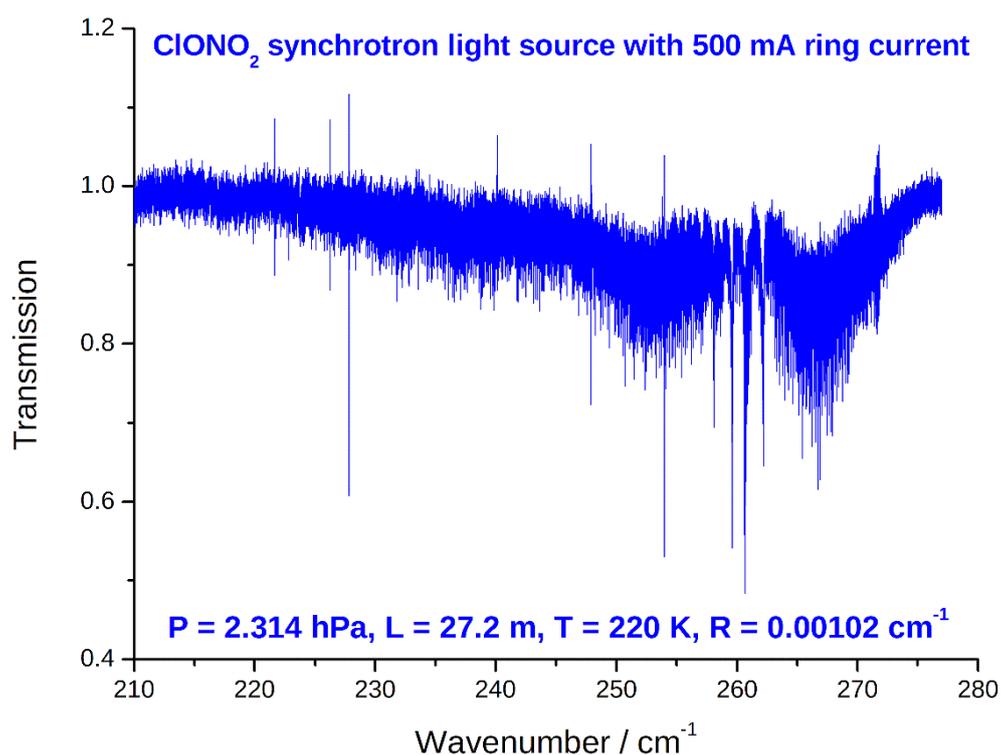


Figure 6.7 – Spectre IRTF à haute résolution de la bande faible ν_7 de ClONO₂ vers 260 cm^{-1} enregistré avec les conditions expérimentales spécifiques indiquées en bas.

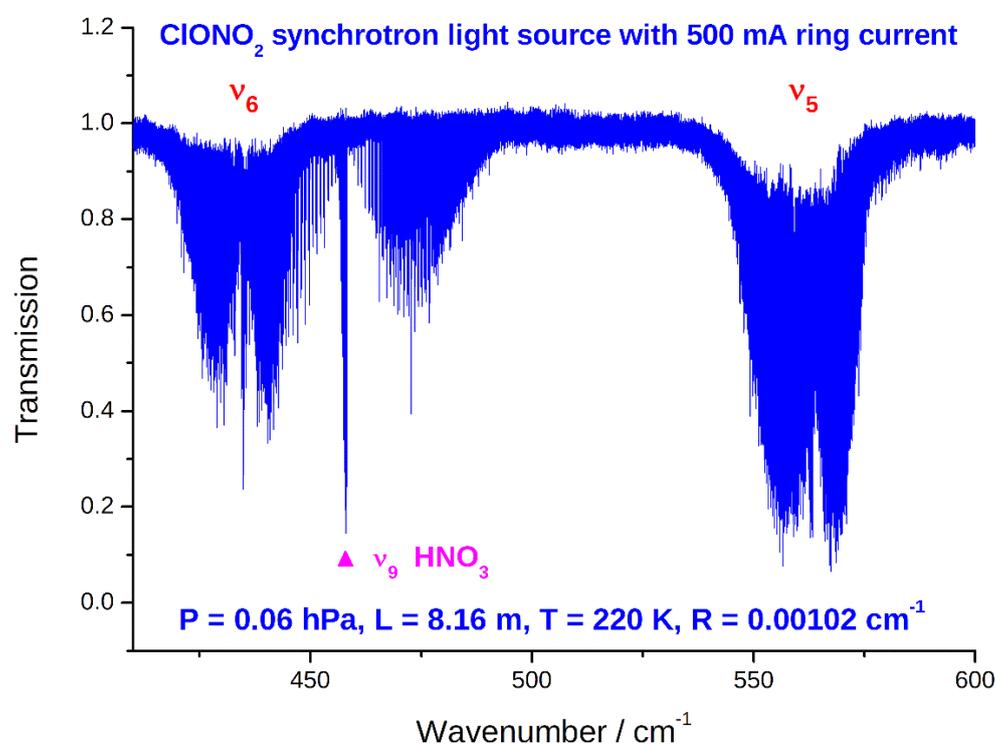


Figure 6.8 – Spectre IRTF à haute résolution des bandes fortes ν_6 et ν_5 de ClONO₂ localisées respectivement vers 430 et 560 cm^{-1} . Dans cette région spectrale, la présence de la forte branche Q de la bande ν_9 de HNO₃, correspondant à la torsion, est notée vers 460 cm^{-1} .

Contrairement à la bande ν_9 qui correspond à un mouvement de grande amplitude (torsion : vibration hors du plan), les bandes ν_7 , ν_6 et ν_5 correspondent à des vibrations dans le plan de la molécule (élongation ou pliage). La spectroscopie de ClONO₂ indique ce sont trois modes de symétrie A' qui correspondent respectivement au pliage de l'angle Cl–O–N, à l'élongation de la liaison N–O ainsi qu'au pliage O–N=O dans le plan. Pour des raisons de symétrie détaillées dans le **chapitre 1**, leurs absorptions se manifestent sous la forme d'une bande hybride de type a et b et des branches Q sont observées pour chacune des bandes dans les spectres IR. Ces informations sont à prendre en compte pour l'analyse de ces spectres très denses qui comportent la présence des deux isotopomères ³⁵ClONO₂ et ³⁷ClONO₂ ainsi que des bandes chaudes.

Dans ce manuscrit, seule l'analyse de la région de la torsion est présentée. Pour les autres vibrations de basse énergie, les analyses n'ont pas encore été effectuées et feront l'objet des perspectives de ce travail.

6.5. Analyse préliminaire de la région de la torsion

Le spectre enregistré à haute résolution dans la région de la torsion est présenté dans la **Figure 6.9** où des branches Q sont observées entre 110 et 125 cm⁻¹. Grâce aux conditions expérimentales utilisées, ces structures sont résolues et mieux visibles dans notre spectre que dans celui enregistré à basse résolution (0.06 cm⁻¹ avec apodisation) par Chance et Traub [83] (cf. **Figure 6.4**). La région vers 120 cm⁻¹ contient l'absorption du mode ν_9 de ClONO₂ qui correspond à la torsion du groupe Cl-O autour de la liaison O-NO₂, soit un mouvement de grande amplitude. La spectroscopie indique qu'il s'agit d'un mode de symétrie A'' qui présente la structure d'une bande de type c avec une branche Q visible dans les spectres IR, ce qui est également constaté dans notre spectre. Bien qu'une des structures observées soit attribuée au mode ν_9 , il faut identifier les autres structures et les attribuer.

Pour y parvenir, un diagramme d'énergie permettant d'identifier les différentes vibrations localisées dans la région de la torsion et les possibles interactions avec d'autres vibrations fondamentales a été établi (cf. **Figure 6.10**). Au vu de ce diagramme illustrant les polyades de la bande ν_9 (1^{ère} polyade : $2\nu_9/\nu_7$; 2^{ème} polyade : $3\nu_9/\nu_7+\nu_9$; 3^{ème} polyade : $4\nu_9/\nu_7+2\nu_9/2\nu_7$), nous pouvons constater, d'une part, que les structures observées correspondent au mode ν_9 et aux différentes bandes chaudes associées. Les attributions des sous-bandes de torsion ont été annotées dans le spectre observé pour les isotopomères ³⁵ClONO₂ et ³⁷ClONO₂ (cf. **Figure 6.9**). D'autre part, il existe des interactions de Fermi et de Coriolis qui perturbent les états vibrationnels excités $\nu_9 = 2, 3$ et impliquent d'autres états vibrationnels (comme $\nu_7 = 1$). L'analyse sera alors complexe puisque les deux isotopomères sont présents et il est nécessaire de prendre

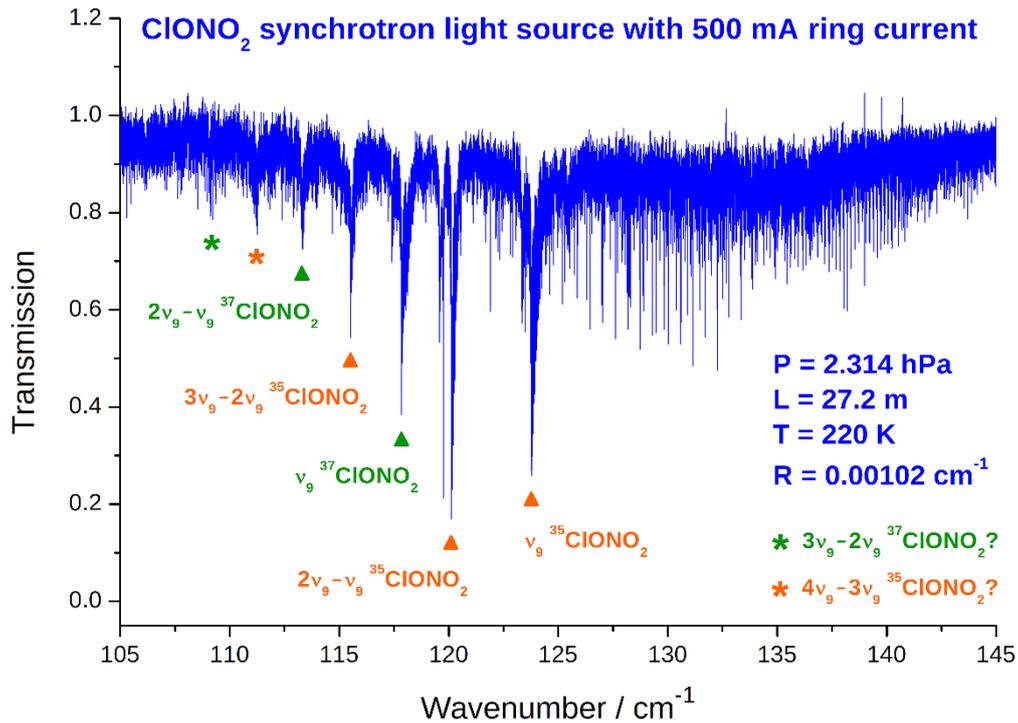


Figure 6.9 – Spectre à haute résolution de la région de la torsion de ClONO₂ vers 120 cm⁻¹, enregistré avec les conditions expérimentales spécifiques listées à droite. Les structures résolues des sous-bandes de torsion observées par leurs branches Q sont attribuées, suivant le diagramme d'énergie.

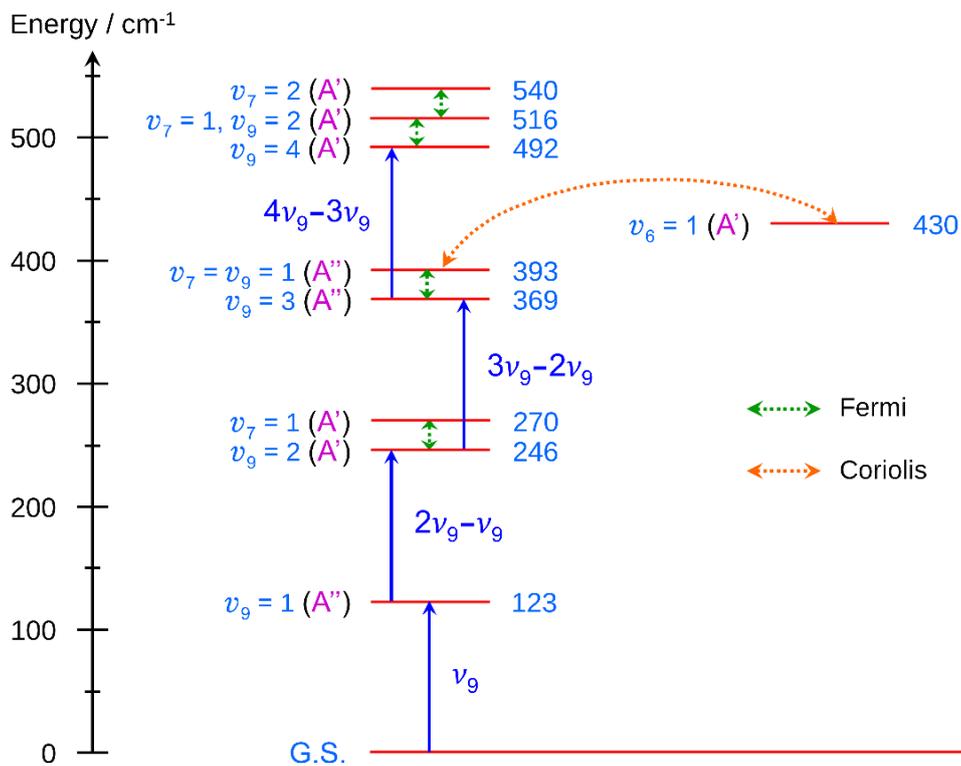


Figure 6.10 – Diagramme d'énergie de ClONO₂ en dessous de 550 cm⁻¹.

en compte ces différentes interactions pour une modélisation précise de la région vers 120 cm⁻¹.

L'analyse de la région de la torsion a été effectuée en utilisant l'Hamiltonien de Watson avec la réduction A dans la représentation I^r (voir chapitre 1) qui prend en compte les interactions susmentionnées. Actuellement, ceci a permis une première modélisation à haute résolution des bandes ν_9 des isotopomères ³⁵ClONO₂ et ³⁷ClONO₂, ainsi que celle de la bande chaude $2\nu_9-\nu_9$ de ³⁵ClONO₂, pour lesquelles des centres de bande, des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge ont été déterminées. Les résultats obtenus en collaboration avec J.-M. Flaud ne sont pas encore publiés et ne sont donc pas communiqués dans cette thèse.

Toutefois, nous présentons dans la **Figure 6.11** un aperçu de la qualité de l'analyse qui a été évaluée en simulant le spectre à haute résolution des bandes ν_9 des isotopomères ³⁵ClONO₂ et ³⁷ClONO₂, ainsi que de la bande chaude $2\nu_9-\nu_9$ de ³⁵ClONO₂. La comparaison des spectres montre que les structures rotationnelles des bandes sont bien reproduites par notre analyse. Un zoom des branches Q montre un très bon accord entre les spectres observé et calculé dans les **Figures 6.12 à 6.14** pour les 3 bandes modélisées à haute résolution.

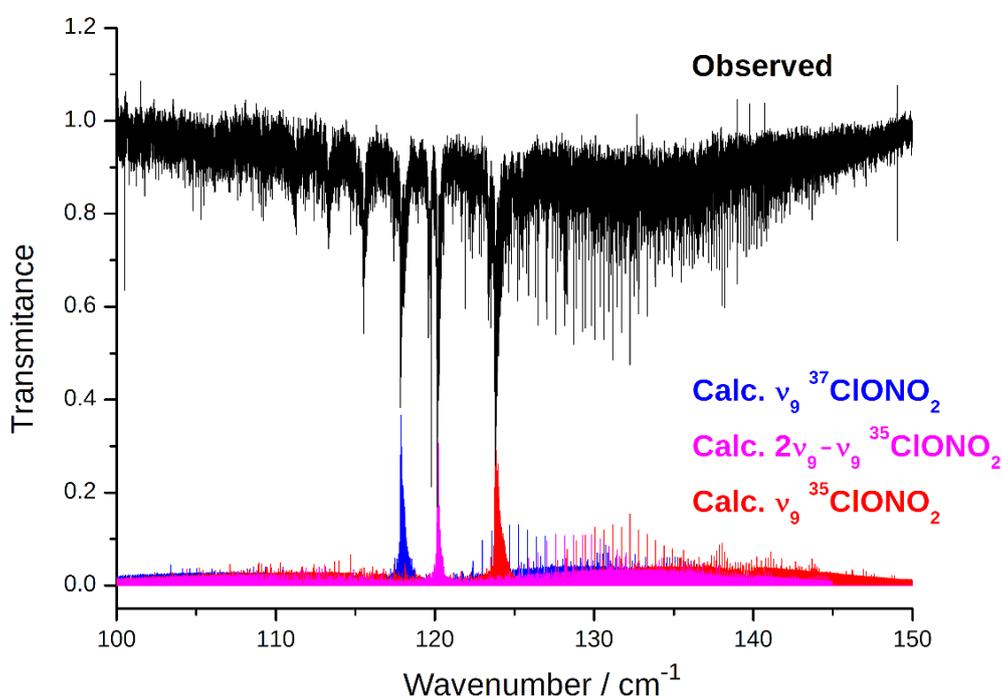


Figure 6.11 – Comparaison des spectres dans la région de la torsion de ClONO₂. En noir est représenté le spectre enregistré avec les conditions expérimentales indiquées dans la **Figure 6.9**. Les spectres synthétiques des bandes ν_9 de ³⁵ClONO₂ et ³⁷ClONO₂ sont représentés respectivement en rouge et bleu, tandis que celui de la bande chaude $2\nu_9-\nu_9$ de l'isotopomère le plus abondant est représenté en magenta.

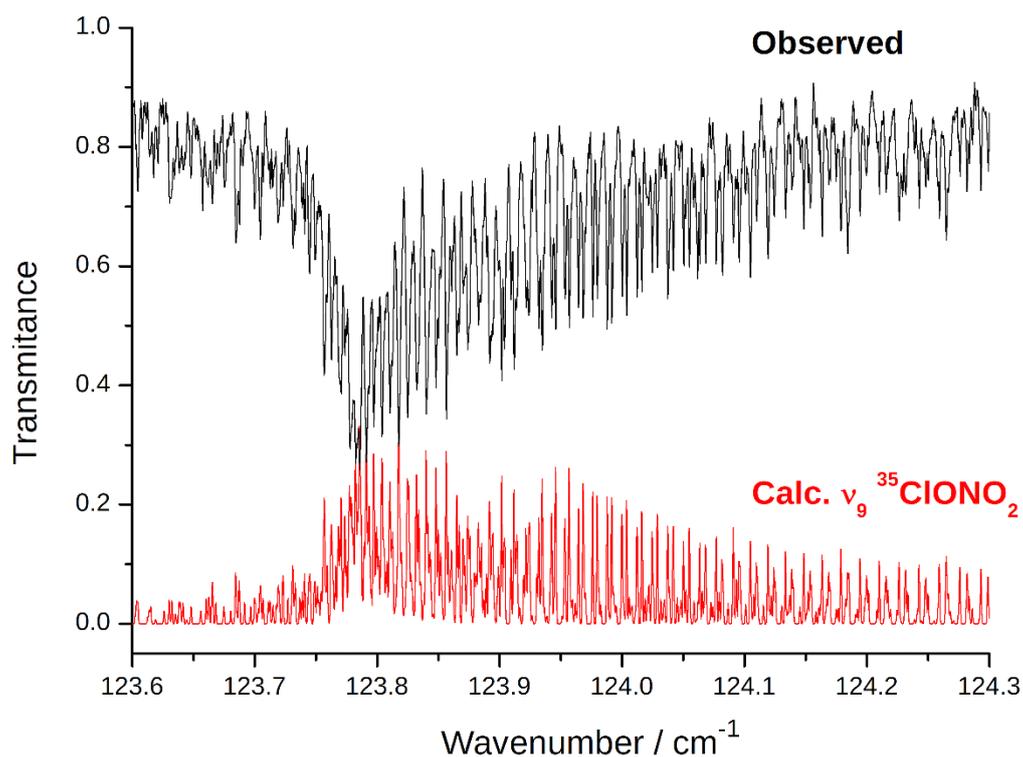


Figure 6.12 – Portion de la branche Q de la bande ν_9 de $^{35}\text{ClONO}_2$ vers 123.8 cm^{-1} , montrant des transitions rotationnelles bien reproduites.

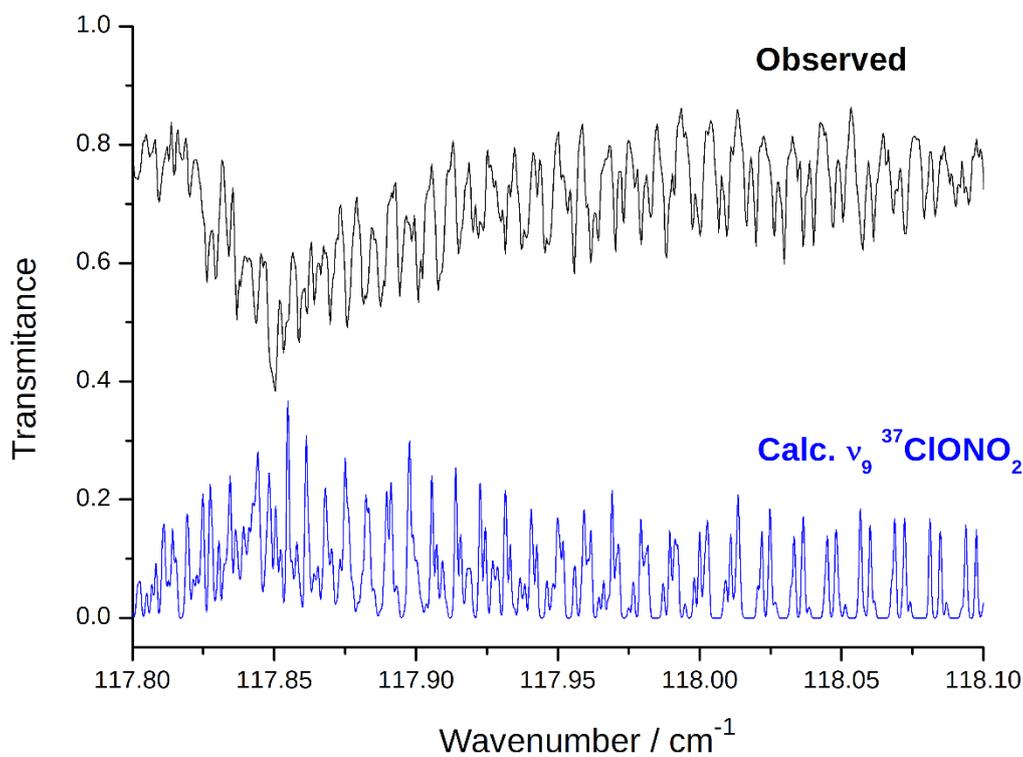


Figure 6.13 – Portion de la branche Q de la bande ν_9 de $^{37}\text{ClONO}_2$ vers 117.85 cm^{-1} , montrant également des transitions rotationnelles bien reproduites.

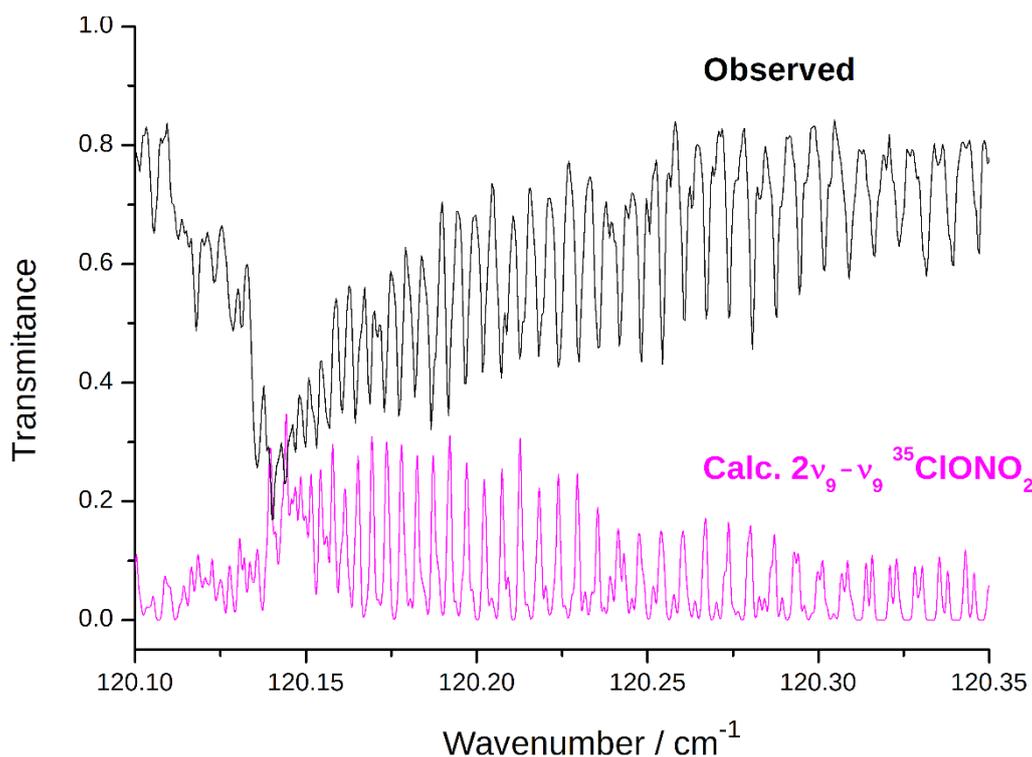


Figure 6.14 – Portion de la branche Q de la bande chaude $2\nu_9-\nu_9$ de $^{35}\text{ClONO}_2$ vers 120.15 cm^{-1} , illustrant le bon accord entre l'observation et la simulation.

6.6. Conclusions

La région de la torsion de ClONO₂ vers 120 cm^{-1} a fait l'objet pour la première fois d'une analyse détaillée à haute résolution (0.00102 cm^{-1}). Pour y parvenir, un spectre a été enregistré avec de meilleures conditions expérimentales et montre la présence de plusieurs branches Q qui correspondent à la bande ν_9 et aux différentes bandes chaudes associées telles que la bande $2\nu_9-\nu_9$. L'analyse de cette région est très complexe puisqu'il y a la présence des isotopomères $^{35}\text{ClONO}_2$ et $^{37}\text{ClONO}_2$ et il est nécessaire de prendre en compte les différentes interactions perturbant les différents niveaux d'énergie impliqués, comme l'interaction de Fermi entre les états $\nu_9 = 2$ et $\nu_7 = 1$. Actuellement, l'utilisation d'un modèle théorique prenant en compte les interactions a permis une première modélisation à haute résolution des bandes ν_9 des isotopomères $^{35}\text{ClONO}_2$ et $^{37}\text{ClONO}_2$, ainsi que celle de la bande chaude $2\nu_9-\nu_9$ de $^{35}\text{ClONO}_2$. La qualité de cette analyse a été vérifiée en comparant les spectres synthétiques au spectre observé, montrant des transitions rotationnelles bien reproduites par la simulation.

Cette modélisation constitue un premier pas pour l'analyse des bandes chaudes qui est actuellement largement manquante pour ClONO₂. Elle sera importante par exemple pour l'analyse de la bande chaude

$\nu_2+\nu_9-\nu_9$ qui est observée dans la région de 780 cm^{-1} , utilisée pour la télédétection atmosphérique de ClONO_2 . Par ailleurs, il faudra effectuer des analyses détaillées des autres vibrations de basse énergie de la molécule, à savoir les bandes ν_7 , ν_6 et ν_5 situées respectivement vers 270 , 430 et 560 cm^{-1} , qui n'ont jamais été observées à haute résolution avant ce travail. Leurs analyses feront partie des perspectives de ce travail. *In fine*, ces travaux permettront d'établir des listes de raies complètes dans l'ensemble de la région de l'infrarouge lointain qui pourront être utilisées pour les validations des mesures satellitaires.

Références du chapitre

- [1] Martin H, Jacobsen T. Über die bildung von NO_3Cl bei reaktionen zwischen chlordioxyd und oxyden des stickstoffs. *Angew Chem* 1955;67:524.
- [2] Martin H. Bildungsreaktionen des nitroxylchlorids. *Angew Chem* 1958;70:97-8. doi:10.1002/ange.19580700403.
- [3] Rowland FS, Spencer JE, Molina MJ. Stratospheric formation and photolysis of chlorine nitrate. *J Phys Chem* 1976;80:2711-3.
- [4] Monks PS. Chemistry of the atmosphere. In: Harrison RM, editor. Principles of environmental chemistry, Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2007, p. 8-79.
- [5] Brasseur GP, Solomon S. Aeronomy of the middle atmosphere: Chemistry and physics of the stratosphere and mesosphere. 3rd ed. Dordrecht: Springer; 2005.
- [6] Tolbert MA, Rossi MJ, Malhotra R, Golden DM. Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at Antarctic stratospheric temperatures. *Science* 1987;238:1258-60.
- [7] Tolbert MA, Rossi MJ, Golden DM. Antarctic ozone depletion chemistry: reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces. *Science* 1988;240:1018-21.
- [8] Hanson DR, Ravishankara AR. The reaction probabilities of ClONO_2 and N_2O_5 on polar stratospheric cloud materials. *J Geophys Res* 1991;96:5081-90.
- [9] Chubachi S. Preliminary result of ozone observations at Syowa station from February 1982 to January 1983. *Mem Natl Inst Polar Res Spec Issue Jpn* 1984;34:13-9.
- [10] Farman JC, Gardiner BG, Shanklin JD. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature* 1985;315:207-10.

- [11] Graedel TE, Crutzen PJ. Atmospheric change: an earth system perspective. New York: Freeman WH and Company; 1993.
- [12] Rowland FS, Spencer JE, Molina MJ. Stratospheric formation and photolysis of chlorine nitrate, *J Phys Chem* 1976;80:2711-3.
- [13] Murcray DG, Goldman A, Williams WJ, Murcray FH, Bonomo FS, Bradford CM, et al. Upper limit for stratospheric ClONO₂ from balloon-borne infrared measurements. *Geophys Res Lett* 1977;4:227-30.
- [14] Murcray DG, Goldman A, Murcray FH, Murcray FJ, Williams WJ. Stratospheric distribution of ClONO₂. *Geophys Res Lett* 1979;6:857-59.
- [15] Rinsland CP, Goldman A, Murcray DG, Murcray FJ, Bonomo FS, Blatherwick RD, et al. Tentative identification of the 780-cm⁻¹ ν_4 Q branch of chlorine nitrate in high resolution solar absorption spectra of the stratosphere. *J Geophys Res* 1985;90:7931-43.
- [16] Payan S, Camy-Peyret C, Jeseck P, Hawat T, Durry G. First direct simultaneous HCl and ClONO₂ profile measurements in the Arctic vortex. *Geophys Res Lett* 1998;25:2663-6.
- [17] Sen B, Osterman GB, Salawitch RJ, Toon GC, Margitan JJ, Blavier J-F, et al. The budget and partitioning of stratospheric chlorine during the 1997 Arctic summer. *J Geophys Res* 1999;104:26653-65.
- [18] Toon GC, Blavier J-F, Sen B, Margitan JJ, Webster CR, May RD, et al. Comparison of MkIV balloon and ER-2 aircraft measurements of atmospheric trace gases. *J Geophys Res* 1999;104:26779-90.
- [19] Toon GC, Sen B, Blavier J-F, Sasano Y, Yokota T, Kanzawa H, et al. Comparison of ILAS and MkIV profiles of atmospheric trace gases measured above Alaska in May 1997. *J Geophys Res* 2002;107:ILS 8-1-6. doi: 10.1029/2001JD000640.
- [20] Zander R, Demoulin P. Spectroscopic evidence for the presence of the ν_4 -Q branch of chlorine nitrate (ClONO₂) in ground-based infrared solar spectra. *J Atmos Chem* 1988;6:191-200.
- [21] Farmer CB, Toon GC, Schaper PW, Blavier J-F, Lowes LL. Stratospheric trace gases in the spring 1986 Arctic atmosphere. *Nature* 1987;329:126-30.
- [22] Notholt J, von Clarmann T, Adrian GP, Schrems O. Ground-based FTIR measurements of ClONO₂ vertical column amounts in the Arctic. *Geophys Res Lett* 1994;21:1359-62.
- [23] Notholt J, von der Gathen P, Peil S. Heterogeneous conversion of HCl and ClONO₂ during the Arctic winter 1992/1993 initiating ozone depletion. *J Geophys Res* 1995;100:11269-74.

- [24] Adrian GP, Baumann M, Blumenstock T, Fischer H, Friedle A, Gerhardt L, et al. First results of ground-based FTIR measurements of atmospheric trace gases in north Sweden and Greenland during EASOE. *Geophys Res Lett* 1994;21:1343-6.
- [25] Blumenstock T, Fischer H, Friedle A, Hase F, Thomas P. Column amounts of ClONO_2 , HCl, HNO_3 , and HF from ground-based FTIR measurements made near Kiruna, Sweden in late winter 1994. *J Atmos Chem* 1997;26:311-21.
- [26] Wegner A, Stiller GP, von Clarmann T, Maucher G, Blumenstock T, Thomas P. Sequestration of HNO_3 in polar stratospheric clouds and chlorine activation as monitored by ground-based Fourier transform infrared solar absorption measurements. *J Geophys Res* 1998;103:22181-200.
- [27] Blumenstock T, Kopp G, Hase F, Hochschild G, Mikuteit S, Raffalski U, et al. Observation of unusual chlorine activation by ground-based infrared and microwave spectroscopy in the late Arctic winter 2000/01. *Atmos Chem Phys* 2006;6:897-905.
- [28] Bell W, Martin NG, Gardiner TD, Swann NR, Woods PT, Fogal PF, et al. Column measurements of stratospheric trace species over Åre, Sweden, in the winter 1991-1992. *Geophys Res Lett* 1994;21:1347-50.
- [29] Galle B, Mellqvist J, Arlander DW, Fløisand I, Chipperfield MP, Lee AM. Ground based FTIR measurements of stratospheric species from Harestua, Norway during SESAME and comparison with models. *J Atmos Chem* 1999;32:147-64.
- [30] Virolainen YA, Timofeyev YM, Poberovskii AV, Kirner O, Hoepfner M. Chlorine nitrate in the atmosphere over St. Petersburg. *Izv Atmos Ocean Phy* 2015;51:49-56.
- [31] Batchelor RL, Kolonjari F, Lindenmaier R, Mittermeier RL, Daffer W, Fast H, et al. Four Fourier transform spectrometers and the Arctic polar vortex: instrument intercomparison and ACE-FTS validation at Eureka during the IPY springs of 2007 and 2008. *Atmos Meas Tech* 2010;3:51-66.
- [32] Mellqvist J, Galle B, Blumenstock T, Hase F, Yashcov D, Notholt J, et al. Ground-based FTIR observations of chlorine activation and ozone depletion inside the Arctic vortex during the winter of 1999/2000. *J Geophys Res* 2002;107:SOL 6-1-16. doi: 10.1029/2001JD001080, 2002.
- [33] Bell W, Paton Walsh C, Gardiner TD, Woods PT, Donohoe L, Gould A, et al. Ground-based FTIR measurements of stratospheric trace species from Aberdeen during winter and spring 1993/94 and 1994/95 and comparison with a 3D model. *J Atmos Chem* 1998;30:119-30.
- [34] Bell W, Paton Walsh C, Woods PT, Gardiner TD, Chipperfield MP, Lee AM. Ground-based FTIR measurements with high temporal resolution. *J Atmos Chem* 1998;30:131-40.

- [35] Kohlhepp R, Ruhnke R, Chipperfield MP, De Mazière M, Notholt J, Barthlott S. Observed and simulated time evolution of HCl, ClONO₂, and HF total column abundances. *Atmos Chem Phys* 2012;12:3527-56.
- [36] Coffey MT, Mankin WG, Goldman A. Airborne measurements of stratospheric constituents over Antarctica in the austral spring, 1987: 2. Halogen and nitrogen trace gases. *J Geophys Res* 1989;94:16597-613.
- [37] Mankin WG, Coffey MT, Goldman A, Schoeberl MR, Lait LR, Newman PA. Airborne Measurements of stratospheric constituents over the Arctic in the winter of 1989. *Geophys Res Lett* 1990;17:473-6.
- [38] Toon GC, Farmer CB, Schaper PW, Lowes LL, Norton RH. Composition measurements of the 1989 Arctic winter stratosphere by airborne infrared solar absorption spectroscopy. *J Geophys Res* 1992;97:7939-61.
- [39] Toon GC, Blavier J-F, Solario JN, Szeto JT. Airborne observations of the 1992 Arctic winter stratosphere by FTIR solar absorption spectroscopy. *Proc SPIE – Int Soc Opt Eng (Opt Meth Atmos Chem)* 1993;1715:457-67.
- [40] Zander R, Rinsland CP, Farmer CB, Brown LR, Norton RH. Observation of several chlorine nitrate (ClONO₂) bands in stratospheric infrared spectra. *Geophys Res Lett* 1986;13:757-60.
- [41] Zander R, Gunson MR, Foster JC, Rinsland CP, Namkung J. Stratospheric ClONO₂, HCl, and HF concentration profiles derived from Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment Spacelab 3 observations: an update. *J Geophys Res* 1990;95:20519-25.
- [42] Rinsland CP, Gunson MR, Abrams MC, Zander R, Mahieu E, Goldman A, et al. Profiles of stratospheric chlorine nitrate (ClONO₂) from atmospheric trace molecule spectroscopy/ATLAS 1 infrared solar occultation spectra. *J Geophys Res* 1994;99:18895-900.
- [43] Rinsland CP, Gunson MR, Abrams MC, Lowes LL, Zander R, Mahieu E, et al. April 1993 Arctic profiles of stratospheric HCl, ClONO₂, and CCl₂F₂ from atmospheric trace molecule spectroscopy/ATLAS 2 infrared solar occultation spectra. *J Geophys Res* 1995;100:14019-27.
- [44] Rinsland CP, Gunson MR, Salawitch RJ, Michelsen HA, Zander R, Newchurch MJ, et al. ATMOS/ATLAS-3 measurements of stratospheric chlorine and reactive nitrogen partitioning inside and outside the November 1994 Antarctic vortex. *Geophys Res Lett* 1996;23:2365-8.

-
-
- [45] Nakajima H, Sugita T, Irie H, Saitoh N, Kanzawa H, Oelhaf H. Measurements of ClONO₂ by the Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) in high-latitude stratosphere: new products using version 6.1 data processing algorithm. *J Geophys Res* 2006;111:D11S19. doi: 10.1029/2005JD006441.
- [46] Hayashida S, Sugita T, Ikeda N, Toda Y, Irie H. Temporal evolution of ClONO₂ observed with Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) during Arctic late winter and early spring in 1997. *J Geophys Res* 2007;112:D14311. doi: 10.1029/2006JD008108.
- [47] Griesfeller A, von Clarmann T, Griesfeller J, Höpfner M, Milz M, Nakajima H. Intercomparison of ILAS-II version 1.4 and version 2 target parameters with MIPAS-Envisat measurements. *Atmos Chem Phys* 2008;8:825-43.
- [48] Mahieu E, Zander R, Duchatelet P, Hannigan JW, Coffey MT, Mikuteit S, et al. Comparisons between ACE-FTS and ground-based measurements of stratospheric HCl and ClONO₂ loadings at northern latitudes. *Geophys Res Lett* 2005;32:L15S08. doi: 10.1029/2005GL022396, 2005.
- [49] Nassar R, Bernath PF, Boone CD, Clerbaux C, Coheur PF, Dufour G, et al. A global inventory of stratospheric chlorine in 2004. *J Geophys Res* 2006;111:D22312. doi: 10.1029/2006JD007073.
- [50] Dufour G, Nassar R, Boone CD, Skelton R, Walker KA, Bernath PF, et al. Partitioning between the inorganic chlorine reservoirs HCl and ClONO₂ during the Arctic winter 2005 from the ACE-FTS. *Atmos Chem Phys* 2006;6:2355-66.
- [51] Santee ML, MacKenzie IA, Manney GL, Chipperfield MP, Bernath PF, Walker KA, et al. A study of stratospheric chlorine partitioning based on new satellite measurements and modeling. *J Geophys Res* 2008;113:D12307. doi: 10.1029/2007JD009057.
- [52] Wolff MA, Kerzenmacher T, Strong K, Walker KA, Toohey M, Dupuy E, et al. Validation of HNO₃, ClONO₂, and N₂O₅ from the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS). *Atmos Chem Phys* 2008;8:3529-62.
- [53] Jones A, Qin G, Strong K, Walker KA, McLinden CA, Toohey M, et al. A global inventory of stratospheric NO_y from ACE-FTS. *J Geophys Res* 2011;116:D17304. doi: 10.1029/2010JD015465.
- [54] Sheese PE, Walker KA, Boone CD, McLinden CA, Bernath PF, Bourassa AE, et al. Validation of ACE-FTS version 3.5 NO_y species profiles using correlative satellite measurements. *Atmos Meas Tech* 2016;9:5781-810.
-
-

- [55] Fischer H, Oelhaf H. Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb emission spectrometers. *Appl Optics* 1996;35:2787-96.
- [56] von Clarmann T, Wetzel G, Oelhaf H, Friedl-Vallon F, Linden A, Maucher G, et al. ClONO₂ vertical profile and estimated mixing ratios of ClO and HOCl in winter Arctic stratosphere from Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding limb emission spectra. *J Geophys Res* 1997;102:16157-68.
- [57] Höpfner M, von Clarmann T, Fischer H, Glatthor N, Grabowski U, Kellmann S, et al. First spaceborne observations of Antarctic stratospheric ClONO₂ recovery: austral spring 2002. *J Geophys Res* 2004;109:D11308. doi: 10.1029/2004JD004609.
- [58] Höpfner M, von Clarmann T, Fischer H, Funke B, Glatthor N, Grabowski U, et al. Validation of MIPAS ClONO₂ measurements. *Atmos Chem Phys* 2007;7:257-81.
- [59] von Clarmann T, Höpfner M, Kellmann S, Linden A, Chauhan S, Funke B, et al. Retrieval of temperature, H₂O, O₃, HNO₃, CH₄, N₂O, ClONO₂ and ClO from MIPAS reduced resolution nominal mode limb emission measurements. *Atmos Meas Tech* 2009;2:159-75.
- [60] Arnone E, Hauchecorne A. Stratosphere NO_y species measured by MIPAS and GOMOS onboard ENVISAT during 2002-2010: influence of plasma processes onto the observed distribution and variability. *Space Sci Rev* 2011;168:315-32.
- [61] Arnone E, Castelli E, Papandrea E, Carlotti M, Dinelli BM. Extreme ozone depletion in the 2010-2011 Arctic winter stratosphere as observed by MIPAS/ENVISAT using a 2-D tomographic approach. *Atmos Chem Phys* 2012;12:9149-65.
- [62] Wetzel G, Oelhaf H, Friedl-Vallon F, Kleinert A, Maucher G, Nordmeyer H, et al. Long-term intercomparison of MIPAS additional species ClONO₂, N₂O₅, CFC-11, and CFC-12 with MIPAS-B measurements. *Ann Geophys* 2013;56:6329. doi: 10.4401/ag-6329.
- [63] Raspollini P, Carli B, Carlotti M, Ceccherini S, Dehn A, Dinelli BM, et al. Ten years of MIPAS measurements with ESA Level 2 processor V6 - Part 1: retrieval algorithm and diagnostics of the products. *Atmos Meas Tech* 2013;6:2419-39.
- [64] von Clarmann T, Johansson S. Chlorine nitrate in the atmosphere. *Atmos Chem Phys* 2018;18:15363-86.

-
-
- [65] Rinsland CP, Chiou LS, Goldman A, Hannigan JW. Multi-decade measurements of the long-term trends of atmospheric species by high-spectral-resolution infrared solar absorption spectroscopy. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2010;111:376-83.
- [66] De Mazière M, Thompson AM, Kurylo MJ, Wild JD, Bernhard G, Blumenstock T, et al. The Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC): history, status and perspectives. *Atmos Chem Phys* 2018;18:4935-64.
- [67] FORUM, Far-infrared-Outgoing-Radiation Understanding and Monitoring. <https://www.forum-ee9.eu/> [accessed 19 April 2020].
- [68] Suenram RD, Johnson DR, Glasgow LC, Meakin PZ. Laboratory microwave spectrum of ClONO₂ and evidence for the existence of ClONO. *Geophys Res Lett* 1976;3:611-4.
- [69] Suenram RD, Johnson DR. Microwave spectrum of chlorine nitrate (ClNO₃). *J Mol Spectrosc* 1977;65:239-48.
- [70] Suenram RD, Lovas FJ. Millimeter wave spectrum of chlorine nitrate. *J Mol Spectrosc* 1984;105:351-9.
- [71] Müller HSP, Helminger P, Young SH. Millimeter and submillimeter spectroscopy of chlorine nitrate: the Cl quadrupole tensor and the harmonic force field. *J Mol Spectrosc* 1997;181:363-78.
- [72] Butler RAH, Albert S, Petkie DT, Helminger P, De Lucia FC. The millimeter-wave spectrum of chlorine nitrate (ClONO₂): the $2\nu_9$ and ν_7 vibrational states. *J Mol Spectrosc* 2002;213:8-14.
- [73] Butler RAH, Petkie DT, Helminger P, De Lucia FC. The millimeter-wave spectrum of chlorine nitrate (ClONO₂): the $3\nu_9$ and $\nu_7\nu_9$ interacting dyad. *J Mol Spectrosc* 2003;220:150-2.
- [74] Petkie DT, Butler RAH, Helminger P, De Lucia FC. Molecular structure, spectral constants, and Fermi resonances in chlorine nitrate. *J Mol Struct* 2004;695-6:287-93.
- [75] Butler RAH, Petkie DT, Helminger P, De Lucia FC, Kisiel Z. The rotational spectrum of chlorine nitrate (ClONO₂): the $\nu_5/\nu_6\nu_9$ dyad. *J Mol Spectrosc* 2007;243:1-9.
- [76] Butler RAH, Petkie DT, Helminger P, De Lucia FC, Bialkowska-Jaworska E, Kisiel Z. The millimeter-wave spectrum of chlorine nitrate (ClONO₂): the ν_6 vibrational state. *J Mol Spectrosc* 2007;244:113-6.
- [77] Kisiel Z, Bialkowska-Jaworska E, Butler RAH, Petkie DT, Helminger P, Medvedev IR, De Lucia FC. The rotational spectrum of chlorine nitrate (ClONO₂) in the four lowest $n\nu_9$ polyads. *J Mol Spectrosc* 2009;254:78-86..
-
-

- [78] Brändle K, Schmeisser M, Luttke W. Infrarot-spektrum und struktur des NO₃Cl. Chem Ber 1960;93:2300.
- [79] Arvia AJ, Cafferata LFR, Schumacher HJ. Das infrarotspektrum und die struktur von NO₃Cl und NO₃F. Chem Ber 1963;96:1187.
- [80] Miller RH, Bernitt DL, Hisatsune IC. Infrared spectra of isotopic halogen nitrates. Spectrochim Acta 1967;23A:223-36.
- [81] Fleming JW. Far infrared rotational and torsional absorption spectra of chlorine nitrate. Chem Phys Lett 1977;50:107-11.
- [82] Fleming JW. Precise submillimetre wave interferometric studies on atmospheric and stratospheric gases. Infrared Phys 1978;18:791-7.
- [83] Chance KV, Traub WA. The torsional spectrum of chlorine nitrate. J Mol Spectrosc 1982;95:306-12.
- [84] Carten KP, Lovejoy RW. Modelling the chlorine nitrate ν_4 vibration-rotation band. J Quant Spectrosc Radiat Transfer 1991;46:513-7.
- [85] Bell W, Duxbury G, Stuart DD. High-resolution spectra of the ν_4 band of chlorine nitrate. J Mol Spectrosc 1992;152:283-97.
- [86] Xu S, Blake TA, Sharpe SW. High-resolution IR spectroscopy of the ν_4 fundamental band of chlorine nitrate. J Mol Spectrosc 1996;175:303-14.
- [87] Domenech JL, Flaud J-M, Fraser GT, Andrews AM, Lafferty WJ, Watson PL. Infrared diode-laser molecular-beam spectrum of the ν_2 band of chlorine nitrate at 1293 cm⁻¹. J Mol Spectrosc 1997;183:228-33.
- [88] Orphal J. Spectroscopie infrarouge à haute résolution de molécules instables d'intérêt atmosphérique : ClONO₂, ClNO₂ et BrONO₂. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Orsay, No d'ordre : 3510, 1995. 153 pp.
- [89] Orphal J, Morillon-Chapey M, Diallo A, Guelachvili G. High-resolution infrared spectra and harmonic force field of chlorine nitrate. J Phys Chem 1997;A101:1062-7.
- [90] Flaud J-M, Orphal J, Lafferty WJ, Birk M, Wagner G. High-resolution vib-rotational analysis of the ν_3 and ν_4 spectral regions of chlorine nitrate. J Geophys Res 2020;107:ACH 16-1-9. doi:10.1029/2002JD002628.

-
-
- [91] Flaud J-M, Lafferty WJ, Orphal J, Birk M, Wagner G. First high-resolution analyses of the ν_8 and $\nu_8+\nu_9$ spectral regions of $^{35}\text{ClONO}_2$: determination of the ν_9 band centre. *Mol Phys* 2003;101:1527-33.
- [92] Lafferty WJ, Flaud J-M, Birk M, Wagner G, Orphal J. High resolution ro-vibrational analysis of the ν_2 spectral region of chlorine nitrate. *Mol Phys* 2005;103:521-6.
- [93] Graham RA, Tuazon EC, Winer AM, Pitts Jr JN, Molina LT, Beaman L, et al. High resolution infrared absorptivities for gaseous chlorine nitrate. *Geophys Res Lett* 1977;4:3-5.
- [94] Murcray DG, Goldman A. *CRC Handbook of High Resolution Infrared Laboratory Spectra of Atmospheric Interest*. 1st ed. Boca Raton, Fla: CRC Press; 1981.
- [95] Massie ST, Goldman A, Murcray DG, Gille JC. Approximate absorption cross sections of F12, F11, ClONO_2 , N_2O_5 , HNO_3 , CCl_4 , CF_4 , F21, F113, F114, and HNO_4 . Technical Note NCAR/TN-258+STR, NCAR, Boulder, Colo., 1985. 32 pp.
- [96] Tuazon EC, Wallington TJ. Infrared absorption coefficients of gaseous chlorine nitrate at 296 K. *Geophys Res Lett* 1989;16:331-4.
- [97] Davidson JA, Cantrell CA, Shetter RE, McDaniel AH, Calvert JG. Absolute infrared absorption cross sections for ClONO_2 at 296 and 223 K. *J Geophys Res* 1987;92:10921-5.
- [98] Ballard J, Johnston WB, Gunson MR, Wassell PT. Absolute absorption coefficients of ClONO_2 infrared bands at stratospheric temperatures. *J Geophys Res* 1988;93:1659-65.
- [99] Rothman LS, Gamache RR, Tipping RH, Rinsland CP, Smith MAH, Benner D, et al. The HITRAN molecular database: editions of 1991 and 1992. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1992;48:469-507.
- [100] Orphal J, Morillon-Chapey M, Guelachvili G. High-resolution absorption cross sections of chlorine nitrate in the ν_2 band region around 1292 cm^{-1} at stratospheric temperatures. *J Geophys Res* 1994;99:14549-55.
- [101] Jacquinet-Husson N, Arié E, Ballard J, Barbe A, Bjoraker G, Bonnet B, et al. The 1997 spectroscopic GEISA databank. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1999;62:205-54.
- [102] McPheat R, Duxbury G. Absorption coefficients of ClONO_2 at 780 cm^{-1} . *J Geophys Res* 1996;101:6803-10.
- [103] Johnson DG, Orphal J, Toon GC, Chance KV, Traub WA, Jucks KW, et al. Measurement of chlorine nitrate in the stratosphere using the ν_4 and ν_5 bands. *Geophys Res Lett* 1996;23:1745-8.
-
-

- [104] Froidevaux L, Allen M, Yung YL. A critical analysis of ClO and O₃ in the mid-latitude stratosphere. *J Geophys Res* 1985;90:12999-3029.
- [105] Goldman A, Rinsland CP, Flaud J-M, Orphal J. ClONO₂: spectroscopic line parameters and cross-sections in 1996 HITRAN. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1998;60:875-82.
- [106] Goldman A, Rinsland CP, Murcray FJ, Blatherwick RD, Murcray DG. High resolution studies of heavy NO_y molecules in atmospheric spectra. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1994;52:367-77.
- [107] Wagner G, Birk M. New infrared spectroscopic database for chlorine nitrate. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2003;82:443-60.
- [108] Oelhaf H, Wetzel G, Höpfner M, Friedl-Vallon F, Glatthor N, Maucher G, et al. Interconsistency checks of ClONO₂ retrievals from MIPAS-B spectra by using different bands and spectroscopic parameter. In: Smith WL, Timofeyev YM, editors. *Proceedings of the International Radiation Symposium, St. Petersburg/Russia, 24-29 July 2000*. Hampton, Virginia, USA: Deepak Publ, 2001. p. 615-8.
- [109] Rothman LS, Jacquemart D, Barbe A, Benner DC, Birk M, Brown LR, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2005;96:139-204.
- [110] Jacquinet-Husson N, Scott NA, Chédin A, Garceran K, Armante R, Chursin AA, et al. The 2003 edition of the GEISA/IASI spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2005;95:429-67.

Conclusions et perspectives

Cette thèse a été consacrée à l'étude, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de trois composés chlorés d'intérêt pour l'atmosphère terrestre : le chlorure de nitryle (ClNO_2), le phosgène (Cl_2CO) et le nitrate de chlore (ClONO_2). Les résultats obtenus dans cette thèse peuvent être répartis en deux catégories, à savoir l'analyse à haute résolution (0.00102 cm^{-1}) des bandes infrarouges qui permet de produire des données spectroscopiques précises (positions et intensités de raies), et la détermination des sections efficaces d'absorption. L'ensemble de ces données spectroscopiques sont nécessaires pour l'interprétation des spectres atmosphériques fournis par les plateformes d'observation.

Conclusions générales

Les travaux entrepris pour les molécules ClNO_2 et ClONO_2 relèvent de la première catégorie de résultats malgré leurs spectres infrarouges denses (en raison de la présence des isotopomères $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$ ainsi que des bandes chaudes dues aux vibrations de basse énergie). Ces travaux ont été rendus possibles grâce au rayonnement synchrotron de la ligne AILES de SOLEIL et à l'utilisation de meilleures conditions expérimentales (haute résolution, basse température, long parcours, faible pression). Leur utilisation a permis notamment d'observer des structures bien résolues des vibrations d'intérêt de ces deux molécules dans les régions de l'infrarouge lointain et moyen avec un meilleur rapport signal-sur-bruit.

Il est important de souligner que la spectroscopie des molécules ClNO_2 et ClONO_2 est rendue difficile par leur synthèse chimique très complexe. En effet, d'un point de vue expérimental, la stabilité de ces deux molécules a été un problème qu'il a fallu considérer dans nos études puisqu'elles se décomposent en présence de lumière, de chaleur, et d'humidité, et sont très réactives vis-à-vis des métaux et des matériaux organiques. De ce fait, cela a nécessité de prendre beaucoup plus de précautions pour leur synthèse chimique et pour l'enregistrement des spectres, contrairement aux molécules stables.

Concernant ClNO_2 , les spectres IR ont été enregistrés dans la région vers 790 cm^{-1} comportant les absorptions des bandes $2\nu_3$, $\nu_3+\nu_6$, ν_2 et $2\nu_6$, ainsi que dans les régions des trois vibrations de basse énergie vers 370 , 410 et 652 cm^{-1} où absorbent respectivement les bandes ν_3 , ν_6 et ν_4 . Les analyses rotationnelles ont été effectuées pour les régions vers 790 et 370 cm^{-1} avec des modèles théoriques adéquats et ont permis une détermination précise des centres de bande ainsi que des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge pour les isotopomères $^{35}\text{ClNO}_2$ et $^{37}\text{ClNO}_2$.

Pour la région vers 790 cm^{-1} , l'utilisation d'un modèle théorique (Hamiltonien de Watson) prenant en compte les interactions de Fermi (impliquant les états $v_3 = 2$ et $v_6 = 2$) et de Coriolis (impliquant l'état $v_3 = v_6 = 1$) qui perturbent l'état $v_2 = 1$ était nécessaire. Au total, 2579 niveaux d'énergie rotationnels ont été reproduits (à la précision expérimentale) avec une déviation standard à mieux que $3.5 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$. Pour la région vers 370 cm^{-1} correspondant à l'absorption de la bande ν_3 , la modélisation a été effectuée avec un Hamiltonien de Watson classique et a permis de reproduire (à la précision expérimentale) un total de 6331 transitions avec une déviation standard de $2.0 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$. Dans les deux régions, les spectres synthétiques reproduisent très bien les structures rotationnelles observées. Ces analyses ont permis de générer des listes de positions et d'intensités relatives pour les deux régions, pouvant être exploitées dans les bases de données spectroscopiques afin de tester une détection atmosphérique de ClONO₂ dans les domaines de l'infrarouge moyen et lointain via des instruments embarqués à bord de satellites.

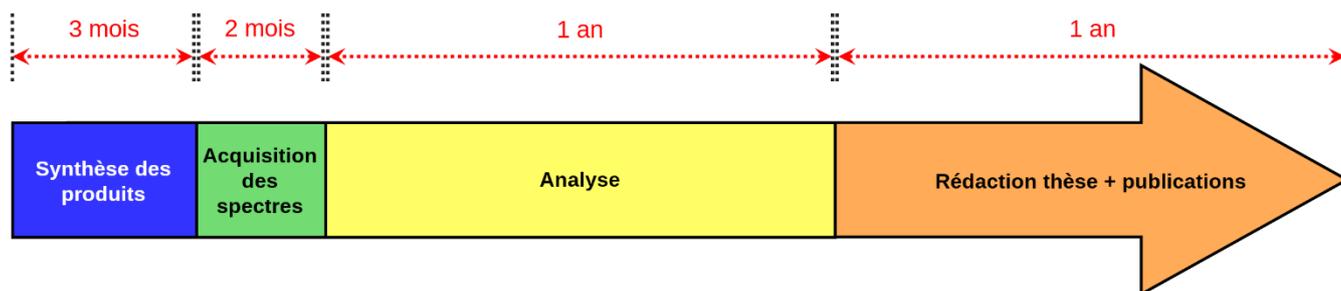
En ce qui concerne ClONO₂, l'intérêt des travaux s'est porté sur les régions des quatre vibrations de basse énergie localisées vers 120 , 270 , 430 et 560 cm^{-1} , où absorbent respectivement les bandes ν_9 , ν_7 , ν_6 et ν_5 . Elles sont impliquées dans les nombreuses bandes chaudes observées dans les « fenêtres » atmosphériques utilisées pour la télédétection du composé. La bande chaude $\nu_2 + \nu_9 - \nu_9$ observée dans la région de 780 cm^{-1} , une des régions très privilégiées par les instruments satellitaires, peut être citée à titre d'exemple. Il faut souligner qu'il n'existe, avant ce travail, aucune observation à haute résolution des vibrations de basse énergie de ClONO₂. Ceci nous a donc motivés à enregistrer leurs spectres dans la région de l'infrarouge lointain avec de meilleures conditions expérimentales. Actuellement, une première modélisation à haute résolution de la région de la torsion vers 120 cm^{-1} , précisément des bandes ν_9 des isotopomères ³⁵ClONO₂ et ³⁷ClONO₂, ainsi que celle de la bande chaude $2\nu_9 - \nu_9$ de ³⁵ClONO₂, a été effectuée en utilisant un modèle théorique qui prend en compte les interactions, notamment celle de Fermi impliquant les états $\nu_9 = 2$ et $\nu_7 = 1$. Les spectres synthétiques reproduisent très bien le spectre observé. De cette modélisation a découlé une liste de raies, incluant les positions et les intensités relatives. Cette analyse détaillée permettra une modélisation de la bande chaude $\nu_2 + \nu_9 - \nu_9$, actuellement manquante pour ClONO₂. Ces travaux permettront *in fine*, une restitution bien plus précise du profil de concentration de ClONO₂ dans l'atmosphère terrestre.

Pour la troisième molécule étudiée dans cette thèse, à savoir Cl₂CO, il existe de nombreux travaux de spectroscopie IR à haute résolution qui ont permis de générer des listes de positions et d'intensités relatives pour chaque bande de vibration-rotation. Cependant, en soutien à la télédétection satellitaire, notamment pour la modélisation des spectres atmosphériques, il est indispensable de fournir une liste de raies incluant également les intensités absolues de raies ou les sections efficaces d'absorption.

Effectuer une analyse raie-par-raie sur des spectres denses étant extrêmement difficile, une approche plus réaliste, consistant à mesurer des intensités de bande et/ou des sections efficaces dans les conditions atmosphériques, a donc été adoptée. Les travaux menés pour cette molécule relèvent de la deuxième catégorie de résultats. De telles mesures existent dans la littérature seulement à température ambiante, or des écarts de 40 à 60% ont été relevés entre elles. Par ailleurs, il faut mentionner que les bandes chaudes présentes dans les spectres IR ont une contribution non négligeable à température ambiante. Ces problématiques nous ont ainsi amenés à mesurer des intensités de bande en fonction de la température, d'une part pour clarifier les résultats des travaux antérieurs et d'autre part, pour évaluer/comprendre la contribution des bandes chaudes. Pour y parvenir, des spectres IR de Cl_2CO élargis par N_2 ont alors été enregistrés à 0.1 cm^{-1} pour trois températures : 300, 250 et 199 K. Pour les six bandes observées dans les spectres (ν_2/ν_4 à 577.31 cm^{-1} , ν_5 à 851.01 cm^{-1} , $\nu_2+\nu_6$ à 1014.78 cm^{-1} , $\nu_2+\nu_5$ à 1414.92 cm^{-1} , $2\nu_5$ à 1681.38 cm^{-1} , et ν_1 à 1828.20 cm^{-1}), des intensités intégrées ont été déterminées. Une comparaison entre nos valeurs mesurées à 300 K et les données des trois travaux antérieurs a montré que nos valeurs sont en excellent accord (à mieux que 4%) avec les données de Hopper *et al.* [1], et présentent un bon accord avec les données du PNNL [2]. En revanche, elles sont en désaccord avec les mesures de Lovell et Jones [3] où des différences maximales atteignant $\sim 43\%$ ont été relevées pour les bandes. En plus de cette comparaison, la dépendance en température des intensités intégrées des bandes a été étudiée et indique qu'elle n'est pas négligeable (avec des différences maximales variant de 7.5 à $\sim 31\%$) lorsque la température diminue de 300 à 199 K. Cet effet est dû aux faibles absorptions qui se chevauchent et qui proviennent des bandes voisines telles que les harmoniques, les bandes de combinaison, de différence et les bandes chaudes. Il serait important de vérifier cette hypothèse en enregistrant des spectres de Cl_2CO pur à haute résolution dans la gamme de températures utilisée pour nos mesures.

Pour résumer, l'ensemble de ces travaux a permis d'accroître la connaissance de la spectroscopie de vibration-rotation avec la détermination précises des paramètres spectroscopiques (positions, intensités de raies et sections efficaces d'absorption) pour les molécules ClNO_2 , Cl_2CO et ClONO_2 . Ces données de qualité seront fournies aux bases des données internationales HITRAN et GEISA et permettront une meilleure modélisation de leurs spectres atmosphériques. La liste des publications, des communications orales et des posters en rapport avec cette thèse est donnée dans l'Annexe.

Enfin, le calendrier temporel ci-dessous donne une indication du temps passé aux différents aspects de mes activités de thèse.



Il faut noter que durant ces trois années de thèse, j'ai consacré une partie de mon temps de travail à l'enseignement en tant que moniteur (64 heures/an pendant 3 ans).

Perspectives

Bien que les travaux effectués dans le cadre de cette thèse constituent une avancée majeure dans la spectroscopie de ces trois molécules, ils ouvrent des perspectives multiples, notamment en ce qui concerne les molécules ClNO_2 et ClONO_2 . En effet, durant cette thèse, des spectres à haute résolution de nombreuses vibrations de basse énergie de ClNO_2 et ClONO_2 ont été enregistrés pour la première fois. Leurs analyses feront l'objet des perspectives de ce travail et permettront l'étude des bandes de combinaison et des bandes chaudes associées :

- * ClNO_2 : analyse à haute résolution des bandes ν_6 (410 cm^{-1}), ν_4 (652 cm^{-1}), $\nu_2+\nu_3$ (1162 cm^{-1}), $\nu_2+\nu_6$ (1200 cm^{-1}), et $\nu_2+\nu_4$ (1444 cm^{-1}).
- * ClONO_2 : analyse à haute résolution des bandes ν_7 (270 cm^{-1}), ν_6 (430 cm^{-1}), et ν_5 (560 cm^{-1}).

Ces analyses permettront de compiler des bases de données spectroscopiques pour tester une détection atmosphérique de ClNO_2 et ClONO_2 , à l'avenir, dans la région de l'infrarouge lointain, en particulier avec l'instrument FORUM (*Far-infrared Outgoing Radiation Understanding and Monitoring*), qui couvrira une nouvelle fenêtre ($150\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$) et volera à l'horizon 2026 en synergie avec l'instrument IASI-NG (*Infrared Atmospheric Sounding Interferometer – New Generation*), qui, prévu à l'horizon 2022, va sonder l'infrarouge thermique dans la région $645\text{-}2760 \text{ cm}^{-1}$ et aura deux fois plus de performances en termes de résolution spectrale et de rapport signal-sur-bruit.

Références

- [1] Hopper MJ, Russell JW, Overend J. Vibrational intensities. XVI. COF_2 , COCl_2 , and COBr_2 . J Chem Phys 1968;48:3765-72.

- [2] Sharpe S, Johnson T, Sams R, Chu RP, Rhoderick G, Johnson P. Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc* 2004;58:1452-61.
- [3] Lovell RJ, Jones EA. Infrared intensities and bond moments in phosgene and thiophosgene. *J Mol Spectrosc* 1960;4:173-89.

Annexe

Publications et communications en rapport avec cette thèse

1. Publications dans des revues avec comité de lecture

- [A.1] [Anantharajah A](#), Kwabia Tchana F, Flaud J-M, Manceron L, Orphal J, Wagner G, Birk M. High-resolution analysis of the 83.3 μm absorption of the chlorine nitrate ClONO_2 molecule. J Quant Spectrosc Radiat Transf, **en préparation** (2021).
- [A.2] [Anantharajah A](#), Kwabia Tchana F, Manceron L, Orphal J, Flaud J-M. New analysis of line positions of the ν_3 bands of $^{35}\text{ClNO}_2$ and $^{37}\text{ClNO}_2$ around 370 cm^{-1} . J Quant Spectrosc Radiat Transf 2020;**253**:107078.
- [A.3] [Anantharajah A](#), Kwabia Tchana F, Manceron L, Ndao M, Flaud J-M, Landsheere X. Integrated band intensities and absorption cross sections of phosgene (Cl_2CO) in the mid-infrared at 199, 250 and 300 K. J Quant Spectrosc Radiat Transf 2019;**234**:71-7.
- [A.4] Flaud J-M, [Anantharajah A](#), Kwabia Tchana F, Manceron L, Orphal J, Wagner G, Birk M. High-resolution analysis of the 12.6 μm spectral region of the nitryl chloride ClNO_2 molecule. J Quant Spectrosc Radiat Transf 2019;**224**:217-21.

2. Communications dans des conférences nationales et internationales

2.1. Communications orales

Le nom souligné indique la personne qui a présenté la communication.

- [O.1] [Anantharajah A](#), Kwabia Tchana F, Flaud J-M, Manceron L, Orphal J. **New line positions analysis of the ν_3 bands of $^{35}\text{ClNO}_2$ and $^{37}\text{ClNO}_2$ at 370 cm^{-1} .** 15th SOLEIL Users' Meeting (SUM 2020), 16-17 janvier 2020, St-Aubin, France.

[O.2] [Anantharajah A](#), Kwabia Tchana F, Flaud J-M, Manceron L, Orphal J, Wagner G, Birk M. **High-resolution analysis of the 12.6 μm spectral region of the nitryl chloride ClNO_2 molecule.** 26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS 2019), 26-30 août 2019, Dijon, France.

[O.3] [Anantharajah A](#), Kwabia Tchana F, Flaud J-M, Manceron L, Orphal J, Wagner G, Birk M. **High-resolution analysis of the 12.6 μm spectral region of the nitryl chloride ClNO_2 molecule.** 14th SOLEIL Users' Meeting (SUM 2019), 17-18 janvier 2019, Gif-sur-Yvette, France.

2.2. Communications par affiches

[P.1] [Anantharajah A](#), Kwabia Tchana F, Flaud J-M, Manceron L, Orphal J, Wagner G, Birk M. **Analyse à haute résolution de l'absorption à 12.6 μm de la molécule de chlorure de nitryle ClNO_2 .** 13^{ème} Journées de Spectroscopie Moléculaire (JSM-Créteil2019), 21-23 mai 2019, Créteil, France.

RÉSUMÉ

Spectroscopie infrarouge lointain et moyen à haute résolution par transformée de Fourier de molécules complexes d'intérêt atmosphérique : ClNO_2 , Cl_2CO et ClONO_2

La mesure des concentrations d'espèces à l'état de trace, susceptibles d'avoir un impact notable sur la santé, le climat ou la stabilité de la couche d'ozone constitue un véritable défi. Les prochaines missions spatiales, prévues à haute sensibilité, apporteront un progrès *si et seulement si* les paramètres spectraux nécessaires sont disponibles. Pour certaines espèces d'intérêt atmosphérique telles que le chlorure de nityle (ClNO_2), le phosgène (Cl_2CO) et le nitrate de chlore (ClONO_2), les données spectroscopiques sont incomplètes ou quasiment inexistantes. Le défi dans cette thèse consiste à obtenir des paramètres spectroscopiques (positions et intensités de raies ou sections efficaces d'absorption) pour ces espèces, en vue des applications atmosphériques. Cependant, hormis Cl_2CO , la spectroscopie de ClNO_2 et ClONO_2 est rendue difficile par leur synthèse chimique très complexe, leur réactivité avec les métaux et les matériaux organiques et leur instabilité en présence de lumière et chaleur. De plus, ces molécules sont assez lourdes (présence du chlore avec ses deux isotopomères) et présentent des spectres denses et assez compliqués par de nombreuses perturbations qui affectent les niveaux de vibration-rotation.

Dans le cas de ClNO_2 , des spectres ont été enregistrés dans la gamme $300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ avec de meilleures conditions expérimentales (haute résolution, basse température, long parcours, faible pression) en utilisant le rayonnement synchrotron de la ligne AILES à SOLEIL. Des modélisations précises des régions à 370 et 790 cm^{-1} ont été effectuées. Ces régions pourront être exploitées pour une future télédétection atmosphérique par spectroscopie IRTF respectivement par les instruments FORUM et IASI-NG. Les vibrations de basse énergie de ClONO_2 jamais observées à haute résolution avant ce travail ont également été mesurées. Une première modélisation de la région de la torsion vers 120 cm^{-1} est présentée dans cette thèse. L'analyse de ces vibrations sera utile pour modéliser les bandes chaudes dans les fenêtres atmosphériques où ClONO_2 est actuellement détecté, et *in fine* permettra d'aboutir à une restitution bien plus précise du profil de concentration de ClONO_2 . Concernant Cl_2CO , des sections efficaces ont été mesurées au LISA, d'une part, à température ambiante pour clarifier les données des travaux antérieurs et, d'autre part, dans les conditions stratosphériques en soutien à la télédétection satellitaire.

Mots-clés : Spectroscopie à TF à haute résolution, Rayonnement synchrotron, Absorption infrarouge, Atmosphère terrestre, Télédétection satellitaire, Positions et intensités de raies, Sections efficaces d'absorption, Toupies asymétriques, Résonance, Constantes moléculaires, ClNO_2 , Cl_2CO , ClONO_2

ABSTRACT

High-resolution far- and mid-infrared Fourier transform spectroscopy of complex molecules of atmospheric interest: ClNO_2 , Cl_2CO and ClONO_2

Measuring concentrations of trace species that may have a significant impact on health, climate or the stability of the ozone layer, is a serious challenge. Future space missions, planned at high sensitivity, will bring progress *if and only if* the necessary spectral parameters are available. For some species of atmospheric interest such as nitryl chloride (ClNO_2), phosgene (Cl_2CO) and chlorine nitrate (ClONO_2), spectroscopic data are incomplete or almost non-existent. The challenge in this thesis is to get spectroscopic parameters (line positions and intensities or absorption cross sections) for these species in support of atmospheric applications. However, apart from Cl_2CO , spectroscopy of ClNO_2 and ClONO_2 is made difficult by their very complicated chemical synthesis, their reactivity with metals and organic materials, and their instability in the presence of light and heat. Moreover, these molecules are quite heavy (presence of chlorine with its two isotopomers) and exhibit dense spectra that are quite complicated by numerous perturbations affecting vibration-rotation levels.

In the case of ClNO_2 , spectra were recorded in the range $300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ with much improved experimental conditions (high resolution, low temperature, long path, low pressure) using the synchrotron radiation of the AILES beamline at SOLEIL. Precise modelling of the 370 and 790 cm^{-1} regions has been performed. These regions could be used for a future atmospheric remote sensing by FTIR spectroscopy respectively by FORUM and IASI-NG instruments. The low energy vibrations of ClONO_2 that have been never observed at high resolution before this work were also measured. A first modelling of the torsional region around 120 cm^{-1} is presented in this thesis. The analysis of these vibrations will be useful for the modelling of hot bands in the atmospheric windows where ClONO_2 is currently detected, and *in fine* will lead to a much more precise retrieval of the ClONO_2 concentration profile. Regarding Cl_2CO , cross sections have been measured at LISA, on one hand, at room temperature to compare data with previous works and, on the other, in stratospheric conditions to support satellite remote sensing applications.

Keywords: High-resolution FT spectroscopy, Synchrotron radiation, Infrared absorption, Earth's atmosphere, Satellite remote sensing, Line positions and intensities, Absorption cross sections, Asymmetric tops, Resonance, Molecular constants, ClNO_2 , Cl_2CO , ClONO_2