

La modélisation des vibrations des molécules

Enjeux et applications

Céline Léonard, Philippe Carbonnière, Vincent Boudon, Tony Gabard et Dahbia Talbi

Résumé La connaissance des vibrations d'une molécule permet de l'identifier de façon univoque et d'observer indirectement les modifications de son comportement selon le milieu dans lequel elle se trouve. Le spectre vibrationnel d'une molécule peut donc être vu comme sa carte d'identité ; il permet d'identifier la présence d'une espèce chimique grâce à la lumière infrarouge (IR) qu'elle émet ou qu'elle absorbe. Cet article présente brièvement les modèles théoriques permettant de reproduire la vibration des molécules à partir du concept de l'oscillateur harmonique. En se basant sur des exemples issus de la recherche fondamentale, il est montré que l'accroissement des puissances de calcul rend possible l'utilisation de modèles de plus en plus élaborés, mais aussi la prise en compte d'un nombre d'atomes toujours plus grand dans les simulations, et permet ainsi l'étude de systèmes moléculaires de plus en plus complexes. L'importance de modéliser les vibrations moléculaires est mise en évidence *via* des illustrations liées à l'astrophysique. Par exemple, la modélisation du spectre IR du méthane permet de connaître une partie de la physico-chimie de l'atmosphère de Titan.

Mots-clés Spectroscopie IR, vibration moléculaire, théorie quantique, modélisation et simulation, astrophysique.

Abstract Modeling of the molecular vibrations: issues and applications
Knowledge of the molecular vibration allows to identify a molecule uniquely and indirectly to observe changes in its behavior according to its environment. The vibrational spectrum of a molecule can be seen as an identity card which allows identifying the presence of a chemical species by the infrared (IR) light it emits or absorbs. This article briefly presents the theoretical models to reproduce the vibration of molecules from the concept of the harmonic oscillator. Based on examples from theoretical research, it is shown that the increase in computing power makes possible the use of models more elaborate, but also taking into account an increasing number of atoms in the simulations, and allows the study of molecular systems increasingly complex. The importance to model the molecular vibrations is emphasized by examples related to astrophysics such as the modeling of the IR spectrum of methane that solves part of the physical chemistry of Titan's atmosphere.

Keywords IR spectroscopy, molecular vibration, quantum theory, modeling and simulation, astrophysics.

La connaissance des mouvements de vibration des molécules est fondamentale. Elle est la base de la spectroscopie infrarouge qui est une méthode courante d'analyse et de détection : le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformation d'angles, élongation de liaisons chimiques) qui sont caractéristiques de la molécule étudiée et révélateurs de sa présence. Cette technique est largement répandue dans toute activité économique faisant appel à la chimie analytique. Elle est utilisée dans le contrôle qualité des matières premières, des produits finis et des processus de leurs élaborations par réaction chimique. Ainsi elle permet, par exemple, d'apprécier la pureté d'un médicament, la qualité d'une fibre polymère ou d'un produit agroalimentaire. Elle est également utilisée pour le contrôle qualité de notre milieu, comme par exemple le dosage chimique de polluants dans l'eau, l'air ou les sols. Par extension, cette technique aide à surveiller l'évolution du climat sur Terre par l'analyse de la composition de roches et sédiments, la mesure de la composition chimique de notre atmosphère, l'évaluation de la concentration des gaz à effet

de serre. Au-delà de notre biosphère, cette approche permet l'identification d'espèces dans l'espace interstellaire et dans les atmosphères planétaires, abondant ainsi le corpus d'indices qui conduit à retracer, toujours plus précisément, l'histoire de la formation de l'Univers et de la vie.

L'interprétation d'un spectre vibrationnel expérimental n'est cependant pas triviale en raison du nombre important de signaux dont la position et l'intensité attendues peuvent être sensiblement affectées par des facteurs propres au système moléculaire d'étude⁽¹⁾ et par l'effet de son environnement (le solvant par exemple). À l'aide du développement combiné des descriptions mathématiques du phénomène de vibration moléculaire et de la technologie informatique, le chimiste théoricien peut fournir des résultats théoriques à l'expérimentateur. Il peut ainsi apporter une justification théorique à une interprétation et aider à l'identification d'une espèce chimique en prévoyant la totalité d'un spectre ou d'une région spectrale.

Si des résultats extrêmement précis (soit un écart inférieur à 10 cm^{-1} par rapport aux données expérimentales)

peuvent être obtenus pour de petits systèmes moléculaires (3-4 atomes), la gestion des données colossales qu'implique le traitement de plus gros systèmes (10-20 atomes) brise *a priori* toute tentative de traitement fiable. Dans ce contexte, l'objectif se résume à rechercher, produire ou améliorer les modèles descriptifs et les algorithmes de programmation pour tenter de modéliser des systèmes plus gros avec la même précision que des molécules de petite taille.

Le but de cet article est de définir les vibrations des molécules, de donner un bref aperçu des modèles théoriques qui permettent de traiter la vibration des molécules sans entrer dans les détails mathématiques et de présenter quelques exemples d'application pour démontrer l'efficacité de ces méthodes sur des systèmes de taille réduite. En particulier, nous allons illustrer ce que la modélisation théorique des vibrations moléculaires permet d'apporter dans le domaine de l'astrophysique. À titre d'exemples, nous nous intéresserons à la modélisation du spectre d'absorption du méthane de l'infrarouge au visible, dont la connaissance la plus précise possible est essentielle pour l'étude de la physico-chimie de certaines atmosphères planétaires telles que celle de Titan. Puis nous montrerons que, même avec les modèles les plus simples, les calculs théoriques ont permis de confirmer la présence dans l'espace interstellaire de systèmes de plus grande taille tels que les hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAH).

Modes de vibration

Dans le cas de molécules possédant N atomes, il existe $3N - 6$ modes de vibration possibles. En effet, les $3N$ degrés de liberté se réduisent de trois degrés pour la translation du centre de masse et de trois degrés pour la rotation d'ensemble pour les molécules non linéaires (deux pour les molécules linéaires). Ces $3N - 6$ degrés de liberté se décomposent en vibrations propres à la molécule appelées modes de vibration. Un mode de vibration correspond à une déformation de la molécule selon des directions privilégiées liées à sa symétrie et avec des amplitudes dépendant des masses des atomes. Ces modes de vibration peuvent être regroupés en plusieurs catégories telles que l'élongation, le pliage, la torsion, et le pliage hors du plan de la molécule (voir *figure 1*). Chacun est associé à une énergie donnée qui fera partie de la signature spectroscopique de la molécule. On rappelle que la spectroscopie consiste en l'échange d'énergie entre une espèce chimique et un rayonnement lumineux *via* une transition. Les modes d'élongation sont en général les modes associés aux transitions les plus énergétiques ($1\ 500 - 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$), alors que les modes de déformation angulaire sont classés dans le groupe des « empreintes digitales » et apparaissent à des énergies plus faibles ($50 - 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$).

Oscillateur harmonique : modèles classique et quantique

D'un point de vue classique, la vibration d'une liaison moléculaire AB, de longueur au repos R_0 , a comme analogie le mouvement oscillatoire harmonique d'une masse μ attachée à un ressort sans frottement, où μ correspond alors à la masse réduite des atomes A et B de la liaison en question. Les énergies cinétique et potentielle de ce système oscillant peuvent varier continuellement entre 0 et E_i , l'énergie initiale de l'ensemble. L'évolution temporelle de la position de la masse liée à l'élongation du ressort peut être déterminée exactement par les lois de Newton de la mécanique classique. La trajectoire est liée à la fréquence d'oscillation ω , où $\omega = \sqrt{k/\mu}$ et k est la constante de raideur du ressort. Sans force extérieure, ce mouvement oscillatoire se perpétue infiniment.

Dans la réalité, l'évolution temporelle de la longueur de la liaison d'une molécule ne peut pas être connue exactement. En effet, la relation d'Heisenberg qui s'applique à tout système physique de taille inférieure au nanomètre, impose que lorsque l'énergie de vibration d'une liaison est connue précisément, il n'est pas possible de connaître la longueur de la liaison avec la même précision. Il est donc nécessaire de passer au modèle quantique. Dans ce cadre, l'énergie de vibration est discrète et est associée au nombre quantique v . Le modèle le plus simple de la vibration d'une liaison quantique est appelé modèle harmonique et a une analogie directe avec le modèle classique décrit ci-dessus. La vibration de la liaison est caractérisée par sa fréquence dite « harmonique », ω , où comme précédemment, ω dépend de la force de la liaison et de la masse réduite μ . L'énergie de vibration est alors donnée par :

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Cette énergie étant exacte, la longueur de la liaison ne peut alors pas être connue précisément. Seule la densité de probabilité de longueur peut être accessible par la théorie quantique. Dans la limite des hautes énergies de vibration seulement, la vibration de la liaison devient classique. Dans la suite, l'énergie de vibration pourra également être associée au nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (exprimé en cm^{-1}), où $\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}$.

Pour un système polyatomique comprenant $3N - 6$ modes de vibration, l'énergie d'un état vibrationnel est donc donnée par l'expression :

$$\sum_{i=1}^{3N-6} E_{v_i} = \sum_{i=1}^{3N-6} \hbar \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

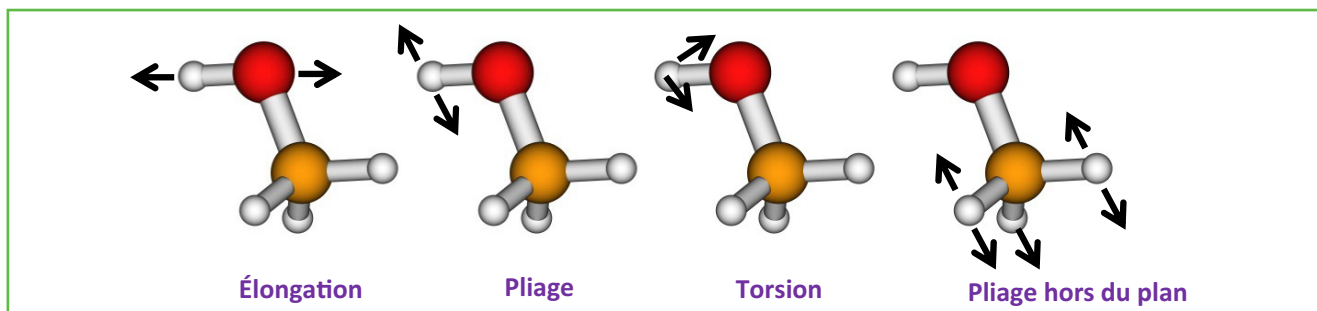


Figure 1 - Sélection de modes de vibration simplifiés pour la molécule de méthanol.

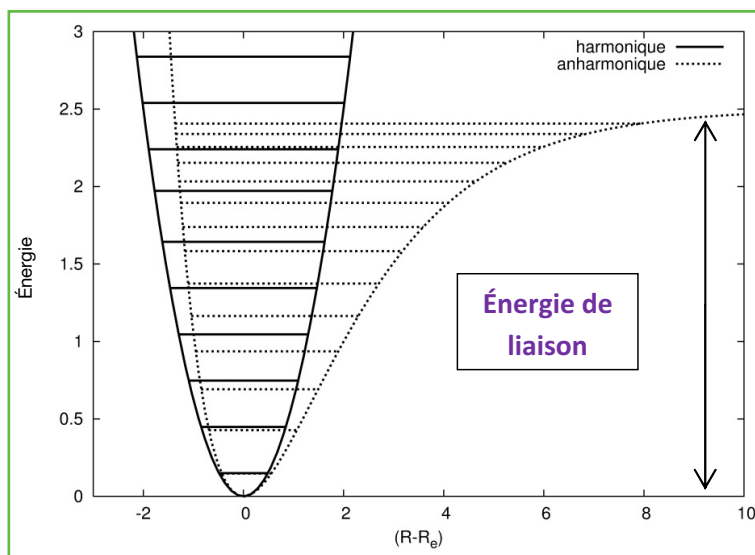


Figure 2 - Potentiels harmonique ($\frac{1}{2}k(R - R_e)^2$) et anharmonique (Morse).

Anharmonicité

Les liaisons moléculaires ne sont pourtant pas infiniment étirables et finissent par se casser. La figure 2 présente les énergies potentielles harmonique et anharmonique d'une liaison chimique : dans le premier cas, la liaison ne peut pas casser et peut s'étirer infiniment ; dans le second, la liaison se casse pour un étirement suffisamment grand à partir duquel l'énergie potentielle de la liaison devient constante. On parle alors de limite de dissociation et l'énergie d'une liaison correspond à la différence d'énergie entre le minimum et la limite de dissociation de l'énergie potentielle. Ces courbes d'énergies potentielles résultent des interactions électrostatiques attractives et répulsives des électrons et des noyaux, ainsi que de l'énergie cinétique des électrons de la molécule. Elles peuvent être obtenues par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dite « électronique » dans l'approximation de Born-Oppenheimer [1] (voir l'article de Leininger et Toulouse p. 13).

La rupture des liaisons ainsi que les mouvements de grandes amplitudes pouvant être présents dans les systèmes étendus sont à l'origine des différences entre les vibrations réelles des molécules et le modèle harmonique : on parle alors d'anharmonicité. Cet écart à l'harmonicité se traduit par le fait que les niveaux d'énergie vibrationnelle ne sont plus équidistants de $h\nu$, mais se resserrent quand on monte en énergie et d'autant plus que l'on se rapproche de la limite de dissociation. Pour certains modes de vibration, en particulier les mouvements de grande amplitude comme la torsion ou l'échange de proton dans une liaison hydrogène, l'effet de l'anharmonicité est inverse et les niveaux s'écartent à mesure que l'on monte en énergie.

Ces effets anharmoniques, plus le fait qu'il puisse exister des couplages entre les modes de vibration, des dégénérescences accidentelles, appelées résonances, entre des niveaux de vibration associés à des excitations de modes différents (l'une des résonances les plus connues se retrouve par exemple dans la molécule CO_2 où le mode d'élongation symétrique possède à peu près la même énergie que l'excitation double du mode de pliage), ou bien des couplages entre les vibrations et les autres degrés de liberté de la molécule,

imposent d'aller au-delà du modèle harmonique pour décrire correctement les vibrations moléculaires.

Rappelons que l'énergie d'une transition induite par un rayonnement électromagnétique est donnée par la différence entre l'énergie de l'état quantique final du système et l'énergie de son état initial dans lequel le système se trouve avant d'être perturbé par ce rayonnement. Dans le formalisme harmonique, seules les intensités des transitions dites fondamentales ($E_{v_i=1} - E_{v_i=0}$) peuvent être calculées, contrairement aux intensités des bandes dites harmoniques ($E_{v_i=n} - E_{v_i=0}$) ou des bandes dites de combinaisons ($E_{v_i=n, v_j=n'} - E_{v_i=0, v_j=0}$).

Des informations plus complètes pourront être trouvées dans la référence [2].

Évolutions des modèles théoriques

Le modèle harmonique ne nécessite que la connaissance de la dérivée seconde du potentiel d'interaction entre les noyaux, c'est-à-dire k dans les notations présentes. Cette dérivée seconde peut être obtenue à partir de calculs *ab initio* des potentiels (voir l'article de Leininger et Toulouse p. 13 et celui d'Adamo *et coll.* p. 22). Mais pour inclure les effets mentionnés ci-dessus, il est nécessaire d'utiliser des modèles théoriques plus élaborés pour décrire les vibrations mais aussi les potentiels ; on parle alors de surfaces d'énergie potentielle.

L'opérateur hamiltonien associé aux déplacements des noyaux utilisé majoritairement aujourd'hui est dit « de Watson ». Il repose sur l'utilisation des coordonnées normales qui sont définies par rapport aux modes normaux de vibration. Son expression résulte d'une évolution débutant par les travaux d'Eckart [3] qui a établi en 1935 les règles permettant de séparer au maximum les vibrations des mouvements de rotation et de translation. Bien que la rotation et la vibration ne puissent être formellement découplées, les conditions d'Eckart permettent de minimiser leurs couplages. Par la suite, Watson [4] a mis au point l'hamiltonien pour la vibration couplée à la rotation d'ensemble par des termes de type Coriolis [5].

Deux approches de résolution de l'équation de Schrödinger pour le mouvement des noyaux utilisant l'hamiltonien de Watson existent : les méthodes perturbatives et variationnelles. La méthode perturbative est basée sur l'idée que le modèle harmonique reproduit correctement les énergies de vibration et seules de petites corrections sont nécessaires pour atteindre un niveau de précision élevé. Ces corrections peuvent s'obtenir en analysant la différence entre l'hamiltonien harmonique et l'hamiltonien de Watson [5]. Dans la méthode variationnelle, on considère par contre que le modèle harmonique doit être fortement amélioré, à cause de forts couplages entre les vibrations, entre la vibration et la rotation, de fortes anharmonicités, etc. Pour ce faire, l'opérateur de Watson est représenté sous forme d'une matrice en utilisant des fonctions de base qui sont la plupart du temps des fonctions propres de l'oscillateur harmonique.

Le traitement anharmonique perturbatif corrige généralement de 5 à 10 % les valeurs des fréquences harmoniques et permet également d'obtenir des intensités pour des bandes harmoniques et des combinaisons comme l'illustre la figure 3 qui représente les spectres infrarouges théoriques

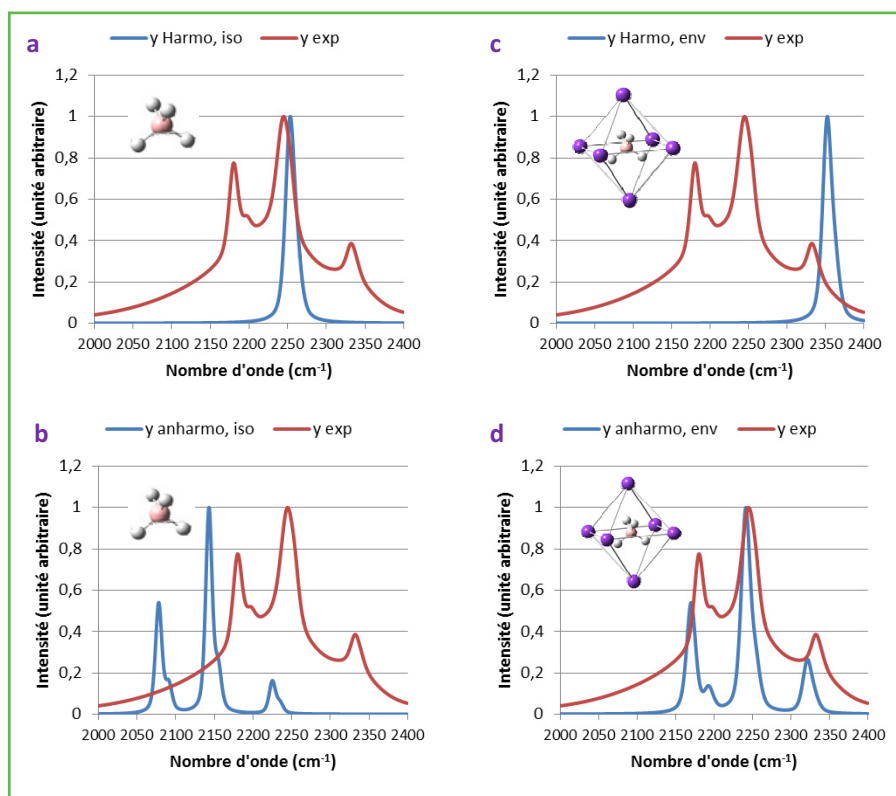


Figure 3 - Spectres d'absorption infrarouge théoriques (tracés bleus) de la molécule de tétrahydroroborate (III), BH_4^- (élément de stockage de l'hydrogène) dans son environnement cristallin de césium (en cm^{-1}).

(a et b) Spectres harmonique et anharmonique de la molécule isolée. Les calculs harmoniques permettent de déterminer la bande correspondant à l'excitation simple du mode d'élongation asymétrique des liaisons BH dans cette gamme de nombre d'onde, mais ne permettent pas d'obtenir les deux bandes de combinaison pourtant observées expérimentalement (c et d). Spectres harmonique et anharmonique de la molécule dans son environnement. Les trois bandes calculées correspondent à des excitations harmoniques et de combinaison des modes de pliages en plus de l'excitation simple du mode d'élongation asymétrique des liaisons BH. Le tracé rouge correspond au spectre expérimental.

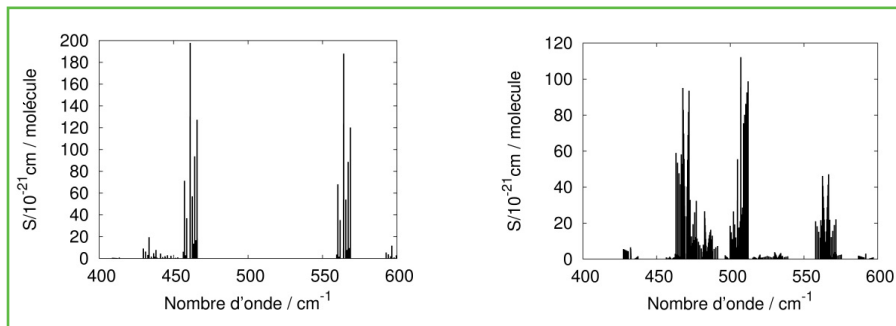


Figure 4 - Spectres d'absorption de la molécule CO_2^+ à 298,15 K correspondant aux premières excitations du mode de pliage.

Le spectre de gauche a été obtenu en utilisant l'approximation harmonique tandis que celui de droite est issu d'un traitement théorique incluant tous les couplages possibles entre les différents degrés de liberté.

de la molécule d'hydrure de bore dans les deux formalismes. Notons que les hamiltoniens vibrationnels peuvent être affinés en tenant compte de l'environnement des systèmes moléculaires qui modifient sensiblement leur signature vibrationnelle, comme l'illustre également la figure 3.

Ces hamiltoniens peuvent également être complétés pour prendre en compte des couplages éventuels avec le mouvement des électrons afin d'accroître la précision des calculs pour la vibration des noyaux. Par exemple, la figure 4 illustre les différences qui peuvent être observées entre l'utilisation du modèle harmonique et le traitement le plus précis pouvant être mené aujourd'hui pour la molécule CO_2^+ . Ce

calcul a été identifié à l'aide de son spectre de rotation-vibration dans l'atmosphère martienne composée à plus de 90 % de CO_2 [6]. Non seulement les positions des bandes liées aux énergies de vibration de la molécule, mais également leurs intensités sont très différentes selon le type de traitement théorique employé. Il faut également noter le nombre beaucoup plus important de bandes dans le cas du traitement précis qui est dû à la prise en compte de tous les degrés de liberté. Un nombre très important de niveaux d'énergie quantifiés est obtenu en fin de traitement, alors que ces niveaux restent dégénérés dans le modèle harmonique.

L'évolution des technologies numériques et des puissances de calcul ont également permis l'utilisation de ces méthodologies plus précises, mais aussi le fait de pouvoir étudier des systèmes moléculaires de plus en plus grands. À ce propos, la figure 5 illustre l'évolution du temps de calcul nécessaire à la détermination théorique d'un spectre vibrationnel en fonction des années et du nombre d'atomes présents dans la molécule, dans le cadre du traitement harmonique (a) et du traitement anharmonique perturbatif (b). Les tendances reportées sont qualitatives car elles dépendent de nombreux paramètres liés à la fois à la capacité de l'ordinateur utilisé et aux modèles théoriques considérés au cours des différentes étapes du traitement du problème vibrationnel. La valeur 1, qui correspond au traitement d'une molécule à cinq atomes dans l'hypothèse harmonique, est une valeur de référence ; à ce jour, elle est de l'ordre de la minute⁽²⁾.

Cette figure montre par exemple que le coût calculatoire pour un système à vingt atomes, comparativement à un système à cinq atomes, est mille fois plus grand dans le cadre de l'approximation harmonique et près de dix mille fois plus grand dans le formalisme anharmonique. Elle rend compte également du fait qu'un tel calcul était un million de fois plus coûteux (donc raisonnablement non réalisable) en 1980. Il est à noter que depuis 2005, les supercalculateurs ne sont plus composés de processeurs dédiés, mais d'un ensemble de processeurs juxtaposés appelés « cœurs » effectuant tous une part de l'ensemble des opérations nécessaires à la réalisation d'un calcul. Si depuis cette date,

la puissance des processeurs a cessé de croître aussi fortement, les vitesses de calcul sont très grandement améliorées par le nombre de cœurs susceptibles d'être conjointement mobilisés (typiquement de quatre à plusieurs milliers) pour la mise en œuvre d'une telle opération.

Applications astrophysiques

Le spectre vibrationnel d'une molécule peut être vu comme la carte d'identité de celle-ci et il peut donc permettre de détecter, voire de quantifier des espèces chimiques dans des environnements distants, comme nous

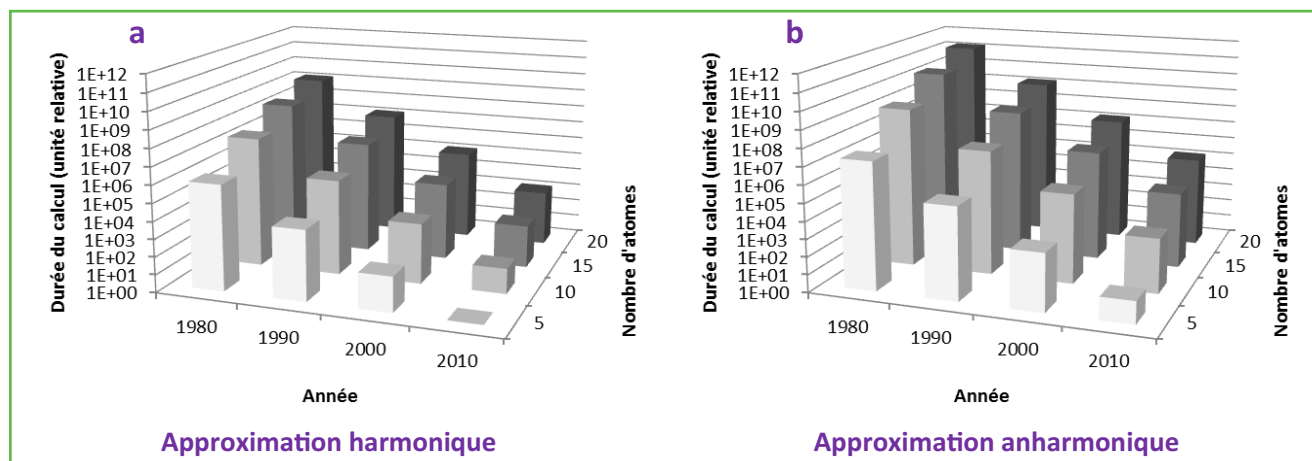


Figure 5 - Évolution relative du temps de calcul d'un spectre de vibration en fonction des années et du nombre d'atomes dans le cadre de l'approximation harmonique (a) et anharmonique (b).

L'unité de référence est le coût calculatoire d'une étude harmonique en 2010 pour un système à cinq atomes (de l'ordre de la minute⁽²⁾).

l'avons déjà montré brièvement pour CO_2^+ . Illustrons ceci plus en détail par l'exemple du méthane (CH_4), l'hydrocarbure saturé le plus simple. Sur Terre, il s'agit du second gaz à effet de serre d'origine anthropogénique après le CO_2 . Le méthane est également présent dans de nombreuses atmosphères extraterrestres : les planètes géantes (Jupiter, Saturne, Uranus, Neptune), certains de leurs satellites, Pluton et, plus loin, les naines brunes et même les exoplanètes dont on commence à avoir, pour certaines, des données spectroscopiques.

Intéressons-nous à Titan, la plus grosse lune de Saturne, dont l'atmosphère d'azote contient une quantité importante de méthane, donnant lieu à une chimie organique complexe. Celle-ci est étudiée depuis la Terre par les grands télescopes, mais aussi et surtout, depuis 2004, par la mission américano-européenne Cassini-Huygens [7].

La molécule CH_4 possède quatre nombres d'onde caractéristiques des modes normaux de vibration qui se trouvent présenter entre eux un rapport approché simple : les deux modes d'élongation ont des nombres d'onde proches qui sont à peu près le double de ceux des deux modes de pliage. Ceci a pour conséquence que les niveaux de vibration (bandes fondamentales, harmoniques et de combinaison) se regroupent en « paquets » appelés polyades, régulièrement espacés, ainsi que l'illustre la figure 6. De plus, la haute symétrie de cette molécule tétraédrique fait qu'il existe de nombreuses dégénérescences, qui se retrouvent partiellement levées par des interactions anharmoniques complexes, menant à un nombre rapidement croissant de sous-niveaux de vibration pour les polyades de plus en plus élevées en énergie. Le spectre d'absorption du méthane est donc constitué d'une série de bandes larges, correspondant à ces polyades [8].

L'intensité d'absorption décroît très rapidement lorsque l'on atteint des polyades de plus en plus élevées. Typiquement, dans l'atmosphère terrestre, le spectre est observé jusqu'à la 4^e polyade (pour moins de 2 ppm en concentration). Cependant, dans des atmosphères très denses telles que celles de Saturne ou de Titan, contenant quelques pourcents de méthane, le spectre d'absorption de cette molécule domine totalement, et ce jusqu'à des polyades très excitées qui peuvent être totalement saturées (voir sur la gauche de la figure 6 un spectre de Titan enregistré par la sonde Huygens). Comprendre en détail la physico-chimie de l'atmosphère de Titan nécessite donc une connaissance et une modélisation approfondies du spectre du méthane. Ceci peut en effet permettre à la fois de mesurer la quantité de méthane présente, mais aussi de « retirer » le méthane des spectres observés afin i) d'identifier les autres molécules organiques présentes en faible concentration [9] et ii) d'obtenir un spectre fiable de la surface de Titan vue à travers son atmosphère et d'en déterminer ainsi la nature [10].

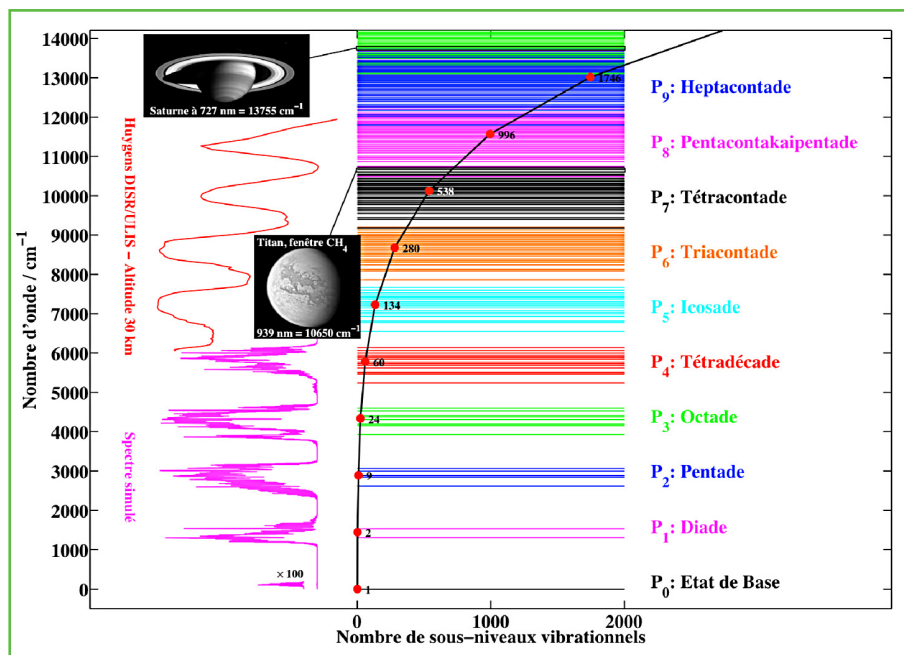


Figure 6 - La complexité du spectre du méthane.

Les traits horizontaux au centre représentent les niveaux d'énergie de vibration. La courbe noire donne le nombre de niveaux vibrationnels en fonction du nombre d'onde. Sur la gauche, différentes régions spectrales sont illustrées par des images et des spectres. Les noms à droite correspondent aux différentes bandes d'absorption ou « polyades » (Images JPL PIA05381 et PIA06220 - © NASA/JPL/Space Science Institute).

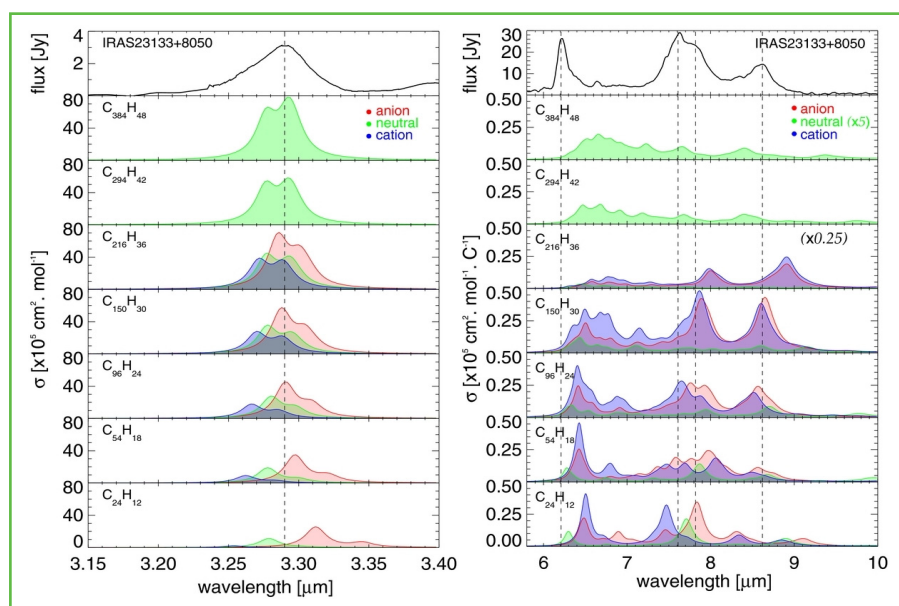


Figure 7 - Cette figure est extraite d'une étude de chimie théorique [14] ayant pour but d'attribuer des spectres astrophysiques (panneaux supérieurs) à une famille de PAH.

Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire d'étudier expérimentalement, en laboratoire, les positions, mais aussi les intensités des raies de rotation-vibration à partir de spectres à haute résolution, puis de les modéliser. Un autre point important pour le cas d'atmosphères où le méthane est mélangé à une autre espèce dominante, est le problème des profils spectraux [11].

Différents groupes étudient cette molécule depuis de nombreuses années, tant du point de vue expérimental (par exemple, mesures de raies d'absorption très faibles dans les états très excités à Grenoble) [12] que théorique (Dijon, Reims...) [2]. Il reste encore de nombreux efforts à réaliser, les modèles étant encore loin de répondre aux besoins des astronomes. Les polyades élevées observées dans l'atmosphère de Titan, de par leur très grand nombre de niveaux en interaction, sont en effet extrêmement complexes à analyser.

La situation est d'ailleurs encore plus complexe dans le cas des objets astrophysiques « chauds », tels que les exoplanètes géantes ou encore les atmosphères stellaires pour lesquels des niveaux d'énergie encore plus excités sont peuplés. Prenons le cas des atmosphères stellaires, leur modélisation requiert des bases de données spectroscopiques de haute qualité sur une large gamme de températures (jusqu'à 3 000 K). Si la molécule d'eau a bénéficié de l'apport de la chimie quantique et de la spectroscopie théorique pour compléter les listes de raies existantes pour les hautes températures [13], de gros défis restent à relever sur d'autres molécules comme l'acétylène qui trace les atmosphères d'étoiles dites carbonées et pour laquelle de nombreuses bandes chaudes ne sont pas prises en compte dans les modélisations astrophysiques car elles sont inconnues même expérimentalement.

D'autres problèmes sont posés aux théoriciens de la vibration moléculaire pour aider à l'observation astrophysique. Prenons le cas des PAH (hydrocarbures polycycliques aromatiques), qui sont proposés comme étant à l'origine des bandes d'émission infrarouge observées à 3,3, 6,2, 7,7, 8,6 et 11,3 μm . Cette identification a été rendue possible par comparaison des spectres observés avec des spectres mesurés mais surtout calculés (la figure 7 est un exemple du type de calcul entrepris), pour l'essentiel dans le cadre de

l'approximation harmonique. Dans les années à venir, un des objectifs observationnels va être l'identification de PAH individuels et l'observatoire spatial Herschel (HSO) va être un outil privilégié pour rechercher les modes de pliage du squelette carboné des PAH ; encore faudra-t-il pouvoir les attribuer. Or les conditions extrêmes des milieux d'où ces bandes sont émises (vide quasi total et températures très basses) et la nature des PAH qui les émettent (neutres, chargés positivement ou négativement) rendent très difficile l'obtention de spectres infrarouges en laboratoire, à comparer avec les observations. La théorie se retrouve être la seule alternative, même si la taille importante des systèmes en jeu pose un réel défi au calcul très précis des fréquences et des intensités de ces modes mous, connus pour être très anharmoniques.

Les exemples précédents, sans être exhaustifs, illustrent combien la spectroscopie spatiale peut être source de stimulation pour des développements de la spectroscopie théorique. Nous avons abordé ici le cas de la spectroscopie infrarouge, mais les mêmes défis se posent pour les spectroscopies millimétrique et UV-visible.

Conclusion

La modélisation des vibrations des molécules est un outil complètement complémentaire des techniques expérimentales. Son but est de faciliter les interprétations des résultats observés, mais également de prédire des informations nouvelles sur les molécules. Cette approche est basée sur l'utilisation d'outils informatiques et théoriques en perpétuelle évolution.

Les exemples traités dans cet article proviennent exclusivement des sujets de recherche des auteurs et sont des exemples d'applications attendus de la modélisation des vibrations moléculaires. Les applications présentées sont majoritairement liées au domaine spatial, mais les enjeux sont beaucoup plus concrets. Par exemple, la connaissance des spectres infrarouges des différentes espèces chimiques dans notre environnement est un point clé pour nous permettre de contrôler l'action de l'homme en matière de pollution. À terme, les théoriciens doivent également être capables de modéliser précisément les vibrations de molécules aussi complexes qu'une protéine en solution, de telle sorte que l'on puisse prédire sa réactivité en présence d'un médicament.

Les perspectives de ce domaine sont donc évidentes : il s'agit de mettre en place des modèles théoriques de plus en plus précis et qui permettent également de prendre en compte de plus en plus de degrés de liberté, afin de pouvoir modéliser précisément les vibrations de molécules de plus en plus grandes (de la taille de l'ADN par exemple – voir l'article de Ferré et Assfeld p. 43) et/ou en interaction avec un environnement extérieur (solvant, solide, etc.).

Notes et références

- (1) Notamment l'interaction entre niveaux vibrationnels par couplage anharmonique.
- (2) Calculs du hessien analytique par l'approche B3LYP/6-31+G(d,p) pour le système $\text{CH}_2 = \text{NH}$ sur un Intel Xeon X5660 2,8 Ghz (hessien calculé sur un seul cœur).

- [1] Born J., Oppenheimer J.R., On the quantum theory of molecules, *Annalen der Physik*, 1927, 389, p. 457.
- [2] Hollas J.M., *High Resolution Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1998 ; Hollas J.M., *Spectroscopie. Cours et exercices*, Dunod, 1998 ; Hollas J.M., *Modern Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley, 1992.
- [3] Eckart C., Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules, *Phys. Rev.*, 1935, 47, p. 552 ; Eckart C., The kinetic energy of polyatomic molecules, *Phys. Rev.*, 1935, 46, p. 383.
- [4] Watson J.K.G., Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian, *Mol. Phys.*, 1968, 15, p. 479.
- [5] Mills I.M., Vibration-rotation structure in asymmetric and symmetric-top molecules, in *Molecular Spectroscopy, Modern Research*, K.N. Rao, C.W. Mathews (eds), Academic Press, 1972.
- [6] Léonard C., Diehr M., Rosmus P., Maguire W., Radiative transition probabilities in the X²Π_g state of CO₂⁺, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2008, 109, p. 535.
- [7] Boudon V., Champion J.-P., Gabard T., Loëte M., Coustenis A., de Bergh C., Bézard B., Lellouch E., Drossart P., Hirtzig M., Negrão A., Griffith C.A., Methane in Titan's atmosphere: From fundamental spectroscopy to planetology, *Europhys. News*, 2009, 40, p. 17.
- [8] Albert S., Bauerecker S., Boudon V., Brown L.R., Champion J.-P., Loëte M., Nikitin A., Quack M., Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane ¹²CH₄ in the 0-4800 cm⁻¹ region, *Chem. Phys.*, 2009, 356, p. 131 (numéro spécial à l'occasion du 75^e anniversaire du Prof. W. Kutzelnigg).
- [9] Griffith C.A., Penteado P., Rannou P., Brown R., Boudon V., Baines K.H., Clark R., Drossart P., Buratti B., Nicholson P., McKay C.P., Coustenis A., Negrão A., Jaumann R., Evidence for a polar ethane cloud on Titan, *Science*, 2006, 313, p. 1620.
- [10] Negrão A., Coustenis A., Lellouch E., Maillard J.-P., Rannou P., Schmitt B., McKay C.P., Boudon V., Titan's surface variations over a Titan season from near-infrared CFHT/FTS spectra, *Planetary and Space Science*, 2006, 55, p. 1225 ; Erratum : *Planetary and Space Science*, 2007, 54, p. 2221.
- [11] Sanzharov M., Vander Auwera J., Pirali O., Roy P., Brubach J.-B., Manceron L., Gabard T., Boudon V., Self and N₂ collisional broadening of far-infrared methane lines measured at the SOLEIL synchrotron, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2012, 113, p. 1874.
- [12] de Bergh C., Courtin R., Bézard B., Coustenis A., Lellouch E., Hirtzig M., Drossart P., Campargue A., Kassi S., Wang L., Boudon V., Nikitin A., Tyuterev V.G., Applications of a new methane linelist to the modeling of Titan's spectrum in the 1.58 micron window, *Planetary and Space Science*, 2012, 61, p. 85.
- [13] Polyansky O.L., Csaszar A.G., Shirin S.V., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J., Schwenke D.W., Knowles P.J., High-accuracy *ab initio* rotation-vibration transitions for water, *Science*, 2003, 299, p. 539.
- [14] Ricca A., Bauschlicher Jr. C.W., Boersma C., Tielens A.G.G.M., Allamandola L.J., The infrared spectroscopy of compact polycyclic aromatic hydrocarbons containing up to 384 carbons, *Astrophys. J.*, 2012, 754, p. 75.



C. Léonard



P. Carbonnière



V. Boudon



T. Gabard



D. Talbi

Céline Léonard (*auteur correspondant*) est professeur des universités au Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Échelle, UMR 8208 CNRS, Université Paris-Est Marne-la-Vallée¹.

Philippe Carbonnière est maître de conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Groupe Chimie théorique et Réactivité².

Vincent Boudon est directeur de recherche CNRS et Tony Gabard, maître de conférences, au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne³.

Dahbia Talbi est directrice de recherche CNRS au Laboratoire Univers et Particules de Montpellier⁴.

¹ Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Échelle, UMR CNRS 8208, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, 5 bd Descartes, F-77454 Marne-la-Vallée Cedex 2.

Courriel : celine.leonard@univ-paris-est.fr

² Université de Pau et des Pays de l'Adour, Groupe Chimie Théorique et Réactivité, ECP, IPREM UMR CNRS 5254, F-64053 Pau.

Courriel : philippe.carbonniere@univ-pau.fr

³ Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne, 9 avenue A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex.

Courriels : vincent.boudon@u-bourgogne.fr ; tony.gabard@u-bourgogne.fr

⁴ Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, UMR CNRS 5299, Université de Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, F-34090 Montpellier.

Courriel : dahbia.talbi@univ-montp2.fr



Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (UMR CNRS-UPS-INPT) Toulouse - www.cirimat.cnrs.fr

Un éventail de compétences pluridisciplinaires en Science et l'Ingénierie de (nano)matériaux (élaboration, réactivité, instrumentation...) au service de nombreux secteurs socio-économiques

Conception, modélisation, élaboration, mise en forme, propriétés d'usage, durabilité des matériaux :

- poudres, nanomatériaux, nanocomposites,
- couches fonctionnelles, revêtements de protection, traitement de surface,
- microstructure-mécanique en environnement sévère,
- physique des polymères et composites organiques.

Principaux domaines d'application :

- Transport (aéronautique, spatial, terrestre),
- Énergie (stockage et conversion, nucléaire),
- Électronique et technologies de l'information,
- Environnement (corrosion, catalyseurs supportés),
- Santé (biomatériaux, ingénierie tissulaire, vectorisation).