



UNIVERSITÉ LILLE1

École doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité de recherche : LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS ATOMES ET MOLÉCULES (PhLAM)

Thèse présentée par : HAYKAL Imane

Soutenu le 18 Novembre 2013

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Lille1

Discipline/Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie,
Atmosphère

**Spectroscopie millimétrique et
sub-millimétrique de molécules
astrophysiques. Application au Formiate de
Méthyle, au Glycolaldéhyde et à l'Isocyanure
d'Allyle.**

Rapporteurs :

MME ROSS Amanda
M. VANDER AUWERA Jean

Membres :

M. FILLION	Jean-Hugues	Examineur
MME HUET	Thérèse	Directrice de thèse
MME KLEINER	Isabelle	Examinatrice
M. MARGULÈS	Laurent	Co-directeur de thèse
M. WLODARCZAK	Georges	Président du Jury



UNIVERSITÉ LILLE1

Doctoral school: Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

University department: LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS ATOMES ET MOLÉCULES
(PHLAM)

Thesis defended by: HAYKAL Imane

Defended on November 18th 2013

In order to become Doctor from Université Lille1

**Subject/Speciality: Optique et Lasers, Physico-Chimie,
Atmosphère**

**Millimeter- and submillimeter- wave
spectroscopy of astrophysical molecules.
Application to Methylformate,
Glycolaldehyde and Allylisocyanide.**

Referees:

MME ROSS Amanda
M. VANDER AUWERA Jean

Members:

M. FILLION	Jean-Hugues	Examiner
MME HUET	Thérèse	Thesis supervisor
MME KLEINER	Isabelle	Examiner
M. MARGULÈS	Laurent	Thesis co-supervisor
M. WLODARCZAK	Georges	President of the Jury

Mots clés : Molécules interstellaires – Spectres, Rotation Moléculaire, Spectroscopie de microondes, Interféromètres, Précurseurs, Formiate de méthyle, Aldéhydes, Cyanures

Keywords: Interstellar molecules – Spectra, Molecular Rotation, Microwave Spectroscopy, Interferometer, Precursors, Methylformate, Aldehydes, Cyanides

Cette thèse a été préparée au



LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS ATOMES ET MOLÉCULES (PhLAM)
Laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules – UMR 8523
Université Lille 1 Sciences et Technologies
Bâtiment P5
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex – France

☎ 03 21 46 55 90
FAX 03 21 46 55 86
✉ secretariat-phlam@univ-lille1.fr
Site <http://www.phlam.univ-lille1.fr>

*À mes parents,
qui ont sacrifié leurs rêves
pour réaliser les nôtres.*

« Three rules of work : out of clutter
find simplicity ; from disorder find
harmony ; in the middle of difficulty
lies the opportunity »

Albert Einstein

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse Thérèse Huet pour son encadrement et pour le temps qu'elle a consacré à partager avec moi son expérience professionnelle mais aussi personnelle. Je souhaite lui exprimer toute ma gratitude pour sa confiance en moi. Je lui suis reconnaissante pour ses conseils précieux dans diverses situations ainsi que pour son soutien et ses encouragements. Enfin, je la remercie pour son investissement dans ce travail de thèse.

Je remercie particulièrement Laurent Margulès pour sa codirection et son co-encadrement.

Je remercie le directeur du PhLAM Georges Wlodarczak pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire afin d'effectuer une thèse en spectroscopie moléculaire. Je souhaite lui exprimer ma gratitude pour avoir accepté d'être membre du jury et président du jury. Je le remercie également pour avoir consacré du temps à lire ma thèse et à me donner ses commentaires.

Je remercie très sincèrement Amanda Ross, Directrice de recherches CNRS à l'université Lyon 1, et Jean Vander Auwera, Directeur de recherches FNRS à l'université libre de Bruxelles pour avoir acceptés de rapporter ce travail de recherche.

Je remercie vivement Isabelle Kleiner, Directrice de recherches CNRS au LISA, et Jean-Hugues Fillion, Professeur à l'université Paris 6 pour avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin, je remercie mes amis et collègues avec qui j'ai eu la chance de passer trois années de thèse très agréables.

RÉSUMÉ

Les molécules organiques complexes sont abondantes dans le milieu interstellaire et leur détection est indispensable à la compréhension des processus chimiques gouvernant l'univers. Les détections astronomiques sont réalisées par des télescopes comme ALMA, SOFIA, HERSCHEL et IRAM, dans le domaine millimétrique. À cette fin la spectroscopie de rotation en laboratoire est une étape indispensable. L'étude du glycolaldéhyde, de l'isocyanure d'allyle et du formiate de méthyle a été réalisée. Les spectres ont été enregistrés sur le spectromètre millimétrique et submillimétrique du PhLAM.

Le glycolaldéhyde est une molécule pré-biotique possible, les états fondamentaux et les trois premiers états de vibration des deux isotopologues ^{13}C ont été modélisés par le modèle théorique du Hamiltonien de Watson.

Le formiate de méthyle, isomère du glycolaldéhyde, est très abondant dans le milieu interstellaire. Il contient un groupe méthyle et est caractérisé par un mouvement de grande amplitude qui se couple avec la rotation globale de la molécule. La modélisation de ce couplage a nécessité un ajustement global des états de torsion $\nu_t = 0$ et 1 du groupe méthyle de l'isotopologue ^{13}C -2. Sa détection dans Orion-KL sera rapportée.

L'isocyanure d'allyle est d'intérêt astrophysique. Cette molécule présente une structure hyperfine due à l'atome N et résolue uniquement dans le domaine micro-onde. L'analyse des états fondamentaux des conformères *Cis* et *Gauche* les plus stables a été étendue dans le domaine millimétrique et submillimétrique. L'interaction de Coriolis (type a et b) entre les niveaux $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 1$ du conformère *Cis* a été modélisée.

Abstract

Complex organic molecules are abundant in the interstellar medium and their detection plays a big role in the comprehension of the chemical processes governing the evolution of the universe. Astronomical detection in the millimeter- wave region is realized by the use of telescopes such as ALMA, SOFIA, HERSCHEL and IRAM. For this purpose, rotational spectroscopy in the laboratory is an essential stage. Glycolaldehyde, allylisocyanide and methylformate were studied in this context. Spectra of these molecules was recorded with the millimeter- and submillimeter- wave spectrometer at the PhLAM laboratory.

Glycolaldehyde is a possible prebiotic molecule. The rotational spectra of the ground state and the three lowest vibrational levels for the two ^{13}C isotopologs were modeled by a Watson Hamiltonian.

Methylformate is an isomer of glycolaldehyde and is very abundant in the interstellar medium. It is characterized by the presence of a methyl group establishing large amplitude motion which couples with the global rotation of the molecule. To model this interaction for the ^{13}C -2 isotopolog, a global fit of the two torsional states $\nu_t = 0$ et 1 of the methyl group is required. The detection of $\nu_t = 1$ in Orion-KL will be reported.

Allylisocyanide is of astrophysical interest. This molecule shows hyperfine structure due to the presence of the N atom. This structure is resolved only in the microwave domain. The analysis of the ground state of both conformers was extended in the millimeter- and submillimeter- wave regions. Coriolis interactions of a and b types between $\nu_1 = 1$ and $\nu_2 = 1$ states of the *Cis* conformer has been resolved and analyzed.

Table des matières

Liste des tableaux	xix
Liste des figures	xxiii
1 INTRODUCTION	1
2 INTÉRÊT ASTROPHYSIQUE	5
2.1 Sélection de télescopes et interféromètres astronomiques	9
3 SPECTROMÈTRE MILLIMÉTRIQUE ET SUBMILLIMÉTRIQUE	13
3.1 Présentation générale	14
3.2 Sources	14
3.2.1 Diodes Schottky	14
3.2.2 Carcinotron	19
3.3 Spectromètre à base de diodes Schottky	19
3.4 Enregistrement des spectres	21
3.4.1 Modulation de fréquence	23
3.4.2 Détection synchrone	24
3.5 Spectromètre à base du carcinotron	26
4 APPROCHE THÉORIQUE	29
4.1 Hamiltonien d'une molécule	30
4.2 Approximation de Born-Oppenheimer	32
4.3 Hamiltonien de rotation-vibration	32
4.3.1 Conditions d'Eckart	35
4.4 Oscillateur harmonique	36
4.5 Rotateur rigide	40
4.5.1 Système d'axes principaux d'inertie.	40
4.5.2 Classement des molécules et paramètre de Ray.	41

4.5.3	Représentations du système d'axes principaux.	42
4.5.4	Solution de l'équation de Schrödinger aux valeurs propres. . . .	42
4.5.5	Force de raie et règles de sélection.	45
4.6	Interactions de rotation-vibration	50
4.6.1	Interactions anharmoniques et de Coriolis	50
4.6.2	Distorsion centrifuge	52
4.6.3	Corrections vibrationnelles aux constantes de rotation	56
4.7	Mouvement de grande amplitude	57
4.7.1	Rotation interne du groupe méthyle CH ₃	58
4.7.2	Construction du Hamiltonien	62
4.8	Programmes d'analyse	68
4.8.1	ASFIT	69
4.8.2	ASROT	70
4.8.3	SPFIT et SPCAT	70
4.8.4	ERHAM	71
4.8.5	BELGI	73
5	GLYCOLALDÉHYDE	77
5.1	Introduction	78
5.2	Aspect astrophysique	78
5.2.1	Postulats de la formation du glycolaldéhyde dans l'espace	79
5.2.2	Détection du glycolaldéhyde dans l'espace	80
5.3	Aspect spectroscopique	82
5.3.1	Les divers travaux antérieurs sur la molécule mère ainsi que sur les isotopologues du glycolaldéhyde	82
5.3.2	Isotopologues ¹³ C	82
6	ISOCYANURE D'ALLYLE	93
6.1	Introduction	94
6.2	Intérêt astrophysique	94
6.3	Génération de spectres	95
6.4	Analyse de l'état fondamental des deux conformères <i>Cis</i> et <i>Gauche</i> . .	96
6.4.1	Conformère <i>Cis</i>	97
6.4.2	Conformère gauche	99
6.5	Analyse de l'interaction de Coriolis entre $\nu_1=1$ et $\nu_2=1$ du conformère <i>Cis</i>	102
6.6	Fonction de partition	107
6.7	Observations radio-astronomiques	107
7	FORMIATE DE MÉTHYLE	117
7.1	Introduction	118
7.2	Le formiate de méthyle dans le milieu interstellaire	118

7.2.1	Détection du formiate de méthyle.	118
7.2.2	Processus chimiques de formation du formiate de méthyle . . .	121
7.3	L'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$	123
7.3.1	Spectres moléculaires.	123
7.3.2	Analyse de l'état fondamental	124
7.3.3	Analyse du premier état excité de torsion	126
7.3.4	Détection de $\nu_t = 1$ de l'isotopologue $^{13}\text{C-2}$ dans Orion KL. . .	138
8	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	141
8.1	Conclusion	142
8.2	Perspectives	145
I	Bibliographie	147
	Bibliographie	149
	Annexes	159
A	$^{13}\text{-C}$ glycolaldehydes	A-1
B	The cm-, mm- and submm-wave spectrum of allylisocyanide	B-1
C	THz spectroscopy and first ISM detection of $\nu_t = 1$ of $^{13}\text{C-MF}$	C-1
D	Définition de la Matrice I'	D-1
E	Une sélection des diagrammes de résidus obs-calc	E-1

Liste des tableaux

2.1	Molécules dans le milieu interstellaire.	8
4.1	Représentations du système d'axes principaux d'une molécule	42
4.2	Table de caractère du groupe ponctuel C_s	49
4.3	Les règles de sélection associées aux nombres quantiques K_a et K_c (BUNKER et JENSEN 1984).	50
4.4	Table de caractère du groupe ponctuel C_{3v}	58
4.5	Table de caractère du sous-groupe (E, C_3, C_3^2) du groupe ponctuel C_{3v} où $\epsilon = \exp(i2\pi/3)$ et $\epsilon^* = \exp(-i2\frac{\pi}{3})$	62
4.6	Table de produits des opérateurs d'interaction rotation-torsion. Les opérateurs horizontaux en rouge représentent les opérateurs de la torsion du groupe méthyle, ceux verticaux en bleu sont les opérateurs de la rotation globale de la molécule. La table de multiplication produit les opérateurs de rotation-torsion en violet (KLEINER 1998).	75
5.1	Les fonctions de partition rotationnelles pour les deux conformères ^{13}C du glycolaldéhyde à différentes températures. Les fonctions de partitions vibrationnelles ont été calculées sur la bases des énergies de vibration de la molécule mère.	88
5.2	Les fonctions de partition rotationnelles pour les trois états de vibration excités de chacun des deux conformères ^{13}C du glycolaldéhyde à différentes températures.	89
5.3	Les paramètres qui ont été déterminés pour l'état fondamental et les trois premiers états excités de l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ obtenus par une procédure d'ajustement avec le programme ASFIT (sous-section 4.8.1). Les écarts types sur les paramètres sont indiqués entre parenthèses. 20 et 15 paramètres ont été libérés pour l'état fondamental et les trois premiers états excités respectivement.	89

5.4	Les paramètres qui ont été déterminés pour l'état fondamental et les trois premiers états excités de l'isotopomère $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ obtenus par une procédure d'ajustement avec le programme ASFIT (sous-section 4.8.1). Les écarts types sur les paramètres sont indiqués entre parenthèses. 20 et 15 paramètres ont été déterminés pour l'état fondamental et les trois premiers états excités respectivement.	90
6.1	L'ensemble des 20 paramètres déterminés pour l'état fondamental du conformère <i>Cis</i> de l'isocyanure d'allyle par le développement du Hamiltonien de Watson aux termes octiques. Dans le tableau sont cités : la fréquence maximale de mesure, le nombre de transitions mesurées, la limite supérieure des nombres quantiques et l'écart type de l'ajustement et des paramètres.	100
6.2	Ensemble des 20 paramètres déterminés pour l'état fondamental du conformère <i>Gauche</i> de l'isocyanure d'allyle par le développement du Hamiltonien de Watson jusqu'aux termes octiques. Dans le tableau sont cités : la fréquence maximale de mesure, le nombre de transitions mesurées, la limite supérieure des nombres quantiques et l'écart type de l'ajustement et des paramètres.	103
6.3	Ajustement des données de l'état fondamental du conformère <i>Gauche</i> de l'isocyanure d'allyle par le modèle du Hamiltonien de Watson en réduction S et dans la représentation I' du système d'axes principaux de la molécule. L'ajustement ne peut être meilleur que celui en réduction A qu'avec la libération de trois constantes décimales de distorsion centrifuge.	104
6.5	Les fonctions de partition rotationnelles et vibrationnelles de chacun des conformères <i>Cis</i> et <i>Gauche</i> de l'isocyanure d'allyle à différentes températures.	107
6.4	Résultat de l'ajustement globale des deux états $\nu_1=1$ et $\nu_2=1$ par le programme SPFIT. 3527 raies ont été ajustées à par la procédure de moindre carré non linéaire à l'erreur expérimentale du spectromètre millimétrique et submillimétrique de Lille. Ceci a nécessité la libération de 36 paramètres.	114

- 7.1 Résultats de la procédure d'ajustement local des constantes pour les transitions de symétrie A du premier état excité de l'isotopologue $^{13}\text{C}-2$ et de la molécule mère du formiate de méthyle. Nous avons utilisé le programme ASFIT avec un Hamiltonien de Watson en réduction A et dans la représentation I' du système d'axes principaux. Pour aboutir à une comparaison significative des résultats du premier état excité de la molécule mère et de l'isotopologue $^{13}\text{C}-2$, nous nous sommes limités aux mêmes valeurs maximales des nombres quantiques J et K_a . Les transitions correspondant au premier état excité de la molécule mère résultent des travaux de ILYUSHIN, KRYVDA et ALEKSEEV 2009. 128
- 7.2 Ajustement de 292 transitions de symétrie A par le Hamiltonien de Watson en réduction A développé jusqu'aux termes décimiques de distorsion centrifuge, pour l'isotopologue $^{13}\text{C}-2$ du formiate de méthyle. 129
- 7.3 Ensemble des paramètres moléculaires déterminés par ERHAM pour l'état $\nu_t=1$ de l'isotopologue $^{13}\text{C}-2$ de la molécule de formiate de méthyle. 135
- 7.4 Constantes rotationnelles A_{RAM} , B_{RAM} et C_{RAM} obtenues avec BELGI, puis transformées en A_{PAS} , B_{PAS} et C_{PAS} . Les paramètres rotationnels de $\nu_t=1$ sont obtenus grâce aux constantes de rotation-vibration de la molécule mère du formiate de méthyle qui ont été calculées expérimentalement (MAEDA, DE LUCIA et HERBST 2008a). Une comparaison directe avec les constantes fournies par ERHAM est ainsi possible. . . . 136
- 7.5 L'ensemble des 52 paramètres de rotation-vibration-torsion obtenu par l'ajustement global des transitions associées à $\nu_t=0$ et $\nu_t=1$ de l'isotopologue $^{13}\text{C}-2$ du formiate de méthyle. Cet ajustement a été effectué par le programme BELGI basé sur le modèle du Hamiltonien dans le système d'axes RAM de la molécule. Ce résultat est comparé à celui issu de l'étude antérieure basée sur $\nu_t=0$ uniquement (CARVAJAL et al. 2009) où uniquement 27 paramètres ont été déterminés suite à l'ajustement de 936 transitions de $\nu_t=0$. La notation $n=l+m$ est prise de ILYUSHIN, ALEKSEEV, DYUBKO et KLEINER 2003, où n est l'ordre total de l'opérateur, l est l'ordre de la partie de torsion et m celui de la partie de rotation. La notation $[A, B]_+ = AB + BA$ est de même introduite dans ILYUSHIN, ALEKSEEV, DYUBKO et KLEINER 2003. Tous les paramètres sont en cm^{-1} sauf le paramètre ρ qui est sans unité. L'écart type sur chaque paramètre est noté entre parenthèses. 137
- 7.6 La densité de colonne totale dans les divers composants interstellaires de la source Orion pour la molécule mères et les isotopologues du formiate de méthyle. 139

Liste des figures

2.1	Le radio-télescope IRAM en Sierra en Espagne.	10
2.2	La matrice ALMA près de la ville de San Pedro de Atacama.	11
2.3	Le point L2 de Lagrange où les forces gravitationnelles entre la terre et le soleil s'annulent.	12
3.1	Les bandes d'énergie de la jonction Schottky. Sur la figure, les notations E_c , E_v , E_f , E_i correspondent respectivement aux énergies de la bande de conduction, de la bande de valence, à l'énergie de Fermi et intrinsèque.	15
3.2	Le schéma électronique équivalent à une jonction Schottky (RÄISÄNEN 1992).	17
3.3	Circuit menant à la génération d'harmoniques impairs (PARK et KENNEY 2003).	18
3.4	Un diagramme schématique du carcinotron : 1- le radiateur, 2- la cathode, 3- le faisceau d'électron, 4- l'anode (le collecteur), 5- l'aimant permanent, 6- le système de ralentissement, 7- l'onde électromagnétique, 8- le guide d'onde, 9- le système de refroidissement par eau (DAHL, GENZEL, GOY, GRÜNER, KOTTHAUS, KOZLOV, NUSS, ORENSTEIN et VOLKOV 1998).	20
3.5	Schéma de principe du spectromètre à base de multiplicateurs de fréquence.	21
3.6	Un schéma représentatif de la détection synchrone.	25
3.7	Le montage de stabilisation du carcinotron.	26

4.1	La courbe "har" en noir représente le potentiel harmonique. La courbe "U" en violet est le potentiel réel de la molécule. L'approximation du potentiel harmonique est applicable à certains problèmes physiques faisant intervenir de faibles harmonicités. D_e est l'énergie de dissociation de la molécule, r_e est la distance inter-nucléaire et v représente les niveaux vibrationnels de la molécule, pour un mode de vibration donné (molécule diatomique).	39
4.2	Diagramme de corrélation des niveau J=0,1 et 2 d'un rotateur asymétrique rigide avec ceux des limites prolate et oblate d'un rotateur symétrique rigide représentées sur la gauche et la droite respectivement (BUNKER et JENSEN 1984).	45
4.3	Illustration de l'effet de la hauteur de barrière de potentiel sur la structure énergétique des niveaux de torsion d'une toupie C_{3v} , selon que la barrière soit intermédiaire (II) ou faible (III).	59
4.4	Barrière de potentiel du formiate de méthyle. V est l'énergie en cm^{-1} et α est l'angle (en degré) de rotation du groupe méthyle.	60
4.5	Description du système d'axes PAM de la molécule. a, b, c spécifient l'orientation du squelette de la molécule dans l'espace, i indique celle du groupe méthyle. La position de l'axe i par rapport au système d'axes (a, b, c) est décrite par les angles ϕ et θ . L'angle ϕ est l'angle entre la projection de l'axe i et γ , projection de i sur le plan c, b . $\theta = \langle (a, i) \rangle$	64
5.1	Le conformère Cis du glycolaldéhyde stabilisé par une faible liaison hydrogène OH...O=C entre les groupes fonctionnels carboxyle et hydroxyle	78
5.2	Une image infrarouge en fausses couleurs de la région de formation d'étoiles dans la constellation Orphiuchus. Des observations récentes ont permis la détection du glycolaldéhyde autour d'une des pâles et jeunes proto-étoiles rougeâtres dans la région de formation. La détection de 13 transitions dans les spectre astronomiques d'ALMA balayant la source IRAS a été rapporté par JØRGENSEN, FAVRE, BISSCHOP et AL. 2012. Particulièrement, les transitions $J''_{K'_a, K'_c} \leftarrow J'_{K'_a, K'_c} = 36_{10,27} \leftarrow 36_{9,28}$ et $11_{4,7} \leftarrow 10_{3,8}$ correspondant respectivement au premier et second état de vibration ont été détectés.	81
5.3	L'ensemble des spectres enregistrés pour l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ du glycoladéhyde.	84
5.4	L'ensemble des spectres enregistrés pour l'isotopomère $\text{CH}_2\text{OH-}^{13}\text{CHO}$ du glycoladéhyde.	85

- 5.5 Dans la partie 2a) de la figure nous montrons d'intenses doublets appartenant aux branches R pour $K_a=0,1$. Ces raies ont été observées dans la gamme à 191 GHz des spectres de l'isotopomère $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ et montre la coexistence des deux espèces ^{13}C du glycolaldehyde. La partie 2b) montre des raies moins intenses appartenant à une Branche Q de l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ pour $K_a=22$ à 557 GHz. Toutes ces raies ont été attribuées à l'état fondamental de cet isotopomère et sont labelées par $(J_{K_a K_c})'' \leftarrow (J_{K_a K_c})'$ 91
- 5.6 Visualisation des intensités relatives de raies de rotation pure de l'état fondamental et des trois premiers états excités de deux transitions de l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$: (I) $J_{K_a K_c} = 20_{0,20} - 19_{1,19}$ et (II) $J_{K_a K_c} = 20_{1,20} - 19_{0,19}$ observées à 200 GHz et à température ambiante. 92
- 6.1 Une sélection de trois différentes gammes de fréquences de l'isocyanure d'allyle enregistrées à l'aide du spectromètre à multiplication de fréquences, avec les modules x2, x3 et de x5. 96
- 6.2 Courbe de potentiel de l'isocyanure d'allyle de 15 deg calculée avec une méthode ab initio MP2. L'axe des abscisses représente, en deg, la variation de l'angle diédral N2C3C4C5. 97
- 6.3 La structure du conformère *Cis* le plus stable de l'isocyanure d'allyle. Sur la figure, les atomes sont numéroté de 1 à 10. 98
- 6.4 Les spectres théoriques du conformère *Gauche* de l'isocyanure d'allyle, simulés pour différentes températures (300, 100 et 30 K), avec les paramètres de l'état fondamental. 109
- 6.5 Les spectres théoriques du conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle, simulés pour différentes températures (300, 100 et 30 K), avec les paramètres de l'état fondamental. 110
- 6.6 La structure du conformère *Gauche* de l'isocyanure d'allyle. Les atomes sont numérotés dans le but de les discerner et faciliter la visualisation de l'angle diédral. 111
- 6.7 Partie du spectre millimétrique de l'isocyanure d'allyle. Les lignes les plus intenses sont associées à quatre transitions dégénérées de type a et b correspondant à l'état fondamental (indice 0), au premier mode de torsion (indice 1) et au deuxième mode de torsion (indice 2) du conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle. Les notations A, B, C et D sont relatives aux quadruplets $J_{K_c} = 66_{66} \leftarrow 65_{65}$, $J_{K_c} = 65_{64} \leftarrow 64_{63}$, $J_{K_c} = 64_{62} \leftarrow 63_{61}$ et $J_{K_c} = 63_{60} \leftarrow 62_{59}$ respectivement. 112

- 6.8 La différence en fréquence, et pour une même transition, entre les ajustements singuliers de chacun des deux premiers états de vibration et l'ajustement global en fonction de $J+1$. Les transitions choisies appartiennent aux branches R et suivent la règle de sélection de type a. Nous remarquons l'effet miroir de la résonance entre les deux modes. En effet les perturbations sont confinées dans un certain bloc J de la matrice Hamiltonienne et possèdent un caractère répulsif. 113
- 6.9 La courbe de potentiel de l'isocyanure d'allyle en. Sur la figure sont représentés les cinq premiers modes fondamentaux de vibration de chacun des conformères *Cis* et *Gauche*. 115
- 7.1 Le conformère *Cis* du formiate de méthyle. C'est le conformère le plus stable dans lequel le groupe carbonyle éclipse le groupe méthyle. Il est stabilisé par la liaison polaire O...H; 119
- 7.2 Le conformère *Trans* du formiate de méthyle. Il diffère du conformère *Cis* par une rotation du groupe carbonyle de 180deg. Il est moins stable que le conformère *Cis* à cause de la répulsion électrostatique entre les atomes d'hydrogène. 122
- 7.3 Spectres du formiate de méthyle dans les gammes 57-70, 105-150 et 150-210 GHz enregistrés avec le spectromètre millimétrique et sub millimétrique de Lille 125
- 7.4 Spectres du formiate de méthyle dans les gammes 225-315, 400-500, 500-630 et 780-940 GHz enregistrés avec le spectromètre millimétrique et sub millimétrique de Lille. 126
- 7.5 Dédoublé en fréquence des transitions E et A du formiate de méthyle dans l'état fondamental et le premier état excité du mode de torsion du groupe méthyle. Sur la figure sont représentés les quadruplets $J+1_{K_a=0, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=0, K_c=J}$, $J+1_{K_a=0, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=1, K_c=J}$, $J+1_{K_a=1, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=0, K_c=J}$ et $J+1_{K_a=1, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=1, K_c=J}$ des branches R type a et b pour $J+1 = 19$. Nous remarquons que pour l'état fondamental les transitions de symétrie A sont à plus haute fréquence que celles de symétrie E. Cette situation est inversée dans le cas du premier état excité. Pour les branches R de type a le dédoublement A-E est de 1,1 et 3,9 MHz dans le cas de l'état fondamental et du premier état excité respectivement. 133
- 7.6 Dédoublé des transitions E et A de $\nu_t = 1$ en fonction du nombre quantique J pour les branches R de type a et b correspondant à K_a , $K_c=0,1$ et $1,2$. Les transition de type A sont marquées par un losange et celles de type E par un carré. Les courbes linéaires en gris situées au centre du graphique correspondent aux branches K_a , $K_c=0,1$; celles en bleu de part et d'autre du centre correspondent aux branches K_a , $K_c=1,2$ 134

7.7	Spectre théorique du formiate de méthyle ^{13}C -2 basé sur les paramètres du Tableau 7.5 et calculé jusqu'à $J=63$ à température ambiante. Les lignes en violet correspondent à l'état fondamental et celles en vert au premier état excité.	138
7.8	Résultat de l'analyse des spectres astronomiques de Orion KL enregistrés avec le télescope IRAM-30m. Les raies en rouge pointent sur la détection du premier état excité de l'isotopomère $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$, celles en bleu reportent la détection de $\nu_t = 1$ de l'isotopomère $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$. Les raies en turquoise représentent un modèle global de toutes les molécules déjà détectées dans le spectre. Ce travail a été effectué par le programme MADEx de José Cernicharo avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local.	140
E.1	Figure des résidus résultant de l'analyse de l'état fondamental de l'isotopologue ^{13}CHO du glycolaldéhyde en fonction du nombre quantique J'' du niveau supérieur. L'ensemble des données de cet état a été par le Hamiltonien de Watson dans la réduction A.	E-1
E.2	Figure des résidus résultant de l'analyse de l'état fondamental de l'isotopologue $^{13}\text{CH}_2$ du glycolaldéhyde en fonction du nombre quantique J'' du niveau supérieur. L'ensemble des données de cet état a été par le Hamiltonien de Watson dans la réduction A.	E-2

Chapitre **1**

INTRODUCTION

La spectroscopie moléculaire vise à reproduire, par l'intermédiaire des paramètres moléculaires, le spectre expérimental d'une molécule donnée. Les paramètres moléculaires pondèrent les valeurs propres des opérateurs construisant le Hamiltonien moléculaire. Le spectre expérimental est formé d'une part par l'ensemble des énergies propres solution de l'équation de Schrödinger moléculaire et d'autre part des intensités de raie. La résolution directe de l'équation de Schrödinger est cependant très difficile et les spectroscopistes ont recours à une méthode dite indirecte. Elle est basée sur un choix adéquat de la base de fonctions d'ondes moléculaires de façon à ce qu'elle ressemble le plus possible à la base de fonctions propres de la molécule. Cette stratégie est basée sur l'application de diverses approximations dans le but de simplifier le Hamiltonien moléculaire de façon à ce que l'équation de Schrödinger y étant associée est facilement résolue analytiquement ou numériquement. L'application d'approximations au Hamiltonien réel de la molécule implique que les fonctions propres associées au Hamiltonien ainsi simplifié sont différentes des fonctions propres réelles de la molécule.

Ma thèse a été réalisée au sein de l'équipe de spectroscopie moléculaire du laboratoire PhLAM. Le manuscrit comporte huit chapitres. Le premier chapitre est une introduction à la spectroscopie moléculaire. Dans l'introduction nous citerons aussi les diverses publications issues du travail de thèse actuel. Le deuxième chapitre sera consacré à l'intérêt des détections astrophysiques pour une meilleure compréhension de l'univers. Nous parlerons aussi dans ce chapitre des télescopes et des interféromètres radio-astronomiques. Le troisième chapitre présentera le spectromètre millimétrique et submillimétrique de Lille qui est basé d'une part sur une chaîne de multiplication en fréquence et d'autre part sur un carcinotron, qui assure un balayage rapide en fréquence. Le quatrième chapitre concernera l'approche théorique adoptée dans la résolution de l'équation de Schrödinger de rotation-vibration. Ce chapitre ne vise pas à introduire tous les modèles théoriques qui sont présents dans la littérature mais se limitera à ceux impliqués dans les travaux de recherches menés durant ma thèse. Dans le cinquième chapitre nous décrivons l'analyse spectroscopique du glycolaldéhyde qui est une toupie asymétrique prolata semi-rigide. L'analyse a concerné les deux isotopologues ^{13}C du glycolaldéhyde. Nous avons analysé non seulement l'état fondamental mais aussi les trois premiers états excités de vibration de chacun des deux isotopologues. Environ 20 000 transitions au total ont été analysées au laboratoire. Dans le sixième chapitre nous présenterons l'analyse en laboratoire de l'isocyanure d'allyle qui est une toupie asymétrique prolata semi-rigide. L'analyse des états fondamentaux des deux conformères *Cis* et *Gauche* les plus stables était d'une difficulté similaire à celle de l'analyse du glycolaldéhyde. Dans le cas du conformère *Gauche* le choix entre les réductions A et S est discutable. Dans le cas du conformère *Cis* la situation se complique quant à l'analyse des deux premiers modes de vibration qui interagissent entre eux par l'intermédiaire des interactions de Coriolis de type a et b. Dans le septième chapitre nous étudierons l'isotopologue

^{13}C -2 du formiate de méthyle dans $v_t = 0$ et 1 et nous parlerons des détections astronomiques résultant de mon travail. En fin, le huitième chapitre est une conclusion générale.

Les résultats de ce travail de recherche ont été publiés dans les articles suivants :

1. HAYKAL I., MOTIYENKO R. A., MARGULÈS L. et HUET T. R. (2013). « MILLIMETER- AND SUBMILLIMETER- WAVE SPECTRA OF ^{13}C -GLYCOLALDEHYDES. » *A&A* vol. 549, A96–A101 ¹
2. HAYKAL I. et al. (2013). « THE CM-, MM- AND SUBMM-WAVE SPECTRUM OF ALLYL ISOCYANIDE AND RADIOASTRONOMICAL OBSERVATIONS IN ORION KL AND THE PRIMOS LINE SURVEY. » *ApJ* vol. 777, 120–127 ²

Ils ont aussi été présenté à divers colloques au-niveau national, européen et international :

1. HAYKAL I. et al. « The cm-, mm- and submm-wave spectrum of allyl isocyanide and radioastronomical observations in Orion KL and the primos line survey ». *HRMS, Budapest, 25-30 august, 2013*
2. HAYKAL I., MARGULÈS L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A., CARVAJAL M., KLEINER I., GUILLEMIN J.-C., TERCERO B. et CERNICHARO J. « Millimeter- and submillimeter-wave spectra of $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ in $v_t = 0$ and 1 ». *HRMS, Budapest, 25-30 august, 2013*
3. HAYKAL I., MARGULÈS L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A., CARVAJAL M., KLEINER I., GUILLEMIN J.-C., TERCERO B. et CERNICHARO J. « MILLIMETER AND SUBMILLIMETER WAVE SPECTRA OF THE $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ ISOTOPOLOG OF METHYL-FORMATE IN THE GROUND STATE AND IN THE FIRST EXCITED TORSIONAL STATE. » *IMAMPC 2013, Lille, France, July 2-5, 2013*
4. HAYKAL I., MARGULÈS L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A., CARVAJAL M., KLEINER I., GUILLEMIN J.-C., TERCERO B. et CERNICHARO J. « MILLIMETER AND SUBMILLIMETER WAVE SPECTRA OF THE $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ ISOTOPOLOG OF METHYL-FORMATE IN THE GROUND STATE AND IN THE FIRST EXCITED TORSIONAL STATE. » *68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 17-21, 2013*
5. HAYKAL I. et al. « THE CM-, MM- AND SUBMM-WAVE SPECTRUM OF ALLYL ISOCYANIDE AND RADIOASTRONOMICAL OBSERVATIONS IN ORION KL AND THE PRIMOS LINE SURVEY. » *68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 17-21, 2013*
6. HAYKAL I., MARGULÈS L., MOTIYENKO R. A. et HUET T. R. « SPECTROSCOPY OF ASTROPHYSICAL MOLECULES ». *HiResMIR summer school, Fréjus, France, June 3-7, 2013*

1. <http://www.aanda.org/articles/aa/abs/2013/01/aa20632-12/aa20632-12.html>

2. <http://iopscience.iop.org/0004-637X/777/2/120>

7. CARVAJAL M., KLEINER I., SENENT M. L., HAYKAL I., MARGULÈS L., MOTIYENKO R. A., HUET T. R., TERCERO B. et CERNICHARO J. « MOLECULAR CHARACTERIZATION AND INTERSTELLAR IDENTIFICATION OF MOLECULAR SPECIES WITH LARGE AMPLITUDE TORSIONAL MODES. » *ASTROMOL Conference, Sevilla, 14-16 November 2012*
8. MOTIYENKO R. A., MARGULÈS L., HAYKAL I., HUET T. R., COCINERO E. J., ÉCIJA P., FERNÁNDEZ J. A., F. Lessari A. Castaño. et GUILLEMIN J.-C. « ROTATIONAL SPECTROSCOPY OF ISOCYANIC MOLECULES : ALLYL ISOCYANIDE AND DIISOCYANOMETHANE. » *67th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 18-21, 2012*
9. GOUBET, M. AND HUET, T. R. AND HAYKAL, I. AND MARGULÈS, L. AND PIRALI, O. AND ROY, P. « THE THZ SPECTRUM OF GLYCOLALDEHYDE. » *66th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 20-24, 2011*
10. HAYKAL I., MARGULÈS L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A. et GUILLEMIN J. C. « PROSPECTIVE WORK FOR ALMA : THE MILLIMETERWAVE AND SUBMILLIMETERWAVE SPECTRUM OF ¹³C-GLYCOLALDEHYDE. » *66th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 20-24, 2011*
11. GOUBET M., HUET T. R., HAYKAL I., MARGULÈS L., PIRALI O. et ROY P. « THE THZ SPECTRUM OF GLYCOLALDEHYDE. » *HRMS DIJON 2011*
12. HAYKAL I. and Margulès L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A. et GUILLEMIN J. C. « PROSPECTIVE WORK FOR ALMA : THE MILLIMETERWAVE AND SUBMILLIMETERWAVE SPECTRUM OF ¹³C-GLYCOLALDEHYDE. » *HRMS DIJON 2011*
13. HAYKAL I., MARGULÈS L., HUET T. R. et MOTIYENKO R. A. « Spectroscopie Submillimétrique des espèces ¹³C du glycolaldhyde. » *JFLP LILLE 2011*

Chapitre **2**

INTÉRÊT ASTROPHYSIQUE

Les astronomes sont de plus en plus convaincus par l'utilité de la détection des molécules interstellaires dans l'étude du milieu interstellaire. Elles permettent de connaître les conditions physiques des sources dans lesquelles ces molécules existent comme la température et la densité en colonne. Elles donnent de même des informations sur le stade d'évolution de la source. En particulier l'étude des molécules interstellaires a aidé à clarifier les stades d'évolution de la formation des étoiles dans notre galaxie. En effet, les astronomes cherchent à connaître les mécanismes chimiques qui sont à la base de formation des molécules détectées. À ce jour 160 molécules ont été détectées dans le milieu interstellaire dont 50 sont appelées complexes par les astronomes du fait qu'elles contiennent six atomes ou plus. Ces molécules sont citées dans le Tableau 2.1. Elles ont été principalement détectées dans notre galaxie. Cependant le méthyle d'acétylène (CH_3CCH), le méthanol (CH_3OH) et l'acétonitrile (CH_3CN) ont été aussi détectés dans d'autres galaxies (HERBST et DISHOECK 2009). La plupart de ces molécules sont nommées organiques du fait qu'elles contiennent un ou plusieurs atomes de carbone. Elles ont été détectées en phase gazeuse mais de récentes études argumentent la formation de ces molécules sur les grains solides.

Dans le présent travail de thèse, nous avons étudié trois molécules d'intérêt astrophysique. À part une d'entre elles, l'isocyanure d'allyle, des travaux antérieurs sur le glycolaldéhyde et le formiate de méthyle sont présents dans la littérature. Les analyses spectroscopiques au laboratoire résultent en des milliers de transitions mesurées par les spectroscopistes. De plus, ces travaux aboutissent à un ensemble de paramètres moléculaires aptes à reproduire le spectre expérimental d'une molécule donnée (en générant des transitions dont les nombres quantiques dépassent ceux des transitions mesurées au laboratoire). Tous ces efforts par les spectroscopistes s'avèrent cependant insuffisants pour les astronomes. En effet, un grand nombre de molécules coexistent dans les sources interstellaires. Ainsi, les spectres astronomiques sont très denses et portent la signature de toutes les molécules présentes dans la source interstellaire visée. Les astronomes commencent par identifier les molécules qui ont été étudiées au laboratoire et essaient de retirer toutes les transitions ainsi connues pour ensuite pouvoir détecter de nouvelles molécules. Les détections astronomiques sont affrontées à diverses limitations :

1. Les bases de données tendent à être incomplètes pour diverses raisons : les procédures d'analyse au laboratoire qui s'étendent sur plusieurs mois, les lentes mises à jour et finalement, le fait que le type des molécules étudiées est basé sur celles existantes dans le milieu interstellaire et ainsi les données sur d'autres molécules exotiques manquent. Il existe diverses bases de données ; citons :

- Le catalogue du JPL : <http://spec.jpl.nasa.gov/home.html>.
- La base de données de Cologne : <http://www.astro.uni-koeln.de/site/vorhersagen>.
- La base de données du NIST par F. J. Lovas : <http://physics.nist.gov/>

PhysRefData/Micro/Html/contents.html.

- La base de données Spatalogue 'Database for astronomical spectroscopy': <http://www.cv.nrao.edu/php/splat>.
 - Une nouvelle base de données Japonaise : <http://www.sci.u-toyama.ac.jp/phys/4ken/atlas>.
2. Les spectres astronomiques sont peuplés par les transitions relatives aux états fondamentaux ainsi qu'aux modes excités de vibration des molécules. Les spectroscopistes fournissent aux astronomes une modélisation en fréquence et en intensité des spectres moléculaires. Les astronomes déduisent ensuite la température et la densité en colonne dans la source et ont besoin de la fonction de partition.
 3. Les spectres denses des molécules complexes qui sont abondantes dans une source interstellaire donnée induisent le fait que le spectre astronomique de cette source est peuplé par des milliers de transitions relatives à ces molécules abondantes ("the weeds"). Ceci rend plus difficile la détection d'autres molécules qui sont moins abondantes ("the flowers"). Ainsi pour des détections ultérieures, il faut identifier toutes les transitions émises par de telles molécules abondantes. Ce problème s'accroît dans le cas des sources interstellaires dont les raies sont connues pour être intrinsèquement larges comme pour la source Sgr B2.
 4. Le mélange entre les transitions issues de divers espèces.

La plupart des molécules organiques détectées dans le milieu interstellaire l'ont été grâce à leurs spectres de rotation pure. Les analyses spectroscopiques au laboratoire sont ainsi indispensables aux astronomes. Les calculs de chimie quantique restent à ce jour incapables d'atteindre la précision expérimentale. Finalement, les constantes moléculaires déterminées par les spectroscopistes peuvent être utilisées pour prédire des transitions qui n'ont pas été mesurées au laboratoire, cependant les prédictions qui impliquent des nombres quantiques de rotation plus élevés que ceux mesurés restent souvent inexacts à cause de la manque de constantes de distorsion centrifuge d'ordre supérieur.

Les détections astronomiques se font par le moyen de télescopes et interféromètres spatiaux qui balayent l'univers à des longueurs d'onde spécifiques qui sont dans le domaine millimétrique et submillimétrique. De leur côté, les spectroscopistes visent à développer leurs montages expérimentaux de sorte à couvrir les gammes de fréquence dans lesquelles les télescopes et interféromètres optiques fonctionnent. Particulièrement, la gamme spectrale du spectromètre millimétrique et submillimétrique de Lille a été étendue pour atteindre le domaine THz. Nous donnons par la suite une description générale des projets IRAM-30m, ALMA ; HERSCHEL et SOFIA grâce auxquels la détection de beaucoup de molécules sera rapportée.

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes	10 atomes	11 atomes	12 atomes	>12 atomes
H ₂	C ₃	c-C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N	HC ₉ N	c-C ₆ H ₆	HC ₁₁ N
AlF	C ₂ H	l-C ₃ H	C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HC(O)OCH ₃	CH ₃ CH ₂ H	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ C ₆ H	C ₂ H ₅ OCH ₃	C ₆₀
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	CH ₃ C ₂ H	(CH ₂) ₂	CH ₃ C ₆ H	C ₂ H ₅ OCH ₃	C ₇₀
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	C ₂ H ₅ OCHO	n-C ₃ H ₇ CN	
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	CH ₃ CHO	C ₆ H ₂	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ OC(O)CH ₃		
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	H ₂ CCN	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₂ OHCHO	HC ₇ N				
CN	HCO	NH ₃	CH ₄	CH ₃ SH	c-CH ₂ H ₄ O	l-HC ₆ H	C ₈ H				
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCHOH	CH ₂ CHCHO	CH ₃ C(O)NH ₂				
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₆ H ⁻	CH ₂ CHCHO	C ₈ H ⁻				
CP	HOC ⁺	HNGO	HCOOH	NH ₂ CHO		CH ₂ CHCN	C ₃ H ₆				
SiC	H ₂ O	HNCs	H ₂ CNH	C ₅ N		H ₂ NCH ₂ CN					
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O	l-HC ₄ H		CH ₃ CHNH					
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ C ₂ O	l-HC ₄ N							
NH	HNO	H ₂ CN	H ₂ NCN	c-H ₂ C ₃ O							
NO	MgCN	H ₂ CS	HNC ₃	H ₂ CCNH							
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺	C ₅ N ⁻							
NaCl	N ₂ H ⁺	c-SiC ₃	C ₄ H ⁻	HNCNCN							
OH	N ₂ O	CH ₃	HC(O)CN								
PN	NaCN	C ₃ N ⁻	C ₃ N ⁻	HNCNH							
SO	OCS	PH ₃	CH ₃ O								
SO ⁺	SO ₂	HCNO	NH ₄ ⁺								
SiN	c-SiC ₂	HOCN									
SiO	CO ₂	HSCN									
SiS	NH ₂	H ₂ O ₂									
CS	H ⁺	C ₃ H ⁺									
HF	H ₂ D, HD ⁺										
HD	SiCN										
FeO	AlNC										
O ₂	SiNC										
CF ⁺	HCP										
SiH	CCP										
PO	AlOH										
AlO	H ₂ O ⁺										
OH ⁺	H ₂ Cl ⁺										
CN ⁻	KCN										
SH ⁺	FeCN										
SH	HO ₂										
HCl ⁺	TiO ₂										
TiO											

Tableau 2.1 – Molécules dans le milieu interstellaire ^a.^a. <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>

2.1 Sélection de télescopes et interféromètres astronomiques

1. IRAM 30m :

Le mot IRAM est l'acronyme de 'Institut de RadioAstronomie Millimétrique'. La première observation effectuée avec le télescope complètement monté était en Mai 1984. C'est un projet de collaboration européenne. IRAM est situé en Sierra en Espagne à une altitude de 2850 m et est constitué d'une antenne parabolique de 30 mètres de diamètre. Il est l'un des plus grands et plus sensibles télescopes millimétriques aujourd'hui, équipé d'une série de récepteurs hétérodynes et d'un bolomètre fonctionnant à 100, 150, 300 et 333 GHz. IRAM-30m est orienté par l'intermédiaire d'un mécanisme alt-azimut avec une précision de suivi de moins d'une seconde d'arc. L'antenne parabolique est constituée de 420 panneaux d'aluminium avec une précision de surface de 55 microns. Dans le but de minimiser les déformations thermiques, la partie extérieure du télescope est recouverte d'une isolation thermique et seul le panneau du réflecteur principal est exposé aux conditions de l'atmosphère.

Dans le contexte des travaux de recherches présentés dans ce manuscrit, le télescope IRAM a été impliqué dans la recherche de la molécule de formiate de méthyle et de l'isocyanure d'allyle. En effet les spectres astronomiques d'IRAM qui balayent la source interstellaire Orion ont été analysés par J. Cernicharo et son équipe à la base des transitions que nous avons mesuré au laboratoire. Ainsi, la combinaison des analyses spectroscopiques et astronomiques du formiate de méthyle ont mené à la détection du premier état de torsion de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$, dont l'analyse fait le sujet du chapitre 7, et de l'isotopologue $^{13}\text{HCOOCH}_3$. De plus, de nouveaux calculs de la densité en colonne ont confirmé le pourcentage d'abondance des isotopologues ^{13}C dans Orion. Nous avons aussi cherché la signature de la molécule d'isocyanure d'allyle dans les spectres astronomiques d'Orion enregistrés par IRAM. L'isocyanure d'allyle n'a pas été détecté dans Orion mais sa densité en colonne a été calculée. Plus de détails sur l'aspect astronomique de l'isocyanure d'allyle est présenté dans le chapitre 6 .

2. ALMA :

Le mot ALMA est l'acronyme de 'Atacama Large Millimeter/submillimeter Array'. ALMA est situé près de la ville de San Pedro de Atacama dans un désert du Chili à une altitude de 5000 m. C'est une matrice constituée initialement de 66 antennes de 12 et 7 mètres de diamètre. Les 66 antennes sont connectées entre elles, et ALMA est ainsi un interféromètre. Sa résolution ne dépend pas uniquement du diamètre de chaque antenne mais aussi de la séparation maximale entre les antennes. La matrice principale d'ALMA est formée actuellement de



FIGURE 2.1 – Le radio-télescope IRAM en Sierra en Espagne.

50 antennes installées suivant une configuration qui peut être étalée sur une distance de 150 mètres à 16 kilomètres. Elles forment ainsi un seul grand télescope. La résolution augmente avec l'augmentation du diamètre de l'antenne et de la distance maximale entre les antennes. ALMA peut balayer l'univers aux longueurs d'ondes millimétriques et submillimétriques et est capable de pénétrer les nuages gazeux et denses. Ce projet est dédié à l'exploration de l'univers et en particulier les nuages moléculaires où les nouvelles étoiles se créent ainsi que les systèmes planétaires, les galaxies et l'investigation de l'origine de la vie. ALMA a été construit dans le désert sec du Chili où les conditions et l'altitude favorisent son fonctionnement ultime. C'est un projet de partenariat entre les communautés scientifiques de l'Asie de l'est, de l'Europe, de l'Amérique du nord et du Chili.

Cette matrice d'interféromètres a été impliquée dans la détection du glycolaldéhyde, le sucre le plus simple, autour d'une nouvelle proto-étoile dans la source IRAS. En effet, la détection de 13 transitions a été rapportée dans JØRGENSEN, FAVRE, BISSCHOP et AL. 2012 et dont 4 transitions correspondent au premier état de vibration de la molécule mère du glycolaldéhyde et une seule transition correspond au second état de vibration. Les spectres astronomiques balayant la source IRAS ont été enregistré grâce à ALMA.

3. HERSCHEL : HERSCHEL est un télescope spatial dans le domaine millimétrique et infrarouge. Il a été lancé en 2009 par la fusée Ariane 5. HERSCHEL a été développé par l'ESA, acronyme pour 'European Space Agency'. Le détecteur HIFI est dédié aux observations astronomiques dans les domaines infrarouge lointain et submillimétrique couvrant ainsi la gamme de fréquence de



FIGURE 2.2 – La matrice ALMA près de la ville de San Pedro de Atacama.

480 GHz à 1.9 THz. HERSCHEL est situé à une distance de 1.5 million de km loin de la terre pour éviter l'absorption des radiations infrarouges émises par la terre. Il est positionné sur le point L2 de Lagrange visualisé dans la Figure 2.3. Ainsi HERSCHEL ne tourne pas autour de la terre mais avec la terre autour du soleil et possède la même vitesse angulaire que la terre. Par ceci HERSCHEL se trouve dans un environnement dont la température est la plus stable possible et le fonctionnement de ces récepteurs et caméras est optimal. Il est équipé de trois détecteurs spécialisés PACS, SPIR ET HIFI qui fonctionnent à de très basses températures, ils sont refroidis à la température de l'hélium superfluide. HIFI a été conçu pour observer des signaux dont les fréquences sont comprises entre 480 et 1250 GHz et entre 1412 et 1910 GHz. Ces gammes sont séparées en 7 bandes : 480-640 GHz, 640-800 GHz, 800-960 GHz, 960-1120 GHz, 1120-1250 GHz, et 1410-1910 GHz, numérotées respectivement de 1 à 7. Le miroir primaire de HERSCHEL est de 3.5 mètres de diamètre.

4. SOFIA :

Le mot SOFIA est l'acronyme de 'Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy'. SOFIA dispose d'un télescope infrarouge lointain avec un diamètre effectif de 2.5 mètres et pèse 19 tonnes. L'instrument hétérodyne GREAT (German REceiver for Astronomy at Terahertz frequencies) est une première génération SOFIA et permet d'observer simultanément trois bandes d'infrarouge lointain : 1.4-1.9, 2.4-2.7 et 4.7 THz (GRAF et al. 2007). SOFIA vole à une altitude de 12 à 14 kilomètres ce qui lui permet d'échapper à 99% de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. Étant montée dans un avion Boeing 747SP, ce télescope facilite les observations. SOFIA est capable de voler d'un endroit à l'autre avec la possibilité d'entretien de son instrument entre les divers vols. La première opération scientifique a été réalisée en 2010.

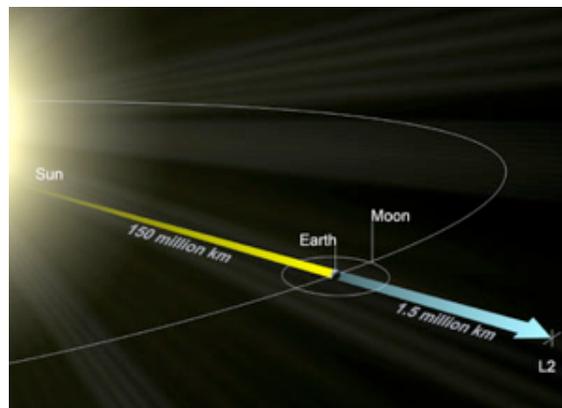


FIGURE 2.3 – Le point L2 de Lagrange où les forces gravitationnelles entre la terre et le soleil s'annulent.

Chapitre **3**

**SPECTROMÈTRE MILLIMÉTRIQUE ET
SUBMILLIMÉTRIQUE**

3.1 Présentation générale

Nous disposons au laboratoire PhLAM à Lille, et au sein de l'équipe de spectroscopie moléculaire, d'un spectromètre d'absorption couvrant les domaines millimétrique, sub-millimétrique et jusqu'au térahertz. Il est formé par le simple principe d'une source, d'une cellule et d'un détecteur. Un synthétiseur émet un signal dans le domaine micro-onde dans la gamme de fréquence de 12.5 à 18.33 GHz. Cette fréquence est multipliée et amplifiée par l'intermédiaire d'une source solide (principe de la génération d'harmoniques). Dans le but d'atteindre des fréquences plus élevées deux types de sources peuvent être utilisées : les diodes Schottky et les carcinotrons. L'onde stationnaire résultante traverse, à température ambiante, l'échantillon injecté en phase gazeuse dans la cellule. Nous disposons à Lille d'une cellule en verre et d'une cellule en acier inoxydable. À la sortie de la cellule, le signal transmis est focalisé sur le détecteur. Nous utilisons deux types de détecteurs : un bolomètre cryogénique InSb et des détecteurs "solides" (dans la gamme basse du spectromètre jusqu'à 350 GHz). Le signal est enregistré en détection synchrone. Le présent chapitre sera consacré à décrire les différents équipements de laboratoire ainsi que les montages servant à l'enregistrement de spectres.

3.2 Sources

3.2.1 Diodes Schottky

Dans un matériau, la probabilité qu'un niveau permis d'énergie E soit peuplé d'électrons est décrite par la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + (E - E_f)/kT} \quad (3.1)$$

où T est la température, k est la constante de Boltzmann et E_f est l'énergie du niveau de Fermi. Le niveau de Fermi est par définition le niveau permis pour lequel la probabilité de population en électrons est de 1/2.

La jonction Schottky est formée en posant une couche de métal très pur sur une surface préalablement dopée par des impuretés de type n ou p. Lorsque le métal et le semi-conducteur sont mis en contact, l'équilibre thermique s'établit et leurs niveaux de Fermi deviennent égaux. Quand les électrons passent dans le métal, leur niveau d'énergie diminue. La charge s'accumule à l'interface déformant ainsi les bandes d'énergie dans le semi-conducteur. Ceci crée une barrière d'énergie, connue comme la barrière Schottky, qui empêche les électrons supplémentaires de passer du semi-conducteur vers le métal. Cependant pour franchir cette barrière, il faut appliquer

une tension externe avec la bonne polarité pour que les électrons puissent surmonter la hauteur de barrière Schottky. L'application d'une tension de polarité opposée augmente la hauteur de la barrière, empêchant ainsi la conduction.

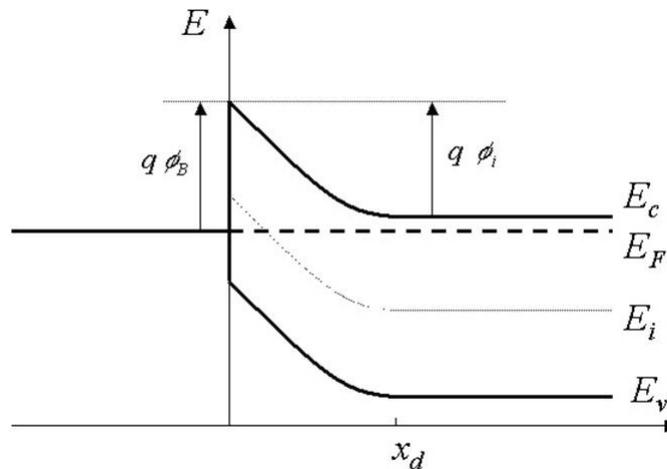


FIGURE 3.1 – Les bandes d'énergie de la jonction Schottky. Sur la figure, les notations E_c , E_v , E_f , E_i correspondent respectivement aux énergies de la bande de conduction, de la bande de valence, à l'énergie de Fermi et intrinsèque.

Dans le cas où le métal est amené en contact avec un semi-conducteur de type n, les électrons diffusent du semi-conducteur dans le métal en quittant la zone au-dessous du contact qui est ainsi vidée d'électrons. Cette zone est connue sous le nom de "zone d'épuisement". Elle contient des atomes donneurs qui sont devenus des cations en libérant chacun son électron supplémentaire. La diffusion continue jusqu'à ce qu'aucun électron supplémentaire ne puisse traverser l'interface métal semi-conducteur vers le métal. La différence de tension entre le métal et le semi-conducteur est appelée le potentiel de contact. Sa valeur est généralement comprise entre 0.15 et 0.45 V.

Quand une tension externe positive est appliquée au métal, la tension interne est réduite et les électrons peuvent de nouveau passer dans le métal. Ces électrons devront posséder une énergie thermique très grande pour pouvoir s'échapper. Ces électrons sont nommés "électrons chauds" et forment le courant du semi-conducteur dans le métal. Il est important de noter qu'il n'y a pas un flux de transporteurs minoritaires du métal dans le semi-conducteur et ainsi aucun plasma neutre de trous et d'électrons ne peut être formé. Une fois que la tension externe est coupée, le courant d'électrons s'arrête en quelques picosecondes et la tension inverse peut se rétablir durant ce temps. Il n'y a pas un temps de délai dû aux charges comme dans le cas de la jonction au niveau des diodes.

Un circuit simple et équivalent à la jonction Schottky est représenté (Figure 3.2).

Il consiste en une impédance en série $Z_s(f)$ dépendante de la fréquence f , d'une conductance non-linéaire $g(V)$ en parallèle avec une capacité $C_j(V)$ qui à son tour dépend de la tension V au-sein de la jonction. L'efficacité de la multiplication en fréquence dépend de l'impédance $Z_s(f)$, de la fréquence de coupure, des caractéristiques capacité-tension et courant-tension, de l'impédance $Z_e(nf_p)$, de l'impédance d'entrée, de l'alimentation V_B et des pertes au-niveau du circuit. La caractéristique $I - V$ qui relie le courant à la tension au-sein de jonction Schottky est donnée par RÄISÄNEN 1992 :

$$i_g = I_{sat}(e^{qV/\eta kT} - 1) \quad (3.2)$$

- k est la constante de Boltzmann en J/K
- q est la charge électronique en C
- T est la température en K
- I_{sat} est le courant de saturation en A
- η est un facteur qui prend typiquement la valeur d'une unité de proportionnalité

La conductance non-linéaire est la dérivée première du courant par rapport à la tension :

$$g = \frac{di_g}{dV} \quad (3.3)$$

La zone d'épuisement de la diode Schottky est un isolateur qui sépare les deux régions conductibles : le métal et le semi-conducteur dopé. Elle est similaire ainsi à un condensateur dont les plaques sont parallèles. La capacité de cette région est déterminée par les dimensions physiques de la jonction ainsi que par le profil de dopage de la couche du semi-conducteur. L'épaisseur de la zone d'épuisement peut être affectée par la valeur de la tension externe appliquée. Si cette tension est positive, l'épaisseur de la zone d'épuisement diminue, il en résulte que les plaques parallèles du condensateur ainsi formé se rapprochent l'une de l'autre. Au contraire, si la tension appliquée est négative, la zone d'épuisement augmente et les plaques du condensateur s'éloignent l'une de l'autre. La capacité non-linéaire cause des multiplications réactive. La caractéristique capacité tension ($C - V$) est donnée par (RÄISÄNEN 1992) :

$$C_j(V) = \frac{C_j(0)}{\left(1 - \frac{V}{\phi_{Bi}}\right)^\gamma} \quad (3.4)$$

- C_j est la capacité de la jonction pour une alimentation négative en tension

- V est la tension négative
- $C_j(0)$ est la capacité de la jonction pour une tension nulle
- $V_I\phi_{Bi}$ est la tension seuil de la jonction et vaut -0.15 V pour un silicium type n

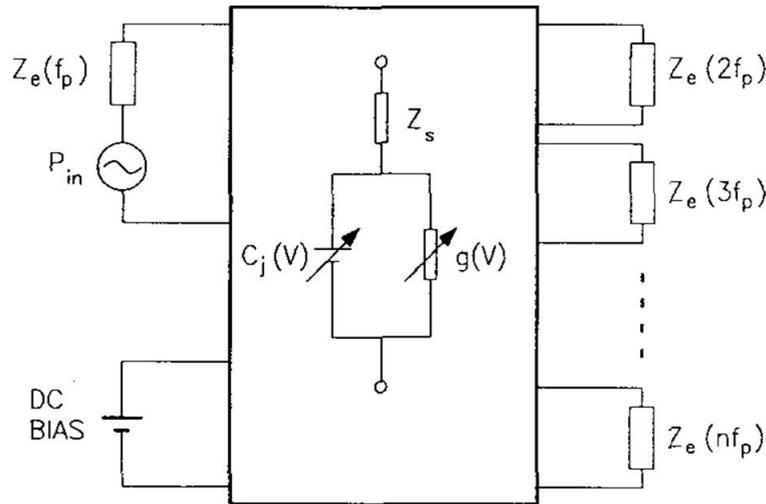


FIGURE 3.2 – Le schéma électronique équivalent à une jonction Schottky (RÄISÄNEN 1992).

La fréquence de coupure est donnée par le relation suivante :

$$f_c = \frac{1}{2\pi R_s} \left(\frac{1}{C_{j,min}} - \frac{1}{C_{j,max}} \right) \quad (3.5)$$

Les multiplicateurs sont généralement adoptés pour la génération d'harmoniques à hautes fréquences. La multiplication en fréquence est basée sur le caractère non-linéaire de la capacité $C(V)$ et assure un niveau de bruit très bas. Les diodes Schottky génèrent des harmoniques suite au comportement exponentiel de l'Équation 3.2 et est généralement restreinte à un facteur de multiplication qui ne dépasse pas trois. En effet en développant en série de Fourier l'Équation 3.2 nous pouvons visualiser les éléments sur lesquelles dépend la multiplication en fréquence (PARK et KENNEY 2003) :

$$I = I_s \left[I_0(x(t)) + 2 \sum_1^{\infty} I_n(x(t)) \cos(n\omega t) \right] \quad (3.6)$$

- $x(t) = qV(t)/kT$ (on supposera $\eta=1$)

— $I_n(x(t))$ est la fonction de Bessel modifiée de première espèce, elle détermine l'ordre de l'harmonique :

$$I_n(x) = (x/2)^n \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{2^{2p} p!(n+p)!} x^{2p} \quad (3.7)$$

Un circuit simple représentant la multiplication en fréquence peut être construit en reliant une paire de diodes dans un mode redresseur et ceci en fonction de l'ordre d'harmonique désiré. L'entrée et la sortie du circuit doivent posséder des circuits équivalents appropriés de façon à ce qu'ils soient ouverts pour certaines fréquences désirées et fermés pour les autres harmoniques. Un exemple d'une multiplication en fréquence d'ordre impair est représenté (Figure 3.3). Le même circuit peut servir d'une multiplication en fréquence d'ordre pair en inversant le sens des courants dans les diodes. Des courants en opposition de phase circulant dans des diodes parallèles annulent les harmoniques impairs, tandis que des courants en phase traversant des diodes anti-parallèles annulent les harmoniques pairs.

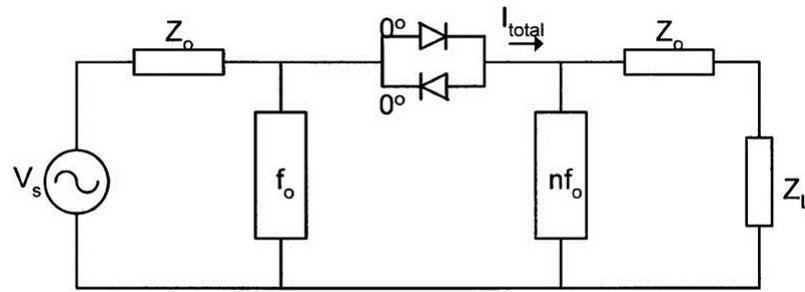


FIGURE 3.3 – Circuit menant à la génération d'harmoniques impairs (PARK et KENNEY 2003).

1. Pour les harmoniques pairs :

$$I_{total} = 2I_s \left[I_0(x) - 1 + 2 \sum_1^{\infty} I_{2n}(x(t)) \cos(2n\omega t) \right] \quad (3.8)$$

2. Pour les harmoniques impairs :

$$I_{total} = 4I_s \left(\sum_1^{\infty} I_{2n+1}(x(t)) \cos[(2n+1)\omega t] \right) \quad (3.9)$$

3.2.2 Carcinotron

Les carcinotrons ou Backward Wave oscillators (BWO) sont des appareils électroniques à vide emballés dans une boîte en métal. Une fois soumis à un champ magnétique et simultanément alimentés par une haute tension (entre 300 et 15000 V), ils émettent une radiation électromagnétique monochromatique. La Figure 3.4 schématise le fonctionnement du carcinotron. Quand le radiateur (1) est mis en route, la cathode qui représente un canon à électrons (2) émet des électrons (3). Ces derniers seront accélérés par un champ électrique de haute tension et traversent le vide vers l'anode qui représente le collecteur (4). Collimatés par un champ magnétique extérieur, les électrons circulent parallèlement à une électrode en grille qui les ralentit en transférant leur énergie cinétique au champ électromagnétique. Les électrons sont groupés suivant leur vitesse et leur phase de modulation et forment ainsi une onde électromagnétique (7) qui est transmise par l'intermédiaire d'un guide d'onde (8). L'amplitude du champ électrique détermine la vitesse des électrons et ensuite la fréquence de la radiation. La fréquence de sortie du carcinotron est reliée à l'amplitude du champ électrique suivant la relation :

$$f = \sqrt{\frac{2e}{m}} U_0 \quad (3.10)$$

L'équation du champ électrique peut être exprimé par la relation suivante :

$$E(z, t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} E_n \exp j(\omega t - k_n z) \quad (3.11)$$

3.3 Spectromètre à base de diodes Schottky

La Figure 3.5 montre le schéma de principe du spectromètre à base des multiplicateurs de fréquence. Comme nous avons dit dans l'introduction, la source de radiation est un synthétiseur (Agilent E8257D). Ce synthétiseur est commandé à l'aide d'un protocole Ethernet de réseau local. Dans la disposition des sources de la Figure 3.5, cinq harmoniques existent : 12, 18, 30, 36 et 54. L'harmonique n'est autre que le facteur de multiplication des sources solides dans la chaîne de multiplication de fréquence. Au sein du sextupleur (VDI Inc.) actif et alimenté par 8 V, le signal micro-onde du synthétiseur est multiplié et amplifié. À la sortie du sextupleur la puissance du signal est de 32 mW. Bien que les sources solides possèdent le bénéfice d'être compactes et simples à utiliser, elle fournissent de faibles puissances de sortie mais possèdent un taux de bruit faible et assurent un excellent rapport signal sur

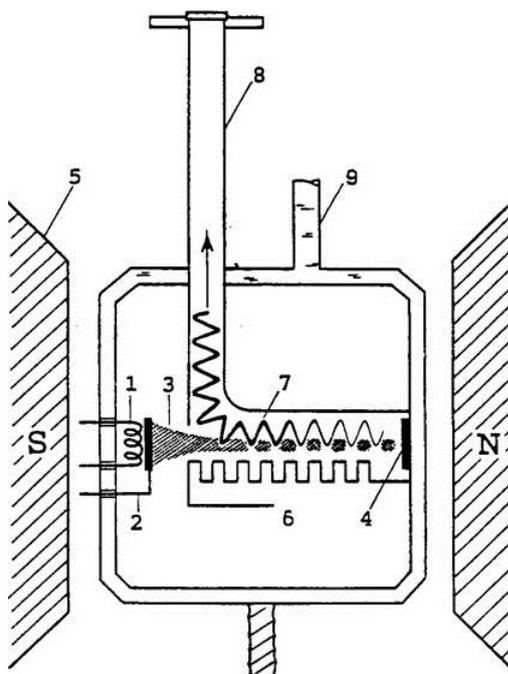
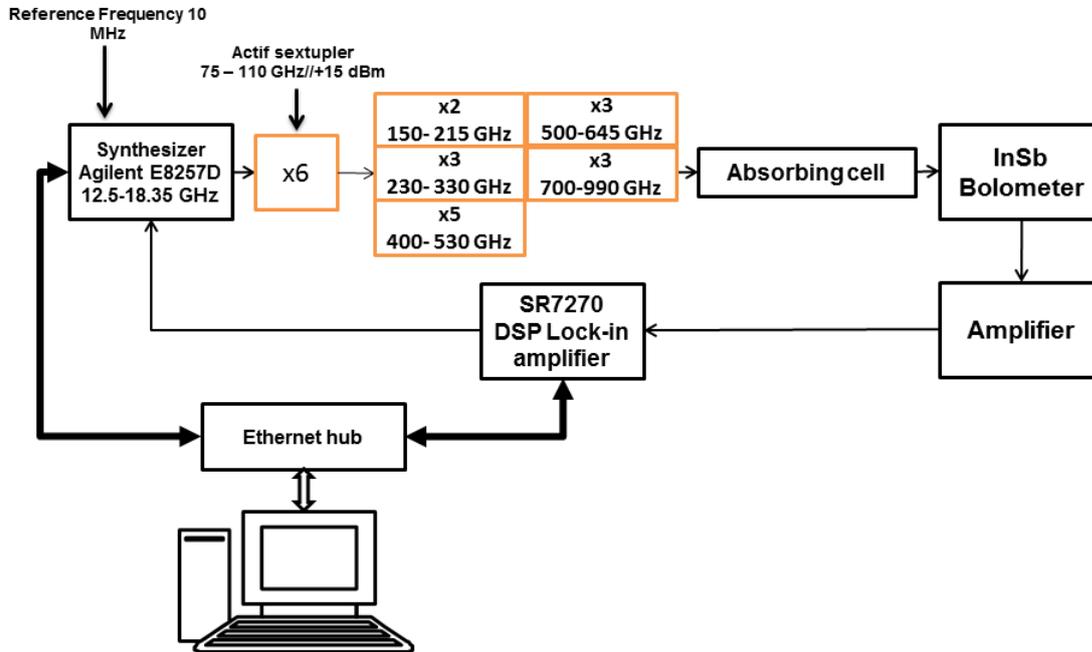


FIGURE 3.4 – Un diagramme schématique du carcinotron : 1- le radiateur, 2- la cathode, 3- le faisceau d'électron, 4- l'anode (le collecteur), 5- l'aimant permanent, 6- le système de ralentissement, 7- l'onde électromagnétique, 8- le guide d'onde, 9- le système de refroidissement par eau (DAHL, GENZEL, GOY, GRÜNER, KOTTHAUS, KOZLOV, NUSS, ORENSTEIN et VOLKOV 1998).

bruit. En effet, un pourcentage de la puissance du signal est dissipé dans chaque multiplicateur de fréquence. C'est la problématique de l'extension de la gamme spectrale enregistrée. Nous disposons à Lille de six multiplicateurs de fréquence passifs : *WR5.1X2*, *WR3.4X3*, *WR1.5X3*, *WR1.0X3*, *WR1.9X5*. Ce sont des diodes Schottky planaires sur substrat GaAs d'arséniure de gallium. Elles viennent de la compagnie Virginia Diodes, Inc. Dans la cellule, une partie du signal est absorbée par les molécules. Les fenêtres à vide de la cellule sont fabriquées en téflon. Un bolomètre InSb très sensible et refroidi à la température de l'hélium liquide (4 K) détecte le signal absorbé par les molécules. Le signal est envoyé sur le détecteur synchrone SR7270 (section 3.4). Pour aboutir à une haute précision en fréquence, le synthétiseur est stabilisé par un signal de référence à la fréquence standard de rubidium à 10 MHz.



1

FIGURE 3.5 – Schéma de principe du spectromètre à base de multiplicateurs de fréquence.

3.4 Enregistrement des spectres

Afin d'optimiser le rapport signal sur bruit, nous utilisons une technique de modulation de fréquence de la source. Pour démoduler le signal, un amplificateur à détection synchrone est utilisé. La fréquence de modulation est de 10 kHz et la profondeur de modulation est de quelques dizaines de kHz pour l'harmonique une. Avant chaque mesure, la pression dans la cellule est optimisée en inspectant l'élargissement de raie. Le profil d'une raie subit des élargissements qui résultent d'une part des collisions entre les particules et nous parlons de profil de Lorentz et d'autre part de la distribution en vitesse des particules dans la cellule et nous parlons de profil Doppler.

1. L'expression théorique du profil de Lorentz est donnée par :

$$\phi_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} \quad (3.12)$$

où ν est la fréquence et γ_L est la demi-largeur à mi-hauteur donnée en fonction de la température T et de la pression P par :

$$\gamma_L = \gamma_0 P \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (3.13)$$

À température ambiante T_0 la demi-largeur à mi-hauteur est γ_0 et n se situe entre 0 et 1.

2. Le profil de Doppler est exprimé comme suit :

$$\phi_D(\nu) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

γ_D est la demi-largeur à mi-hauteur Doppler :

$$\gamma_D = \sqrt{2 \ln 2 \frac{kT}{mc^2}} \nu_0 \propto \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0 \quad (3.15)$$

- k est la constante de Boltzmann.
- c est la célérité de la lumière.
- T est la température.
- m est la masse de la molécule.
- M est la masse molaire de la molécule..

3. Afin de prendre en compte les deux types d'élargissements nous introduisons le profil de Voigt qui résulte d'un produit de convolution des deux profils de Doppler et de Lorentz :

$$\Phi_V(\nu) = \phi_D(\nu) \otimes \phi_L(\nu) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi^{3/2}} \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left(-\ln 2 \left(\frac{\tilde{\nu}}{\gamma_D} \right)^2 \right)}{(\tilde{\nu} - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} \quad (3.16)$$

Durant l'analyse des spectres et dans le but de mesurer la fréquence centrale d'une raie, nous ajustons principalement le profil spectral au profil de Doppler. Ce dernier est construit par une procédure de moindres carrés qui est fonction de la fréquence et de l'intensité issues de l'ensemble de points mesurés sur cette raie. Pour aboutir à une meilleur précision sur la mesure de la fréquence, dix points sont enregistrés sur une raie. Dans le cas où l'ajustement par le profil Doppler n'aboutit pas à une précision satisfaisante sur la mesure de fréquence, nous faisons recours au profil de Voigt. C'est le cas des raies qui présentent de distorsions ou de dissymétries et le profil de Voigt est modulé en considérant que l'élargissement de Lorentz est égal à

l'élargissement de Doppler. L'élargissement de Lorentz dépend de la pression dans la cellule qui est fixée lors de l'enregistrement de spectre à quelques μbar . Ces procédures de modélisation du profil des raies ont été implémentées dans le programme *Spectrum Explorer*. Ce dernier est utilisé dans la visualisation des spectres théoriques et expérimentaux.

Pour une raie intense et isolée, la précision de mesure est de 30 kHz jusqu'à 630 GHz et de 50 kHz à des fréquences supérieures. Le transfert de données entre le détecteur synchrone et l'ordinateur est réalisé par le moyen du protocole Ethernet. Le temps d'acquisition est typiquement de 35ms et la constante de temps de la détection synchrone est de 5ms. La résolution, limitée par l'élargissement spectral, est de l'ordre de quelques centaines de kHz et la sensibilité α_{min} (coefficient d'absorption) est de 10^{-6}cm^{-1} . Dans le cas de l'usage du bolomètre comme détecteur, le rapport signal sur bruit peut atteindre plusieurs milliers. L'utilisation des détecteurs solides amène une perte de sensibilité mais possède l'avantage de fonctionner à température ambiante. Ceci n'est pas limitant lors de l'enregistrement de spectres intenses pour des molécules du groupe cyanure ou pour la molécule de glycolaldéhyde. La qualité du signal est principalement limitée par le pas de balayage en fréquence, qui est un compromis afin d'enregistrer le spectre sur une durée raisonnable. C'est qu'une diminution du pas de fréquence implique d'une part une augmentation du nombre de points enregistrés sur une raie unique et en conséquence une meilleure précision sur la mesure de la fréquence, mais d'autre part une durée d'enregistrement plus grande. L'enregistrement du spectre moléculaire dans la gamme totale du spectromètre mm et submm de Lille nécessite une durée d'une semaine complète.

3.4.1 Modulation de fréquence

Soit f_c la fréquence du signal détecté connu sous le nom de "*porteuse*". La modulation en fréquence de la porteuse consiste à la transformer en un autre signal modulé $M(t)$ par l'intermédiaire d'un signal modulant $m(t)$ dont la fréquence et l'amplitude sont connues. La fréquence de $M(t)$ change linéairement par rapport à l'amplitude de $m(t)$. Un signal modulé en fréquence prend la forme générale suivante :

$$M(t) = A \cos(\theta(t)) = A \cos(2\pi[f_c + k_f m(t)]t) \quad (3.17)$$

A est l'amplitude du signal $M(t)$ en V, $\theta(t)$ est sa phase en deg, k_f est la sensibilité de la modulation en kHz/V et f_c est la fréquence de la porteuse. La fréquence instantanée du signal modulé pour un intervalle de temps dt est ainsi :

$$f_i = f_c + k_f m(t) \quad (3.18)$$

Or la fréquence instantanée est la dérivée par rapport au temps de la phase $\theta(t)$ du signal modulé :

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \frac{d\theta(t)}{dt} \Big|_t \quad (3.19)$$

La phase instantanée peut être donc obtenue en intégrant l'Équation 3.19 par rapport à la variable de temps dt :

$$\begin{aligned} \theta(t) &= 2\pi \int_0^t f_i dt \\ \theta(t) &= 2\pi f_c t + k_f \int_0^t m(t) dt \end{aligned} \quad (3.20)$$

L'expression de $M(t)$ devient :

$$M(t) = A \cos\left(2\pi f_c t + k_f \int_0^t m(t) dt\right) \quad (3.21)$$

Si le signal modulant est sinusoïdal de fréquence f_m et d'amplitude a :

$$m(t) = a \cos(2\pi f_m t) \quad (3.22)$$

Le signal modulé s'écrit de nouveau d'une nouvelle façon :

$$M(t) = A \cos\left(2\pi f_c t + \frac{k_f a}{f_m} \sin(2\pi f_m t)\right) \quad (3.23)$$

notons que :

- $k_f a$ est la profondeur de la modulation
- $\frac{k_f a}{f_m}$ est l'indice de modulation

3.4.2 Détection synchrone

Les composants principaux de la détection synchrone sont la modulation, le système de référence, le déphaseur, le multiplicateur et le filtre passe bas. Ces composants ainsi que le schéma d'une détection synchrone sont visualisés dans la Figure 3.6. Le démodulateur n'est autre que le multiplicateur dont la fonction est de multiplier le signal entrée par le signal de référence pour générer le signal de sortie.

Le signal d'entrée peut avoir la forme suivante :

$$V_{sig} = V_s \cos(2\pi f_s t + \phi_s) \quad (3.24)$$

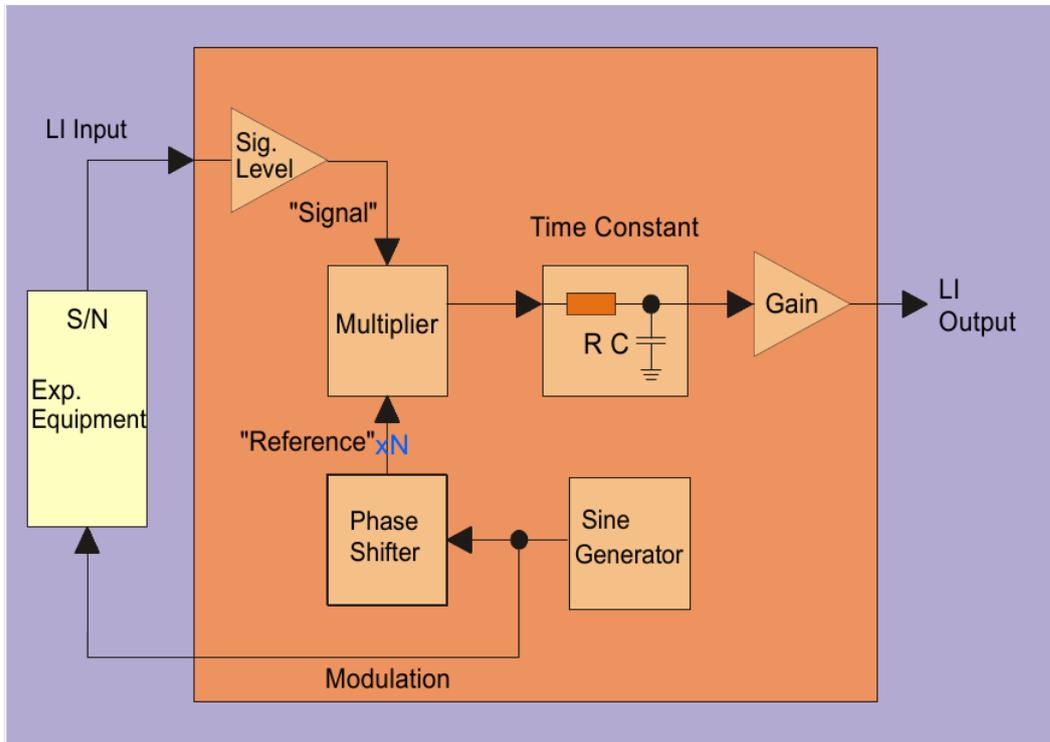


FIGURE 3.6 – Un schéma représentatif de la détection synchrone.

Le signal de référence doit être aussi périodique :

$$V_{ref} = V_r \cos(2\pi f_r t + \phi_r) \quad (3.25)$$

avec $f_r = n f_m$.

La multiplication des deux signaux s'exprime par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} V_{sig} \times V_{ref} &= \frac{1}{2} V_s V_r \cos[2\pi(f_s - n f_m)t + \phi_s - \phi_r] \\ &\quad - \frac{1}{2} V_s V_r \cos[2\pi(f_s + n f_m)t + \phi_s + \phi_r] \end{aligned} \quad (3.26)$$

Si le signal d'entrée oscille à une fréquence f_s différente de la fréquence de référence f_r , la moyenne par rapport au temps du produit des deux signaux s'annule. Nous posons donc $f_s = f_r = n f_m$ et le résultat du produit devient :

$$V_{sig} \times V_{ref} = \frac{1}{2} V_s V_r \cos[\phi_s - \phi_r] - \frac{1}{2} V_s V_r \cos[2\pi(f_s + n f_m)t + \phi_s + \phi_r] \quad (3.27)$$

Par l'intermédiaire du filtre passe bas la composante alternative s'annule :

$$V_{sig} \times V_{ref} = \frac{1}{2} V_s V_r \cos[\phi_s - \phi_r] \quad (3.28)$$

Pour une détection en dérivée première le facteur de multiplication n est fixé à 1 et pour une détection en dérivée seconde, n prend la valeur de 2. Pour le spectromètre à base de sources solides l'harmonique choisie est 2 tandis que pour le spectromètre à base de carcinotron l'harmonique choisie est 1.

3.5 Spectromètre à base du carcinotron

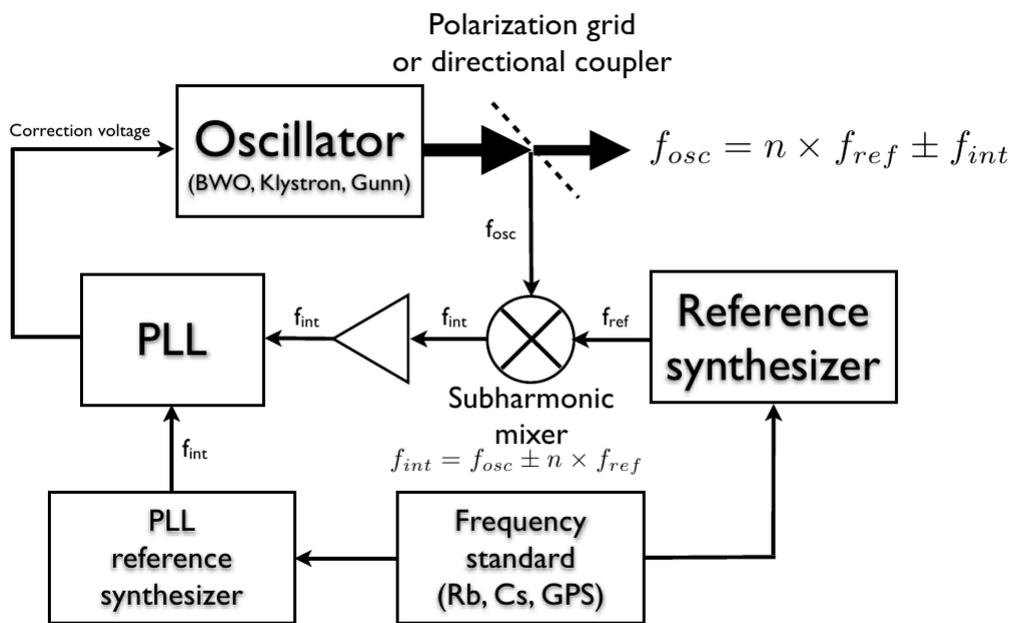


FIGURE 3.7 – Le montage de stabilisation du carcinotron.

Nous disposons à Lille de trois carcinotrons différents qui fonctionnent dans les gammes de fréquence de 100 à 190, de 170 à 250 et de 580 à 660 GHz. Dans le but d'obtenir un meilleur rapport de signal sur bruit, la fréquence du synthétiseur Agilent E8257D est multiplié par six puis amplifiée par le sextupleur Spacek actif. Le balayage rapide en fréquence est assuré par PLL (Phase Locked Loop) qui assure de même l'asservissement en phase du carcinotron. Le choix d'une harmonique relativement faible possède l'avantage de diminuer les parasites spectraux.

Le spectromètre à base de DDS (Direct Digital Synthetiser) assure un balayage rapide en fréquence (15 GHz peuvent être enregistrés en 15 minutes). Ce spectromètre est principalement utilisé pour enregistrer les spectres d'espèces chimiquement instables. Cependant le carcinotron présente divers sources d'instabilité et nécessite ainsi un asservissement en phase. La Figure 3.7 montre une boucle de stabilisation

du carcinotron. Les deux synthétiseurs sont stabilisé par une fréquence standard de haute précision. La fréquence d'oscillation du carcinotron n'étant pas stable, elle est soumise à des auto-oscillations. Pour remédier à ce problème, la fréquence d'oscillation du carcinotron est corrigée en comparant la fréquence générée par le PLL avec celle fournie par le synthétiseur Agilent E8257D. En cas de différence entre f_{int} résultant de la suivante relation :

$$f_{int} = f_{osc} + n f_{ref} \quad (3.29)$$

et la fréquence f_{int} fournie par le PLL, une tension de correction relative à la différence entre ces deux fréquences est transmise au carcinotron. Pour plus de détails techniques sur le spectromètre à base de carcinotron, le lecteur peut se référer à ALEKSEEV, MOTIYENKO et MARGULÈS 2012.

Chapitre **4**

APPROCHE THÉORIQUE

*D*ivers manuscrits sur la spectroscopie moléculaire, et particulièrement micro-onde, existent dans la littérature et détaillent les éléments théoriques et expérimentaux. Nous avons choisi de suivre les approches de "Microwave Molecular Spectroscopy" (GORDY et COOK 1984) et "Molecular Symmetry and Spectroscopy" (BUNKER et JENSEN 1984). Néanmoins il paraît indispensable de fournir dans la présente thèse un chapitre théorique pour introduire l'expression du Hamiltonien moléculaire et parler des approximations et approches théoriques utilisées. Le point de départ de ce travail est le Hamiltonien moléculaire standard qui obéit à l'équation de Schrödinger, nous citons ensuite les approximations indispensables à la résolution de cette équation et à l'obtention des valeurs propres d'énergie. Dans la sous-section 4.6.1, nous introduisons les interactions anharmoniques et de Coriolis. La dernière section (section 4.7) de ce chapitre traitera un mouvement de grande amplitude, le mouvement de rotation interne du groupe méthyle CH_3 .

4.1 Hamiltonien d'une molécule

La spectroscopie moléculaire est basée sur l'interaction entre la matière et la lumière. Comme pour les atomes, les molécules possèdent des niveaux d'énergie discrets ou quantifiés conformes à l'équation de Planck :

$$\Delta E = h\nu \quad (4.1)$$

- $\Delta E = E_f - E_i$, est l'énergie entre l'état initial i et l'état final f d'une transition.
- h est la constante de Planck.
- ν est la fréquence de la lumière absorbée par le passage de i à f en spectroscopie d'absorption.

La réponse de la molécule à l'excitation lumineuse se traduit par un spectre dense constitué d'un grand nombre de raies résultants des transitions et dont la position dans ce spectre correspond à l'énergie du photon absorbé. Les énergies E_f et E_i sont les valeurs propres, solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (4.2)$$

- ψ est la fonction d'onde totale de la molécule
- E est l'énergie totale de la molécule
- H est l'opérateur Hamiltonien d'un système de N_n noyaux et N_e électrons

Dans le repère du laboratoire et en l'absence d'un champ extérieur, le Hamiltonien représentant l'énergie totale d'un système isolé de N particules, constitué de N_n noyaux et N_e électrons et soumis aux forces électrostatiques attractives et répulsives, s'écrit :

$$H = T_{N_n} + T_{N_e} + V_{N_n N_n} + V_{N_e N_e} + V_{N_n N_e} \quad (4.3)$$

1. T_{N_n} représente l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_{N_n}(\vec{R}_I) = \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \Delta_{\vec{R}_I} \quad (4.4)$$

2. T_{N_e} représente l'énergie cinétique des électrons :

$$T_{N_e}(\vec{r}_i) = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_{\vec{r}_i} \quad (4.5)$$

3. $V_{N_n N_n}$ est le potentiel d'interaction noyau-noyau :

$$V_{N_n N_n}(\vec{R}_{IJ}) = \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (4.6)$$

4. $V_{N_e N_e}$ est le potentiel d'interaction électron-électron :

$$V_{N_e N_e}(\vec{r}_{ij}) = \sum_{i>j} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.7)$$

5. $V_{N_n N_e}$ est le potentiel d'interaction noyau-électron :

$$V_{N_n N_e}(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \sum_{I,i} \frac{-Z_I q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (4.8)$$

- Les vecteurs \vec{R} sont les vecteurs position des noyaux et les \vec{r} ceux des électrons
- Les indices I, J sont introduits pour discerner les noyaux et i, j pour les électrons
- M est la masse du proton et m celle de l'électron
- Z représente le nombre de protons
- q est la charge d'un l'électron

Les forces de répulsion entre les électrons compliquent la résolution analytique de l'équation de Schrödinger qui n'est possible que suite à des simplifications mathématiques basées sur des approximations physiques faites au sein du système moléculaire. Dans la section 4.2 qui suit nous introduirons l'approximation de Born-Oppenheimer.

4.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Parlant de noyaux et d'électrons, l'idée explicite pour simplifier le problème de la résolution de l'Équation 4.2 est de séparer le Hamiltonien (Équation 4.3) en une partie nucléaire et une partie électronique. Ceci aurait dû être simple sans la présence du terme croisé de potentiel $V_{N_n N_e}$. Ce dernier étant non nul, nous faisons appel à l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle permet de découpler le mouvement des électrons et des noyaux. En raison de leur masse beaucoup plus élevée, les noyaux peuvent être considérés comme fixes par rapport aux électrons. Ainsi, le mouvement des électrons sera décrit relativement à des noyaux immobiles. Ces derniers ne sont pas sensibles aux mouvements instantanés des électrons mais seulement à leur répartition moyenne dans l'espace et donc bougent dans le potentiel moyen des électrons. Nous posons :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (4.9)$$

où $\psi_n(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\psi_e(\vec{R}, \vec{r})$ est la fonction d'onde électronique. Dans ψ_e Le vecteur position \vec{R} du noyau est un paramètre tandis que le vecteur \vec{r} de position de l'électron est une variable pour chaque valeur fixée de \vec{R} . La séparation de l'équation de Schrödinger moléculaire produit les équations de Schrödinger électronique et nucléaire :

$$[T_{N_e} + V_{N_e N_e} + V_{N_n N_e}]\psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (4.10)$$

$$[T_{N_n} + V_{N_n N_n}]\psi_n(\vec{R}) = (E - E_e)\psi_n(\vec{R}) \quad (4.11)$$

Nous nous intéressons par la suite à la résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire faisant intervenir le Hamiltonien nucléaire associé aux mouvements de rotation et de vibration de la molécule.

4.3 Hamiltonien de rotation-vibration

Nous avons besoin de développer l'expression complète du Hamiltonien de rotation-vibration :

$$H_{rv} = T_N + V_N \quad (4.12)$$

V_N et T_N sont respectivement l'énergie potentielle de vibration et l'énergie cinétique de rotation-vibration. L'expression détaillée de T_N est la suivante (BUNKER et JENSEN 1984) :

$$T_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - p_\alpha - L_\alpha)(J_\beta - p_\beta - L_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} P_r^2 + V \quad (4.13)$$

- $\alpha, \beta = x, y, z$.
- $\mu_{\alpha\beta}$ est l'élément de la matrice inverse du tenseur I' qui à son tour est relié au tenseur $I_{\alpha\beta}$ des moments d'inertie :

$$I_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + x_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i z_i & -\sum_i m_i y_i z_i & \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

L'expression de I' est détaillée dans l'Appendice D.

- J_α et J_β sont les composantes des opérateurs du moment angulaire rovibro-nique \vec{J} le long des axes α et β respectivement.
- p_α et p_β sont les composantes du moment angulaire de vibration \vec{p}

$$p_\alpha = \sum_{r,s} \zeta_{r,s}^\alpha Q_r P_s \quad (4.15)$$

où $\zeta_{r,s}^\alpha$ sont les constantes de couplage de Coriolis associées aux modes normaux de vibration Q_r et Q_s le long de l'axe $\alpha = x, y, z$.

- L_α et L_β sont les composantes moléculaires du moment angulaire électronique par rapport au système d'axes fixes de la molécule.
- $P_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_r}$.
- $V = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}$.

$\mu_{\alpha\beta}$ peut être développé en série de Taylor en fonction des coordonnées normales Q_r (BUNKER et JENSEN 1984) :

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{eq} - \sum_r \mu_{\alpha\alpha}^{eq} a_r^{\alpha\beta} \mu_{\beta\beta}^{eq} Q_r + \frac{3}{4} \sum_{r,s,\gamma} \mu_{\alpha\alpha}^{eq} a_r^{\alpha\gamma} \mu_{\gamma\gamma}^{eq} a_s^{\gamma\beta} \mu_{\beta\beta}^{eq} Q_r Q_s + \dots \quad (4.16)$$

$\mu_{\alpha\beta}^{eq}$ est l'élément de la matrice inverse à la matrice des moments d'inertie de la molécule dans sa configuration d'équilibre. $a_r^{\alpha\beta}$ dépend de la géométrie nucléaire à l'équilibre, des masses nucléaires et de la fonction de potentiel V_N et qui sera également développée en série de Taylor. Nous citons les expressions du potentiel harmonique et anharmonique en fonction des coordonnées normales de vibration Q_r qui seront détaillées dans la section 4.4.

$$V_N = V_{har} + V_{anh} \quad (4.17)$$

Le potentiel harmonique de $3N - 6$ modes de vibration indépendants s'écrit :

$$V_{har} = \frac{1}{2} \sum_r Q_r^2 \quad (4.18)$$

Les termes d'anharmonicité sont regroupés dans l'expression de V_{anh} (BUNKER et JENSEN 1984) :

$$V_{anh} = \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} \Phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_{r,s,l,u} \Phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u + \dots \quad (4.19)$$

Dans l'approximation du rotateur rigide nous retenons uniquement le premier terme de l'Équation 4.16, ceci est cependant valable dans le cas où les vibrations Q_r sont de faible amplitude et les variations des paramètres géométriques de la molécule sont faibles devant les angles et les longueurs de liaisons. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique nous négligeons tous les termes anharmoniques et gardons l'expression de l'énergie cinétique de vibration. Le Hamiltonien ainsi simplifié s'écrit :

$$H_{rv}^0 = H_r^0 + H_v^0 \quad (4.20)$$

$$H_{rv}^0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta}^{eq} J_\alpha J_\beta + \frac{1}{2} \sum_r (P_r^2 + \lambda_r Q_r^2) \quad (4.21)$$

L'Équation 4.21 est l'expression à l'ordre zéro du Hamiltonien de rotation-vibration où les mouvements de vibration et de rotation sont séparés. Le premier terme est l'expression de l'énergie cinétique d'un rotateur rigide. Le second terme est l'expression des $3N - 6$ modes de vibration indépendants d'un oscillateur harmonique. La base de fonctions propres du Hamiltonien de vibration-rotation à l'ordre zéro sera utilisée pour diagonaliser l'expression complète du Hamiltonien de rotation-vibration.

$$H_r^0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta}^{eq} J_\alpha J_\beta, \quad (4.22)$$

est l'expression de l'énergie cinétique de rotation à l'ordre zéro.

$$T_{vib} = 2 \sum_r P_r^2, \quad (4.23)$$

est l'énergie cinétique de vibration à l'ordre zéro.

$$V_{har} = \frac{1}{2} \sum_r \lambda_r Q_r^2, \quad (4.24)$$

est l'énergie potentiel de vibrations harmoniques.

4.3.1 Conditions d'Eckart

Le mouvement de la molécule autour de son centre de masse est un mouvement complexe de translation, de rotation et de vibration. Pour une molécule non linéaire constituée de N atomes, trois coordonnées cartésiennes du centre de masse sont associées au mouvement de translation, trois angles d'Euler sont attribués au mouvement de rotation et $3N - 6$ coordonnées de déplacement sont données à la vibration. Les équations d'Eckart serviront à minimiser le couplage de la rotation et de la vibration dans le Hamiltonien de rotation-vibration. Nous choisissons alors un repère lié à la molécule ($Gxyz$) dont l'origine G est posée sur le centre de gravité de la molécule. Mais cette dernière est étudiée par l'observateur dans un repère propre à lui et lié au laboratoire ($GXYZ$). Dans une première étape, introduisons la matrice des cosinus directeurs qui relie les deux systèmes d'axes de la molécule par l'intermédiaire d'une rotation définie par les angles d'Euler :

- θ est l'angle entre les axes \vec{Z} et \vec{z} ; $0 \leq \theta \leq \pi$.
- ϕ est l'angle entre l'axe \vec{X} et la projection de l'axe \vec{z} sur le plan (X, Z) ; $0 \leq \phi \leq 2\pi$.
- χ est l'angle entre l'axe \vec{y} et l'intersection des deux plans (X, Z) et (x, z) ; $0 \leq \chi \leq 2\pi$.

Les deux systèmes d'axes sont reliés entre eux par l'intermédiaire de la matrice S :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

où

$$S = \begin{pmatrix} \lambda_{xX} & \lambda_{xY} & \lambda_{xZ} \\ \lambda_{yX} & \lambda_{yY} & \lambda_{yZ} \\ \lambda_{zX} & \lambda_{zY} & \lambda_{zZ} \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

λ_{xX} sont les éléments de la matrice des cosinus directeurs. Ils sont exprimés en fonction des angles Euler (BUNKER et JENSEN 1984) :

- $\lambda_{xX} = \cos\theta \cos\phi \cos\chi - \sin\phi \sin\chi$
- $\lambda_{xY} = \cos\theta \sin\phi \cos\chi - \cos\phi \sin\chi$
- $\lambda_{xZ} = -\sin\theta \cos\chi$
- $\lambda_{yX} = -\cos\theta \cos\phi \sin\chi - \sin\phi \cos\chi$
- $\lambda_{yY} = \cos\theta \sin\phi \sin\chi - \cos\phi \cos\chi$
- $\lambda_{yZ} = \sin\theta \sin\chi$

- $\lambda_{zX} = \sin\theta \cos\phi$
- $\lambda_{zY} = \sin\theta \sin\phi$
- $\lambda_{zZ} = \cos\theta$

Le repère de la molécule ainsi introduit, nous citons les équations d'Eckart :

1.

$$\sum_{i=1}^{N_n} m_i \vec{r}_i = \vec{0} \quad (4.27)$$

2.

$$\vec{J}_{vib} = \sum_{i=1}^{N_n} m_i \vec{r}_i^{eq} \times \vec{v}_i = \vec{0} \quad (4.28)$$

r_i est le vecteur position du noyau i dans le repère lié à la molécule, \vec{r}_i a pour composantes (x_i, y_i, z_i) . \vec{v}_i est le vitesse du noyau i dans le repère (x, y, z) . La première condition d'Eckart fixe l'origine du repère $(Gxyz)$ au centre de masse de la molécule alors que la seconde définit son orientation par rapport à la configuration instantanée des noyaux.

4.4 Oscillateur harmonique

Nous traitons dans cette partie le Hamiltonien associé à l'oscillateur harmonique et défini par :

$$H_v^0 = T_{vib} + V_{harm} \quad (4.29)$$

L'énergie cinétique classique de vibration fait intervenir les vecteurs vitesse de déplacement des coordonnées internes. L'énergie potentielle dépend de la variation des longueurs de liaison et des angles de liaison par rapport à leurs positions d'équilibre. Un bon choix des coordonnées de vibration sont les coordonnées normales. Pour des déplacements infinitésimaux, les coordonnées normales sont une combinaison linéaire des déplacements cartésiens. Les coordonnées normales servent à minimiser le couplage entre les modes de vibration dans le Hamiltonien de vibration. Pour un système de N atomes, $3N - 6$ coordonnées internes et indépendantes des déplacements sont nécessaires pour décrire le mouvement de vibration. L'énergie cinétique de vibration s'exprime par :

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i m_i \left(\frac{dx_i^2}{dt^2} + \frac{dy_i^2}{dt^2} + \frac{dz_i^2}{dt^2} \right) \quad (4.30)$$

Nous introduisons les coordonnées cartésiennes pondérées par les masses des atomes :

$$q_i = \sqrt{m_i}(x_i - x_i^e) \quad (4.31)$$

L'expression de l'énergie cinétique peut être reformulée en utilisant les coordonnées q_i :

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 \quad (4.32)$$

L'énergie potentielle est une fonction des distorsions des atomes qui éloignent la molécule de sa configuration d'équilibre. Le développement en série de Taylor des déplacements des coordonnées internes des noyaux autour de leur position d'équilibre s'écrit :

$$V = V(q_i = 0) + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{q_i=0} q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j + \dots \quad (4.33)$$

où

$$f_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q_i=0, q_j=0} \quad (4.34)$$

Les constantes de force f_{ij} de la molécule sont indépendantes des substitutions isotopiques de sorte qu'elles restent les mêmes pour tous les isotopologues d'une molécule donnée. Le premier terme de l'Équation 4.33 n'est qu'une constante additive qui peut être ignoré en plaçant le zéro d'énergie à la position d'équilibre. Le deuxième terme est la dérivée de la fonction de potentiel par rapport aux déplacements, en d'autres termes c'est la pente de la courbe de potentiel. Cette dernière passe par un minimum pour $q_i = 0$, une conséquence directe est que le deuxième terme de la série de Taylor est zéro à ce point minimum. Seules les termes harmoniques croisés restent ainsi non nuls dans la série de Taylor. Les termes avec une puissance supérieur à deux sont des termes anharmoniques et ne sont pas pris en compte dans l'expression à l'ordre zéro du Hamiltonien de vibration :

$$H_v^0 = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j \quad (4.35)$$

Dans le but de séparer l'équation de Schrödinger dans l'approximation de l'oscillateur harmonique en $3N-6$ modes de vibration indépendants, nous introduisons les coordonnées normales Q_r définies par (BUNKER et JENSEN 1984) :

$$\Delta r_i = \sum_{j=1}^{3N-6} m_i^{-1/2} l_{\alpha i, j} Q_j \quad (4.36)$$

où r caractérise un mode normal de vibration de la molécule, et $r_i = x_i, y_i, z_i$. Les coefficients $l_{\alpha i, r}$ forment une matrice l qui devient orthogonale en obéissant à la loi suivante :

$$\sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N l_{\alpha i, j} l_{\alpha i, s} = \delta_{js} \quad (4.37)$$

Le Hamiltonien de vibration à l'ordre zéro peut être ainsi exprimé en fonction des coordonnées normales :

$$\frac{H_v^0}{hc} = \frac{1}{2} \sum_r \left(\dot{Q}_r^2 + \lambda_r Q_r^2 \right) = \frac{1}{2} \sum_r \left(P_r^2 + \lambda_r Q_r^2 \right) \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} - p_r &= \dot{q}_r = \frac{P_r}{\sqrt{hcw_r}} \\ - q_r &= Q_r \sqrt{\frac{\lambda_r}{hcw_r}} \\ - w_r &= \frac{\sqrt{\lambda_r}}{2\pi c} \end{aligned}$$

Les constantes λ_r sont les valeurs propres du déterminant de la matrice F des constantes de forces quadratiques f_{ij} (Équation 4.34). Les énergies propres solution de l'équation de Schrödinger vibrationnelles sont fonctions du nombre quantique ν_r associé au mode de vibration Q_r :

$$E = \sum_r \omega_r \left(\nu_r + \frac{1}{2} \right) \quad (4.39)$$

où

- ν_r est un entier positif ou nul
- ω_r est la fréquence du mode normal considéré

Les nombres quantiques ν_r prennent des valeurs entières positives. Même pour $\nu_r = 0$ l'énergie de la molécule n'est pas nulle. Pour un oscillateur harmonique l'intervalle d'énergie entre deux niveaux de vibration est constant et vaut ω_r . La Figure 4.1 montre une représentation du potentiel réel au sein de la molécule. Elle montre de même l'approximation du potentiel harmonique. Nous remarquons que les niveaux de vibration qui sont équidistants à l'approximation harmonique ne le sont plus dans le cas de la courbe représentant le potentiel réel de la molécule où des termes de couplage anharmonique sont pris en compte. Mais l'espacement entre les niveaux décroît lorsque leur énergie approche de l'énergie de dissociation D_e . Les niveaux de vibration tendent donc à former un continuum à l'approche de la dissociation.

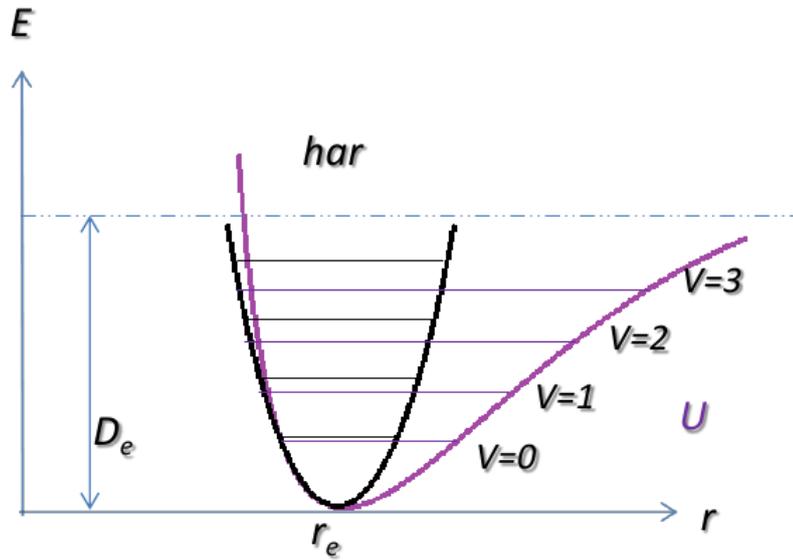


FIGURE 4.1 – La courbe "har" en noir représente le potentiel harmonique. La courbe "U" en violet est le potentiel réel de la molécule. L'approximation du potentiel harmonique est applicable à certains problèmes physiques faisant intervenir de faibles harmonicités. D_e est l'énergie de dissociation de la molécule, r_e est la distance inter-nucléaire et ν représente les niveaux vibrationnels de la molécule, pour un mode de vibration donné (molécule diatomique).

Dans la spectroscopie de vibration les valeurs numériques de ω_r sont mesurées expérimentalement en observant avec précision l'origine des bandes de vibration.

Dans la base orthogonale de l'oscillateur harmonique, les fonctions propres solution de l'équation de Schrödinger aux valeurs propres sont des polynômes d'Hermite de degré ν :

$$|\nu\rangle = \left[\frac{1}{2^\nu \nu!} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^\nu \right]^{1/2} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left[\frac{m\omega}{\hbar} - \frac{d}{dx} \right]^\nu e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (4.40)$$

En rajoutant les termes anharmoniques de l'Équation 4.19, l'énergie de vibration d'un oscillateur anharmonique s'écrit :

$$E = \sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \sum_{j>i} x_{ij} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (4.41)$$

4.5 Rotateur rigide

Dans les domaines micro-onde, millimétrique et sub-millimétrique, la signature spectroscopique des molécules se traduit par des spectres connus par spectres de rotation pure. Ils peuvent s'étaler dans le spectre électromagnétique jusqu'à la région infrarouge lointain. Cette transition est accompagnée par un changement des nombres quantiques entre l'état initial et l'état final de la molécule. La spectroscopie de rotation à haute résolution rend ce domaine d'une grande originalité scientifique puisqu'il dévoile des phénomènes observables à haute précision spectrale comme la structure hyperfine nucléaire, la rotation interne, l'inversion. Il porte aussi la signature vibrationnelle de la molécule. En effet les transitions rotationnelles observées peuvent correspondre non seulement à l'état fondamental de vibration, mais peuvent aussi s'établir entre les niveaux rotationnels des états excités de vibration.

La compréhension du spectre de rotation pure nécessite un modèle mathématique à partir duquel des solutions pour les niveaux d'énergie quantifiés peuvent être obtenues.

4.5.1 Système d'axes principaux d'inertie.

Retournant à l'Équation 4.22 et dans le but de simplifier le Hamiltonien nous choisissons un système d'axes orientés pour la molécule. Il est choisi de sorte à rendre nuls les termes non-diagonaux du tenseur d'inertie de la molécule (Équation 4.14) et à conserver uniquement les termes diagonaux :

$$I_{\alpha\alpha} = \sum_i m_i (\beta_i^2 + \gamma_i^2) \neq 0 \quad (4.42)$$

$$I_{\alpha\beta} = I_{\beta\alpha} = -\sum_i m_i \alpha_i \beta_i = 0 \quad (4.43)$$

où α , β et γ ($\alpha \neq \beta$) sont des permutations de x , y , z . Nous donnons à ces axes une nouvelle nomenclature : a, b, c. Les nouveaux axes sont attentivement choisis pour satisfaire à l'ordre croissant des valeurs des moments principaux d'inertie, de telle sorte que :

$$I_a \leq I_b \leq I_c \quad (4.44)$$

où

$$— I_{\alpha\alpha} = I_\alpha, \text{ pour } \alpha = a, b, c.$$

Dans le système d'axes principaux d'inertie, le Hamiltonien d'une molécule rigide s'écrit en terme des composants des opérateurs du moment angulaire :

$$T = H_{rigide} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 \quad (4.45)$$

où

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, B = \frac{\hbar^2}{2I_b}, C = \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad (4.46)$$

représentent les constantes rotationnelles de la molécule. Elles sont d'une grande importance en spectroscopie puisqu'elles renseignent directement sur la structure géométrique de la molécule (longueur de liaison et angles de liaison).

4.5.2 Classement des molécules et paramètre de Ray.

Les molécules sont classées en quatre catégories selon les valeurs des constantes rotationnelles.

1. Molécules linéaires : Pour lesquelles une seule constante de rotation peut être définie quantitativement, soit B .
2. Toupie sphérique : Pour lesquelles les trois constantes rotationnelles sont égales, $A = B = C$
3. Toupie symétrique : Deux sous-classes appartiennent à cette catégorie de molécules.
 - La toupie oblate : $A = B > C$.
 - La toupie prolata : $A > B = C$.
4. Toupie asymétrique : Pour ce type de molécules, les trois constantes rotationnelles diffèrent l'une de l'autre ; $A > B > C$:
 - si $A > B \simeq C$, la molécule est d'une toupie asymétrique plutôt prolata.
 - si $A \simeq B > C$, la molécule est d'une toupie asymétrique plutôt oblate.

Le degré d'asymétrie de la molécule est définie par le paramètre de Ray :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (4.47)$$

Il vaut -1 pour une toupie symétrique prolata et +1 pour une toupie symétrique oblate. Pour des molécules asymétriques ; $-1 \leq \kappa \leq +1$. Si le paramètre de Ray est proche de sa limite négative la toupie asymétrique est plutôt prolata alors que s'il est proche de sa limite positive on dit que la molécule est une toupie asymétrique plutôt oblate. La plupart des molécules polyatomiques appartiennent à la classe de toupies asymétriques. Par exemple, les trois molécules sujet d'analyse du présent travail scientifique font partie de cette classe de molécules. Ainsi dans la suite du développement théorique on se limite au cas d'une toupie asymétrique.

4.5.3 Représentations du système d'axes principaux.

Les axes principaux (a, b, c) peuvent être choisis suivant six représentations distinctes par correspondance avec le système d'axes (x, y, z) de la molécule (Tableau 7.1).

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

Tableau 4.1 – Représentations du système d'axes principaux d'une molécule

Les exposants r et l sont utilisés pour indiquer si le système d'axes (x, y, z) est construit dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens contraire, respectivement. Indépendamment du type de représentation choisi, la résolution de la partie rotationnelle de l'équation de Schrödinger nécessite la construction de la matrice hamiltonienne dans la base d'une toupie symétrique. Cette matrice est ensuite diagonalisée dans le but d'aboutir aux énergies et fonctions propres. En général tous les types de représentations sont valables avec la préférence de certaines sur d'autres. Les deux représentations les plus utilisées par les spectroscopistes sont I^r et III^r. Parfois dans la littérature on rencontre l'usage de la représentation III^l mais elle est considérée comme équivalente à celle III^r. Le choix du type de représentation est lié à chaque type de molécule de sorte à réduire au maximum possible les termes non diagonaux dans la matrice hamiltonienne. Ce choix sera couplé avec le choix du type de réduction du Hamiltonien semi-rigide qui peut être symétrique (S) ou asymétrique (A). Les réductions (A) et (S) seront présentées dans la sous-section concernant la distorsion centrifuge (sous-section 4.6.2).

4.5.4 Solution de l'équation de Schrödinger aux valeurs propres.

L'étape suivante est de trouver les énergies et les valeurs propres des opérateurs du moment angulaire. En mécanique quantique, l'algèbre des relations de commutations concernant l'opérateur moment angulaire \vec{J} peut être utilisée à ce profit :

$$\begin{aligned}
 [J_x, J_y] &= i\hbar J_z \\
 [J_y, J_z] &= i\hbar J_x \\
 [J_z, J_x] &= i\hbar J_y
 \end{aligned}
 \tag{4.48}$$

$$[J^2, J_x] = [J^2, J_y] = [J^2, J_z] = 0
 \tag{4.49}$$

De ces relations de commutation nous nous apercevons que les opérateurs J_x , J_y et J_z ne commutent pas entre eux et donc ne peuvent pas posséder une base orthogonale commune de fonctions d'onde propres et ne peuvent pas être simultanément diagonalisées. Mais chacun d'entre eux commute avec l'opérateur \vec{J}^2 cela veut dire qu'il existe une base d'états propres commune entre les opérateurs \vec{J}^2 et J_z . Nous arrangeons de cette manière à ce que le Hamiltonien soit composé par ces deux opérateurs. Une base naturelle des fonctions propres d'une toupie asymétrique est une combinaison des fonction d'une toupie symétrique : $|J, K, M\rangle$. Pour ces fonctions d'onde, le Hamiltonien n'est plus diagonal particulièrement les fonctions J_x et J_y font apparaître des termes non-diagonaux dans la matrice Hamiltonienne. Soit J_z la composante du moment angulaire total suivant l'axe z du référentiel de la molécule et J_Z celle dans le référentiel du laboratoire, les valeurs propres des opérateurs \vec{J}^2 , J_z et J_Z dans leur base de fonctions propres sont :

$$\begin{aligned}\vec{J}^2|J, K, M\rangle &= J(J+1)|J, K, M\rangle \\ J_z|J, K, M\rangle &= K|J, K, M\rangle \\ J_Z|J, K, M\rangle &= M|J, K, M\rangle\end{aligned}\quad (4.50)$$

De plus :

$$J_{\mp}|J, K, M\rangle = \sqrt{J(J+1) + K(K\pm 1)}|J, K\pm 1, M\rangle \quad (4.51)$$

où

$$J_{\pm} = J_x \pm J_y \quad (4.52)$$

obéit aux deux relations suivantes :

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = J_z^2 + \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) \quad (4.53)$$

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm} \quad (4.54)$$

Dans l'Équation 4.50 et Équation 4.51, \hbar et \hbar^2 ont été associés à A, B et C .

Le nombre quantique J est aussi appelé nombre quantique principal de rotation, il est proportionnel à la quantité de mouvement total due à la rotation de la molécule et prend des valeurs entières positives. Le nombre quantique K est la valeur propre de l'opérateur J_z , ce dernier est obtenu par la projection de l'opérateur \vec{J} sur l'axe principal z de la molécule, avec $-J \leq K \leq J$ par pas d'une unité. Dans le référentiel du laboratoire, le nombre quantique K est remplacé par le nombre quantique M qui représente la valeur propre de l'opérateur J_Z projection du moment cinétique total

sur l'axe Z fixe dans l'espace, avec $-J \leq M \leq J$ par pas d'une unité. En absence de champ extérieur l'énergie est indépendante de M , les niveaux J sont donc $2J + 1$ fois dégénérés. Dans la représentation I' d'axes principaux d'inertie et pour le cas d'une toupie asymétrique, plutôt prolata, l'opérateur Hamiltonien moléculaire s'exprime en fonction des opérateurs J^2 , J_z et J_{\pm} et on utilisera la base $|J, K_a\rangle$:

$$H = \frac{1}{2}(B + C)\vec{J}^2 + [A - \frac{1}{2}(B + C)]J_z^2 + \frac{1}{4}(B - C)(J_+^2 + J_-^2) \quad (4.55)$$

Dans la représentation III' d'axes principaux et pour le cas d'une toupie asymétrique, plutôt oblate, l'opérateur Hamiltonien moléculaire s'exprime en fonction des opérateurs J^2 , J_z et J_{\pm} et on utilisera la base $|J, K_c\rangle$:

$$H = \frac{1}{2}(A + B)\vec{J}^2 + [C - \frac{1}{2}(A + B)]J_z^2 + \frac{1}{4}(A - B)(J_+^2 + J_-^2) \quad (4.56)$$

Le calcul des niveaux d'énergies nécessite de construire la matrice Hamiltonienne et ensuite de la diagonaliser. La présence des opérateurs J_{\pm}^2 dans l'expression du Hamiltonien induit des termes non diagonaux. Pour une certaine valeur de J la matrice Hamiltonienne est une matrice carrée d'ordre $(2J + 1)$. Ses lignes et ses colonnes sont numérotées par le nombre quantique K qui varie de $-J$ à $+J$. Elle est tridiagonale de sorte que seules les éléments pour pour $\Delta K = \pm 2$ ou $\Delta K = 0$ sont non nuls.

Les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique sont obtenus soit avec la base $|J, K_a\rangle$ soit avec la base $|J, K_c\rangle$. Ils sont labellisés, grâce aux valeurs de J , $|K_a|$, $|K_c|$, dans la forme $J_{K_a K_c}$ à l'aide du diagramme de corrélation. Les niveaux satisfont $K_a + K_c = J, J + 1$. Le diagramme illustre la levée de dégénérescence en $\pm K_a$ ($\pm K_c$) observés pour une toupie prolata (oblate).

La Figure 4.2 montre le diagramme de corrélation des niveaux énergétiques pour une molécule rigide et asymétrique pour $J=1, 2$ avec ceux des deux limites prolata et oblate d'une molécule symétrique rigide. Dans l'exemple de la Figure 4.2, les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique dont les constantes rotationnelles valent $A = 10cm^{-1}$, $B = 5.5cm^{-1}$ et $C = 1cm^{-1}$ sont construits en combinant pour une valeur de J donnée les nombres quantiques K_a et K_c des limites prolata et oblate respectivement. Les nombres quantiques d'une toupie symétrique prolata dont les constantes rotationnelles valent $A, B, C = 10cm^{-1}, 1cm^{-1}, 1cm^{-1}$ sont tracés à la gauche, ceux d'une toupie symétrique oblate dont les constantes rotationnelles valent $A, B, C = 10cm^{-1}, 10cm^{-1}, 1cm^{-1}$ sont représentés à droite. Les notations E^{\pm} et O^{\pm} réfèrent à la parité du nombre quantique K_a ; E indique que K_a est pair et O que K_a impair. Les signes $+$ ou $-$ désignent le fait qu'une somme ou une différence apparait dans l'expression des fonctions de base pour un niveau J donné ($|J, K_a\rangle \pm |J, -K_a\rangle / \sqrt{2}$).

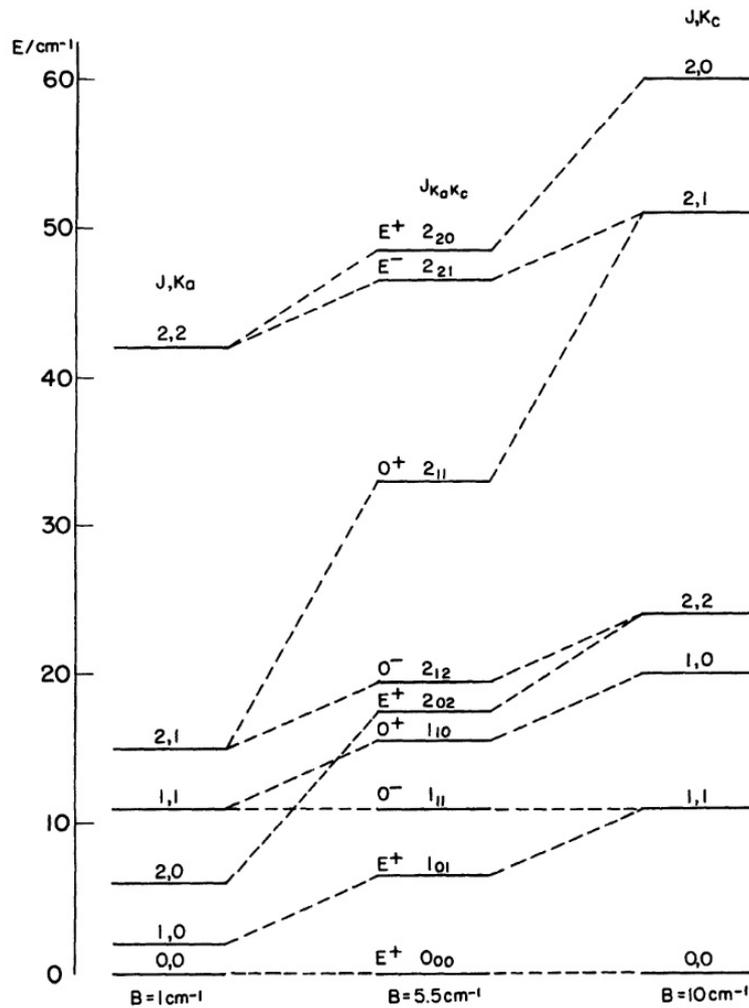


FIGURE 4.2 – Diagramme de corrélation des niveaux $J=0,1$ et 2 d'un rotateur asymétrique rigide avec ceux des limites prolate et oblate d'un rotateur symétrique rigide représentées sur la gauche et la droite respectivement (BUNKER et JENSEN 1984).

4.5.5 Force de raie et règles de sélection.

Force de raie. Plusieurs facteurs rentrent dans l'expression de l'intensité d'une transition entre deux niveaux énergétiques. Si dans une expérience d'absorption, un faisceau parallèle de lumière de longueur d'onde λ et d'intensité $I(\lambda)$ traverse une longueur l de gaz de concentration c_g , l'intensité de la lumière transmise $I_{tr}(\lambda)$ est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{tr}(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-lc_g \epsilon(\lambda)] \quad (4.57)$$

où $c_g \epsilon(\lambda)$ est le coefficient α d'absorption. Néanmoins les différentes molécules dans le gaz ne possèdent pas la même vitesse mais une distribution en vitesse par rapport au système de coordonnées fixe de l'espace. Cette distribution en vitesse ou en longueur d'onde est due aux collisions des molécules et à l'effet Doppler. Les transitions transmises ne sont plus ainsi des impulsions de Dirac (manifestant un élargissement naturelle dû à la durée de vie des états impliqués dans la transition) mais manifestent un élargissement dû aux conditions expérimentales (notamment l'élargissement de Doppler et de Lorentz) et nous parlons de profil de raie. En intégrant le coefficient d'absorption sur une raie d'absorption on obtient l'intensité absolue d'une transition de l'état i vers l'état j (YURCHENKO, THIEL, CARVAJAL, LIN et JENSEN 2005) :

$$I(i \longrightarrow f) = \int_{raie} \epsilon(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi^3 N_A \tilde{\nu}_{if} e^{-hcE_i/kT}}{(4\pi\epsilon_0)3hc Q} [1 - \exp(-hcE_{if}/kT)] S(i \longrightarrow f) \quad (4.58)$$

- i est l'état initial.
- j est l'état final.
- E_i est l'énergie de l'état i et E_f celle de l'état f .
- $\tilde{\nu}_{if}$ est la fréquence d'une transition de l'état i vers l'état j .
- N_A est le nombre d'Avogadro.
- k est la constante de Boltzmann.
- ϵ_0 est permittivité du vide.
- Q est la fonction de partition : $Q = \sum_j g_j e^{-E_j/kT}$.
- g_j est le facteur de dégénérescence totale.
- $S(i \longrightarrow f)$ est la force de raie.

Nous nous intéressons dans la suite au facteur force de raie qui est proportionnel au carré du moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule. Ce dernier est indépendant de toute condition expérimentale et $S(i \longrightarrow f)$ ne dépend que des propriétés intrinsèques de la molécule. Il détermine la probabilité par seconde qu'une molécule dans un état initial i de la transition $i \rightarrow f$ passe à un état final f . Dans le référentiel du laboratoire, l'expression de $S(i \longrightarrow f)$ est la suivante :

$$S(i \longrightarrow f) = \sum_m |D_{ij}^m|^2 \quad (4.59)$$

où D_{ij}^m est la composante m du moment dipolaire électrique d'une transition $i \longrightarrow f$:

$$D_{ij}^m = \langle \phi_f | M_m | \phi_i \rangle \quad (4.60)$$

ϕ_i et ϕ_f sont les fonctions d'ondes initiale et finale de la molécule respectivement. M_m représente la projection du moment dipolaire électrique de la molécule sur les axes du repère associé au laboratoire. Pour poursuivre le raisonnement relativement au système d'axes fixe lié à la molécule nous recourons à un changement de base par l'intermédiaire d'une rotation définie par les angles d'Euler :

$$\langle \phi_f | M_m | \phi_i \rangle = \sum_n \langle \phi_f | \lambda_{mn} \mu_m | \phi_i \rangle \quad (4.61)$$

λ_{mn} est associée au changement de base et est reliée à l'inverse de la matrice des cosinus directeur S , en revanche elle ne dépend que de la rotation des coordonnées par les angles d'Euler. L'expression de la force de raie devient :

$$\begin{aligned} S(i \longrightarrow f) &= \sum_{m=X,Y,Z} |\langle \phi_f | M_m | \phi_i \rangle|^2 \\ &= \sum_{n=x,y,z} |\langle \phi_f | \lambda_{nm} \mu_n | \phi_i \rangle|^2 \end{aligned} \quad (4.62)$$

Nous utilisons maintenant les approximations de Born-Oppenheimer et les conditions d'Eckart pour découpler les mouvements électronique (ϕ_e), de rotation (ϕ_r) et de vibration (ϕ_v). En négligeant l'interaction entre la vibration et la rotation et en tenant compte des termes du spin nucléaire (ϕ_{sn}) et électronique (ϕ_{se}), la fonction d'onde totale de la molécule s'écrit :

$$\phi = \phi_{se} \phi_{sn} \phi_e \phi_v \phi_r \quad (4.63)$$

Le moment électrique dipolaire n'agit pas sur les fonctions de spin électronique ni sur celles de spin nucléaire :

$$\begin{aligned} S(i \longrightarrow f) &= |\langle \phi_{ns}^{(f)} | \phi_{ns}^{(i)} \rangle|^2 |\langle \phi_{ne}^{(f)} | \phi_{ne}^{(i)} \rangle|^2 \sum_{n=x,y,z} |\langle \phi_r^{(f)} | \lambda_{mn} | \phi_r^{(i)} \rangle \langle \phi_e^{(f)} \phi_v^{(f)} | v_n | \phi_v^{(i)} \phi_e^{(i)} \rangle|^2 \\ &= |\langle \phi_{ns}^{(f)} | \phi_{ns}^{(i)} \rangle|^2 |\langle \phi_{ne}^{(f)} | \phi_{ne}^{(i)} \rangle|^2 \sum_{n=x,y,z} |\langle \phi_r^{(f)} | \lambda_{mn} | \phi_r^{(i)} \rangle \langle \phi_v^{(f)} | \langle \phi_e^{(f)} | \mu_n | \phi_e^{(i)} \rangle | \phi_v^{(i)} \rangle|^2 \\ &= |\langle \phi_{ns}^{(f)} | \phi_{ns}^{(i)} \rangle|^2 |\langle \phi_{ne}^{(f)} | \phi_{ne}^{(i)} \rangle|^2 \sum_{n=x,y,z} |\langle \phi_r^{(f)} | \lambda_{mn} | \phi_r^{(i)} \rangle \langle \phi_v^{(f)} | \mu_n(e_i, e_j) | \phi_v^{(i)} \rangle|^2 \end{aligned}$$

La partie du moment dipolaire électrique correspondant à la rotation du système d'axes ne lui est plus liée et $\mu_n(e_i, e_j)$ ne dépend que des coordonnées nucléaires.

Le développement en série de Taylor de $\mu_n(e_i, e_j)$ en fonction des coordonnées normales de vibration donne :

$$\mu_n(e_i, e_j) = \mu_n^{eq}(e_i, e_j) + \sum_k \frac{\partial \mu_n(e_i, e_j)}{\partial Q_k} \Big|_{eq} Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 \mu_n(e_i, e_j)}{\partial Q_k \partial Q_l} \Big|_{eq} Q_k Q_l + \dots \quad (4.64)$$

Le premier terme est appelé moment dipolaire permanent électrique lorsque $\psi_i^e = \psi_j^e$, le second un moment dipolaire induit et les termes qui restent correspondent à l'anharmonicité électrique.

Règles de sélection. Pour qu'un rayonnement transmis soit absorbé il faut que la probabilité de la transition entre les niveaux i et j soit non nulle, nous disons alors que la transition est permise. Chaque molécule est classée dans un groupe de symétrie composé par les opérations de symétrie faisables de la molécule. Une opération est dite faisable si une fois appliquée à la molécule nous obtenons une configuration équivalente sans avoir besoin de casser et reformer les liaisons chimiques. Les opérations non-faisables sont négligées dans le cas des molécules rigides et semi-rigide, elles ne le sont pas pour les molécules non-rigide. La barrière de potentiel à dépasser lors d'une opération de symétrie non-faisable isole les fonctions d'onde d'une molécule semi-rigide mais dans le cas des molécule non-rigides les fonctions d'ondes peuvent franchir cette barrière par effet tunnel ce qui donne lieu à l'apparition de transitions. Les transitions permises auront lieu si les conditions suivantes sont respectées :

- Suite au principe de Pauli la permutation P_{12} de deux particules identiques et indiscernables peut uniquement changer le signe de la fonction d'onde totale de la molécule : $P_{12}\phi = \pm\phi$. En accord avec les statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac, la permutation de bosons de spins entiers multiplie ϕ par $+1$ alors que la permutation de fermions de spins demi-entier la multiplie par -1 .
- Les transitions permises ont lieu si et seulement si le produit direct des représentations irréductibles (appartenant au groupe de symétrie de la molécule) des fonctions d'ondes des états i et f d'une transition contient la représentation totalement symétrique.

Soit Γ^i la représentation irréductible de l'état i et Γ^j celle de l'état j :

$$\Gamma_b^i \otimes \Gamma_b^j \supset \Gamma(\mu_n) \quad (4.65)$$

b indique si la fonction d'onde est électrique, vibrationnelle ou rotationnelles. La condition d'orthogonalité des fonctions d'ondes de spin électronique ou nucléaire implique que les deux premières intégrales de l'?? ne doivent pas être nulles. En re-

vanche et en négligeant le couplage spin-orbite, les règles de sélection du spin électronique S et du spin nucléaire I s'écrivent :

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0 \\ \Delta I &= 0\end{aligned}\tag{4.66}$$

Les transitions électroniques permises pour lesquelles $\phi_e^{(f)} \neq \phi_e^{(i)}$ nécessitent que μ_n ait la même symétrie que la translation T_n suivant l'axe $n = x, y, z$ de la molécule.

$$\begin{aligned}\Gamma(\mu_n) &= \Gamma(T_n) \\ \Gamma_e^i \otimes \Gamma_e^j &\supset \Gamma(T_n)\end{aligned}\tag{4.67}$$

Les transitions vibrationnelles pour lesquelles $\phi_e^{(f)} = \phi_e^{(i)}$ mais $\phi_v^{(f)} \neq \phi_v^{(i)}$ nécessitent que le deuxième terme de l'expansion en série de Taylor du moment dipolaire soit non nul et en conséquence :

$$\begin{aligned}\Gamma(\mu_n) &= \Gamma(Q_k) \\ \Gamma_v^i \otimes \Gamma_v^j &\supset \Gamma(Q_k)\end{aligned}\tag{4.68}$$

Ainsi pour le groupe de symétrie ponctuel C_s qui contient deux représentations irréductibles A' et A'' , les transitions de vibration permises se passent uniquement entre les fonctions d'ondes possédant l'une ou l'autre symétrie et vérifiant la règle de sélection $\Delta v_r = \pm 1$:

C_s	E	σ_h	
A'	1	1	T_x, T_y, R_z
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y

Tableau 4.2 – Table de caractère du groupe ponctuel C_s .

Les transitions rotationnelles pour lesquelles $\phi_e^{(f)} = \phi_e^{(i)}$ et $\phi_v^{(f)} = \phi_v^{(i)}$ mais $\phi_r^{(f)} \neq \phi_r^{(i)}$ nécessitent que le moment dipolaire permanent de la molécule soit non nul et ainsi pour une rotation R_a :

$$\begin{aligned}\Gamma(\mu_n) &= \Gamma(\lambda_{mn}) = \Gamma(R_n) \\ \Gamma_r^i \otimes \Gamma_r^j &\supset \Gamma(\lambda_{mn}) = \Gamma(R_n)\end{aligned}\tag{4.69}$$

Les transitions dans le spectre de rotation sont regroupées en branches classées suivant les règles de sélection sur le nombre quantique J telle que $\Delta J = 0, \pm 1$ (BUNKER et JENSEN 1984) :

- pour $\Delta J = 0$ la branche est nommée Q.

- pour $\Delta J = 1$ la branche est nommée R.
- pour $\Delta J = -1$ la branche est nommée P.

Le moment électrique dipolaire permanent résulte de la distribution des charges électriques autour du noyau de la molécule. Les règles de sélection sur les nombres quantiques K_a et K_c d'une toupie asymétrique figurent dans le Tableau 7.6 :

Règle de sélection	Type de branche
ΔK_a pair et ΔK_c impair	a
ΔK_a impair et ΔK_c impair	b
ΔK_a impair et ΔK_c pair	c

Tableau 4.3 – Les règles de sélection associées aux nombres quantiques K_a et K_c (BUNKER et JENSEN 1984).

4.6 Interactions de rotation-vibration

4.6.1 Interactions anharmoniques et de Coriolis

Soit deux modes de vibration r et s , les niveaux d'énergie de rotation dans un mode de vibration donné possèdent une énergie qui peut être considérée comme la somme des énergies de rotation et de vibration. Des perturbations auront lieu en général quand deux niveaux de rotation, un appartenant au mode r et l'autre au mode s , sont presque dégénérés. Ceci peut avoir lieu généralement dans le cas où les modes de vibration sont très proches en énergie l'un de l'autre : $E_r \sim E_s$. De telles perturbations peuvent de même être visibles pour un écart plus élevé entre les énergies E_r et E_s des deux modes de vibration. En effet si les nombres quantiques J et K ont de grandes valeurs ou si les constantes de rotation ou de distorsion centrifuge sont relativement élevées, les niveaux de rotation peuvent entrer en résonance. Dans de telles situations, un couplage anharmonique a lieu entre les deux modes de vibration. Ce couplage fait apparaître des termes non diagonaux de Coriolis ou de Fermi. Ces termes d'interaction décalent la position énergétique des modes de vibration, et les énergies de rotation ne peuvent plus être prédites par le modèle d'un rotateur rigide. Le Hamiltonien manifeste la présence de termes anharmoniques, de distorsion

centrifuge et de couplage de Coriolis (BUNKER et JENSEN 1984) :

$$\begin{aligned}
 V_{anh} &= \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} \Phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_{r,s,t,u} \Phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u + \dots \\
 T_{cent} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,r} \mu_{\alpha\alpha}^{eq} a_r^{\alpha\beta} \mu_{\beta\beta}^{eq} Q_r J_\alpha J_\beta + \frac{3}{8} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,r,s} \mu_{\alpha\alpha}^{eq} a_r^{\alpha\gamma} \mu_{\gamma\gamma}^{eq} a_s^{\gamma\beta} \mu_{\beta\beta}^{eq} Q_r Q_s J_\alpha J_\beta + \dots \quad (4.70) \\
 T_{Cor} &= \sum_{\alpha,r,s} \mu_{\alpha\alpha}^{eq} \zeta_{r,s}^\alpha Q_r P_s J_\alpha + \dots
 \end{aligned}$$

Dans l'Équation 4.70 le produit total des opérateurs moment angulaire doit être pair afin que le Hamiltonien résultant soit hermitien. Une autre condition qui est à la base du couplage entre les modes de vibration est que les termes de couplage anharmonique ou de Coriolis doivent être totalement symétriques dans le groupe de symétrie de la molécule correspondante. Ces termes de couplage s'annulent si l'opérateur de couplage ne l'est pas. Dans le cas où l'opérateur de couplage est totalement symétrique, les termes de couplage peuvent cependant s'annuler mais cela reste exceptionnel ou accidentel. Les règles suivantes permettent de savoir si les opérateurs de couplage sont totalement symétriques :

— Φ_{rst} peut être non nulle si et seulement si :

$$\Gamma(Q_r) \otimes \Gamma(Q_s) \otimes \Gamma(Q_t) \supset \Gamma^{(s)} \quad (4.71)$$

— Φ_{rstu} peut être non nulle si et seulement si :

$$\Gamma(Q_r) \otimes \Gamma(Q_s) \otimes \Gamma(Q_t) \otimes \Gamma(Q_u) \supset \Gamma^{(s)} \quad (4.72)$$

— $a^{\alpha\beta}$ peut être non nulle si et seulement si :

$$\Gamma(Q_r) \otimes \Gamma(J_\alpha) \otimes \Gamma(J_\beta) \supset \Gamma^{(s)} \quad (4.73)$$

— $\zeta_{r,s}^\alpha$ peut être non nulle si et seulement si :

$$\Gamma(Q_r) \otimes \Gamma(P_s) \otimes \Gamma(J_\alpha) \supset \Gamma^{(s)} \quad (4.74)$$

$\Gamma^{(s)}$ est la représentation totalement symétrique du groupe de symétrie de la molécule. Q_r , Q_s , Q_t et Q_u sont les modes de vibration de la molécule. Si les représentations $\Gamma(Q_r)$ et $\Gamma(Q_s)$ de deux modes en interaction possèdent la même symétrie, le couplage anharmonique a lieu. Alors que si ces représentations possèdent des symétries différentes un couplage de Coriolis peut avoir lieu.

Le Hamiltonien d'interaction de Coriolis entre deux états de vibration normaux v et v' s'écrit (DEMAISON, VOGT, HÜTTNER et WLODARCZAK 2011) :

$$H_{v,v'}^{Cor} = i(G_\alpha + G_\alpha^J \vec{J}^2 + G_\alpha^K J_z^2 + \dots) J_\alpha + \dots \quad (4.75)$$

où

- $(\alpha, \beta, \gamma) = (a, b, c)$.
- $G_a = \zeta_{v,v'}^\alpha$.
- G_a^J et G_a^K sont les termes correctifs de distorsion centrifuge liés au paramètre G_a de l'interaction de Coriolis.

$$\zeta_{v,v'}^\alpha = 2\beta_{eq}^\alpha \zeta_{r,s}^\alpha \left[\left(\frac{\omega_r}{\omega_s} \right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} \right] \left[\frac{(v_r + 1)v_s}{4} \right]^{1/2} \quad (4.76)$$

où $\beta_{eq}^\alpha = A_{eq}, B_{eq}$ ou C_{eq} et ω_r, ω_s sont les fréquences des modes de vibration Q_r, Q_s respectivement.

En particulier, la matrice Hamiltonienne d'interactions de Coriolis entre deux états de vibration $v = (v_r, v_s)$ et $v' = (v_r + 1, v_s - 1)$ correspondant à deux modes de vibration Q_r et Q_s associés aux nombres quantiques de l'oscillateur harmonique v_r et v_s fournit :

$$\langle v_r, v_s | H_{v,v'}^{Cor} | v_r + 1, v_s - 1 \rangle = i \zeta_{v,v'}^\alpha J_\alpha \quad (4.77)$$

Pour prendre en compte les interactions dans les calculs de diagonalisation du Hamiltonien, il faut analyser les deux modes de vibration interagissant entre eux ensemble. Une telle analyse a été réalisée pour les modes de vibrations excités $v_1 = 1$ et $v_2 = 1$ du conformère "synperiplanar" de l'allylisocyanide (chapitre 6).

4.6.2 Distorsion centrifuge

Jusqu'à présent nous avons retenu uniquement le modèle du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique et nous avons négligé en particulier les termes de couplage de rotation-vibration. Ainsi les molécules ne sont pas rigides et la force centrifuge induite par la rotation éloigne les noyaux de leur position d'équilibre. Ceci se traduit dans le spectre de rotation par un décalage en fréquence de la position des transitions par rapport à celle prédite par le modèle du rotateur rigide. Ce décalage est généralement faible (ceci se traduit, comme nous verrons plus tard, par l'ordre de grandeurs des constantes de distorsion centrifuge qui est très petit devant celui des constantes rotationnelles) mais pour certaines molécules manifestant des effets anharmoniques ou des mouvements de grande amplitude, l'effet de la distorsion centrifuge pourra s'accroître facilement. Bien que le traitement de la distorsion centrifuge apporte une complexité supplémentaire à l'étude des spectres de rotation, il a le bénéfice de fournir d'importantes informations. L'ajout des paramètres de distorsion centrifuge aide à améliorer la précision des constantes de rotation d'un mode de vibration donné. Il en résulte un riche ensemble de paramètres qui décrit la molécule avec un degré de confiance plus élevé. Ceci se traduit par un pouvoir de prédiction plus précis de la position de raie dans les spectres. L'amélioration de la précision de la prévision en fréquence est d'un grand intérêt pour les détections

astrophysiques. Une pratique qui augmente davantage la rigueur des prédictions est la combinaison de données résultant de l'étude de domaines spectraux variés. Cela permet de déterminer des termes différents du Hamiltonien. En effet, les règles de sélection différentes permettent aussi de lever les corrélations entre les paramètres. Un exemple à ce sujet est la combinaison des données micro-onde, millimétriques et sub-millimétriques avec celles de l'infrarouge. Cet assemblage de données est apte à augmenter la précision de mesure du centre des bandes de vibration et à fournir des valeurs plus fiables des énergies de vibration de la molécule. Une combinaison similaire de données a été utilisée au profit de la molécule mère du glycolaldéhyde (chapitre 5). Dans le but de mieux comprendre l'effet de la distorsion centrifuge sur le spectre moléculaire d'une part et d'améliorer le pouvoir prédictif de la position des transitions dans les spectres d'autre part, la théorie du rotateur rigide a été étendue par l'introduction, dans le Hamiltonien, des termes d'ordre supérieur. Une approche élégante pour introduire la distorsion centrifuge est celle décrite par GORDY et COOK 1984. Dans cette approche la molécule tourne sans vibrer, ce qui implique :

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial R_i} J_\alpha J_\beta + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad (4.78)$$

où $i = 1 \rightarrow 3N - 6$. Cette équation (Équation 4.78), combinée au développement de $\mu_{\alpha\beta}$ en fonction de R_i (Équation 4.16) permet d'obtenir :

$$R_j = -\frac{1}{2} \sum_{i, \alpha, \beta} (f^{-1})_{ij} \mu_{\alpha\beta} J_\alpha J_\beta \quad (4.79)$$

où $(f^{-1})_{i,j}$ est un élément de la matrice inverse à celle des constantes de force dans l'expansion de Taylor de l'énergie potentielle de vibration et défini par l'Équation 4.34. Le Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}^{eq} J_\alpha J_\beta + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta \quad (4.80)$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont les coordonnées x, y ou z . Les paramètres $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sont les constantes de distorsion centrifuges d'ordre quartique :

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \sum_{i,j} \mu_{\alpha\beta}^i (f^{-1})_{i,j} \mu_{\gamma\delta}^j \quad (4.81)$$

où $\mu_{\alpha\beta}^i$ est l'élément de la matrice inverse des moments d'inerties de la molécule. Comme $\mu_{\alpha\beta}^i$ dépend de la masse des atomes, il est sensible aux substitutions isotopiques. Il s'ensuit que les paramètres de distorsion centrifuge sont spécifiques à chaque isotopologue de la molécule. Des termes d'ordres supérieurs peuvent ensuite être ajoutés (constantes sextiques, octiques ...).

Pour dériver les paramètres de distorsion centrifuge dans la base des fonctions d'onde propres de la molécule nous nous servons de la transformation unitaire. Elle a été introduite par Watson en 1977 :

$$H_{réduit} = U^{-1} H U \quad (4.82)$$

$$U = e^{iS} = e^{iS_3} e^{iS_5} \quad (4.83)$$

S est un opérateur hermitien tel que :

$$S = \sum s_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) \quad (4.84)$$

- $s_{pqr} \simeq k^{2(p+q+r+1)}$ est un coefficient réel.
- si $p + q + r = 2$, il s'agit des constantes rotationnelles.
- si $p + q + r \geq 2$, il s'agit des constantes de distorsion centrifuge.

En particulier nous introduisons S_3 et S_5 :

$$S_3 = S_{111} (J_x J_y J_z + J_z J_y J_x) \quad (4.85)$$

et

$$\begin{aligned} S_5 = & S_{311} (J_x^3 J_y J_z + J_z J_y J_x^3) + \\ & S_{131} (J_x J_y^3 J_z + J_z J_y^3 J_x) + \\ & S_{113} (J_x J_y J_z^3 + J_z^3 J_y J_x) \end{aligned} \quad (4.86)$$

Réduction A.

Pour la réduction de type A du Hamiltonien, l'expression du paramètre S_{111} est sous la forme suivante (WATSON 1977) :

$$S_{111} = \frac{-4R_6}{\beta_x - \beta_y} \quad (4.87)$$

où R_6 est une combinaison linéaire des constantes τ de distorsion centrifuge et β_x et β_y sont les constantes de rotation suivant les axes x, y, z du système d'axes principaux. L'expression du Hamiltonien réduit en réduction A à l'ordre l'ordre sextique est :

$$H_A = H_{rigide}^{(A)} + H_d^{(4)} + H_d^{(6)} + \dots \quad (4.88)$$

avec :

$$H_{rigide}^{(A)} = B_x^{(A)} J_x^2 + B_y^{(A)} J_y^2 + B_z^{(A)} J_z^2 \quad (4.89)$$

$A^{(A)}$, $B^{(A)}$ et $C^{(A)}$ sont les constantes de rotation en réduction A .

$$H_d^{(4)} = -\Delta_J \vec{J}^4 - \Delta_{JK} \vec{J}^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J \vec{J}^2 (J_x^2 - J_y^2) - \delta_K [J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ \quad (4.90)$$

Les constantes quartiques Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K sont de 10^5 à 10^6 fois plus petites que les constantes de rotation.

$$H_d^{(6)} = \Phi_J \vec{J}^6 + \Phi_{JK} \vec{J}^4 J_z^2 + \Phi_{KJ} \vec{J}^2 J_z^4 + \Phi_K J_z^6 + 2\varphi_J \vec{J}^4 (J_x^2 - J_y^2) + \varphi_{JK} \vec{J}^2 [J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \varphi_K [J_z^4, (J_x^2 - J_y^2)]_+ \quad (4.91)$$

Les constantes sextiques Φ_J , Φ_{JK} , Φ_{KJ} , Φ_K , φ_J , φ_{JK} , φ_K sont de 10^3 à 10^6 fois plus petites que les constantes de quartiques de distorsion.

Réduction S.

Pour la réduction type S du Hamiltonien, l'expression du paramètre S_{111} est sous la forme suivante :

$$S_{111} = \frac{2R_5}{2\beta_z - \beta_x - \beta_y} \quad (4.92)$$

où R_5 est une combinaison linéaire des constantes τ de distorsion centrifuge et β_z , β_x et β_y sont les constantes de rotation suivant les axes x , y , z du système d'axes principaux. L'expression du Hamiltonien réduit en type S à l'ordre l'ordre sextique (WATSON 1977) :

$$H_S = H_{rigide}^{(S)} + H_d^{(4)} + H_d^{(6)} + \dots \quad (4.93)$$

avec :

$$H_{rigide}^{(S)} = B_x^{(S)} J_x^2 + B_y^{(S)} J_y^2 + B_z^{(S)} J_z^2 \quad (4.94)$$

$A^{(S)}$, $B^{(S)}$ et $C^{(S)}$ sont les constantes de rotation en réduction S .

$$H_d^{(4)} = -D_J \vec{J}^4 - D_{JK} \vec{J}^2 J_z^2 - D_K J_z^4 + d_1 \vec{J}^2 (J_+^2 + J_-^2) + d_2 (J_+^4 + J_-^4) \quad (4.95)$$

Les constantes quartiques ; D_J , D_{JK} , D_K , d_1 , d_2 sont de 10^5 à 10^6 fois plus petites que les constantes de rotation.

$$H_d^{(6)} = H_J \vec{J}^6 + H_{JK} \vec{J}^4 J_z^2 + H_{KJ} \vec{J}^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + h_1 \vec{J}^4 (J_+^2 + J_-^2) + h_2 \vec{J}^2 (J_+^4 + J_-^4) + h_3 (J_+^6 + J_-^6) \quad (4.96)$$

Les constantes sextiques ; H_J , H_{JK} , H_{KJ} , H_K , h_1 , h_2 , h_3 sont de 10^3 à 10^6 fois plus petites que les constantes de quartiques de distorsion.

Choix de réduction.

La coexistence des deux types de réduction est liée à la convergence de la procédure d'ajustement des constantes. Ainsi la réduction jugée comme préférable est celle pour laquelle la diagonalisation du Hamiltonien converge au mieux. Le choix de la réduction dépend du type de la molécule. Pour une toupie asymétrique prolata, les spectroscopistes se servent de la réduction A alors que pour une toupie asymétrique oblate la réduction S est plus utilisée. Une situation intéressante à discuter est le choix de la réduction la plus convenable dans le cas de l'analyse d'une toupie asymétrique proche de la limite d'une toupie symétrique. Pour de telles molécules, le choix du type de la réduction combiné avec celui de la représentation du système d'axes principaux n'est pas toujours évident. Quatre combinaisons différentes peuvent être utilisées dans l'analyse des spectres :

- représentation I' réduction A
- représentation III' réduction A
- représentation I' réduction S
- représentation III' réduction S

Divers critères à part la déviation standard (RMS) jouent un rôle dans la problématique actuelle. Le paramètre S_{111} est l'un d'entre eux. Il est proportionnel aux constantes de distorsion centrifuge τ qui peuvent être calculées par les méthodes ab initio en champs de force anharmonique. Ainsi la réduction du Hamiltonien choisi est celle correspondant à la faible valeur du paramètre S_{111} . Le deuxième critère est le rapport entre le nombre de paramètres libérés dans la procédure d'ajustement des constantes par rapport à sa qualité. Pour deux ajustements ayant un RMS comparable, celui pour lequel le moins de paramètres sont libérés est jugé comme meilleur. La comparaison des ordres de grandeur des constantes de distorsion centrifuge rentre de même dans les critères de choix. Enfin, le fait que ces constantes soient diagonales ou non est aussi important MOTIYENKO, MARGULÈS, ALEKSEEV, GUILLEMIN et DEMAISON 2010.

4.6.3 Corrections vibrationnelles aux constantes de rotation

Les mouvements de vibration négligés dans le modèle du rotateur rigide, agissent sur les moments d'inertie de la molécule. Ces moments d'inertie sont spécifiques à chaque mode de vibration. Les constantes spectroscopiques calculées pour un mode de vibration donné ont ainsi des valeurs effectives. Les constantes rotationnelles effectives sont reliées en première approximation aux nombres quantiques de vibra-

tion comme suit (GORDY et COOK 1984) :

$$\begin{aligned}
 A_{v_r} &= A_e - \sum_r \alpha_{v_r}^A \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \\
 B_{v_r} &= B_e - \sum_r \alpha_{v_r}^B \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \\
 C_{v_r} &= C_e - \sum_r \alpha_{v_r}^C \left(v_r + \frac{1}{2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.97}$$

A_{v_r} , B_{v_r} et C_{v_r} sont les constantes de rotation d'un mode de vibration v_r donné. A_e , B_e et C_e sont les constantes d'équilibre de la molécule. Les constantes de rotation-vibration α_{v_r} dépendent de la fonction de potentiel. En principe, à partir des constantes de rotation nous pouvons extraire de rigoureuses mesures de longueurs de liaison et des angles de liaison. Mais le caractère effectif des constantes de rotation d'un mode de vibration donné transmet des ambiguïtés sur la détermination de la géométrie de la molécule. Pour remédier à ce problème, un spectroscopiste à tendance à analyser le spectre de rotation de tous les modes de vibration afin d'aboutir aux valeurs expérimentales des constantes de rotation-vibration α_{v_r} et d'en déduire la structure d'équilibre de la molécule. Ceci n'est pas tout le temps possible.

4.7 Mouvement de grande amplitude

Dans le cas du rotateur semi-rigide, la variation relative de la longueur des liaisons et de l'amplitude de leur angles est relativement faible. Ces fluctuations sont mesurées par rapport à la configuration d'équilibre des noyaux de la molécule. La simplicité du traitement théorique des molécules semi-rigides revient au fait que la position d'équilibre de chaque noyau de la molécule peut être définie d'une façon évidente. Une série de Taylor développée en fonction des coordonnées nucléaires peut facilement converger autour de la position d'équilibre de la molécule. Toutefois il existe des mouvements de vibration de la molécule qui sont de large amplitude. Ceci rend plus compliquée la séparation de l'hamiltonien de rotation-vibration en une partie rotationnelle et une autre vibrationnelle. De plus, les coordonnées nucléaires sont définies par rapport à une configuration de référence de la molécule. Il existe divers mouvements de grande amplitude, nous citons l'inversion de l'atome d'azote dans l'ammoniac NH_3 , les mouvements de "*ring puckering*" dans les composés cycliques et la rotation interne du groupe méthyle de symétrie C_{3v} qui est décrite ci-après.

4.7.1 Rotation interne du groupe méthyle CH_3

Pour les molécules composées de deux groupes moléculaires liés entre eux par une liaison covalente simple et unique, on appelle rotation interne le mouvement d'un groupe par rapport à l'autre groupe autour de cette liaison. Dans le cas de la molécule de formiate de méthyle, sujet du chapitre 7, la rotation interne est due à la rotation du groupe de méthyle par rapport au reste de la molécule. Cette rotation est entravée par une barrière de potentiel. Si la barrière n'est pas infinie un effet tunnel a lieu et il existe une probabilité non nulle de passer d'un puits de potentiel à un autre. La dégénérescence des niveaux de rotation est levée et chacun d'entre eux est divisé en deux niveaux : un symétrique et non dégénéré appelé A et un autre asymétrique et doublement dégénéré E .

La symétrie de ces deux nouveaux états est déterminée par la table de caractère C_{3v} (Tableau 4.4) du groupe de méthyle et ceci en tenant compte des opérations de permutations nucléaires. Pour les niveaux situés au fond du puits l'approximation de l'oscillateur harmonique pour décrire le mouvement de torsion est valable puisque la molécule ne possède pas suffisamment d'énergie pour surmonter cette barrière. Pour les niveaux au-dessus de la barrière, la molécule ne sent plus l'effet de cette barrière et agit comme un rotateur libre. La Figure 4.3 montre la relation entre la hauteur de la barrière de potentiel et la dédoublement des niveaux par effet tunnel. Cet effet tunnel rend plus compliqué le développement théorique du Hamiltonien moléculaire mais est apte, par l'usage d'un modèle théorique approprié, de fournir des informations importantes sur la structure de la molécule.

Du point de vue de la mécanique classique, la molécule ne peut passer d'une configuration à une autre tant que son énergie propre E n'est pas supérieure à la hauteur du puits de potentiel (V_3) même si cette dernière est d'une valeur finie. Cet effet est donc totalement dû à la mécanique quantique.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Tableau 4.4 – Table de caractère du groupe ponctuel C_{3v} .

Chaque opération de symétrie du Tableau 4.4 est décrite par rapport à un élément de symétrie :

- E est l'opération d'identité.
- C_3 est la rotation d'un angle de $2\pi/3$ autour d'un axe de symétrie.
- σ_v est la réflexion autour d'un plan vertical de symétrie.

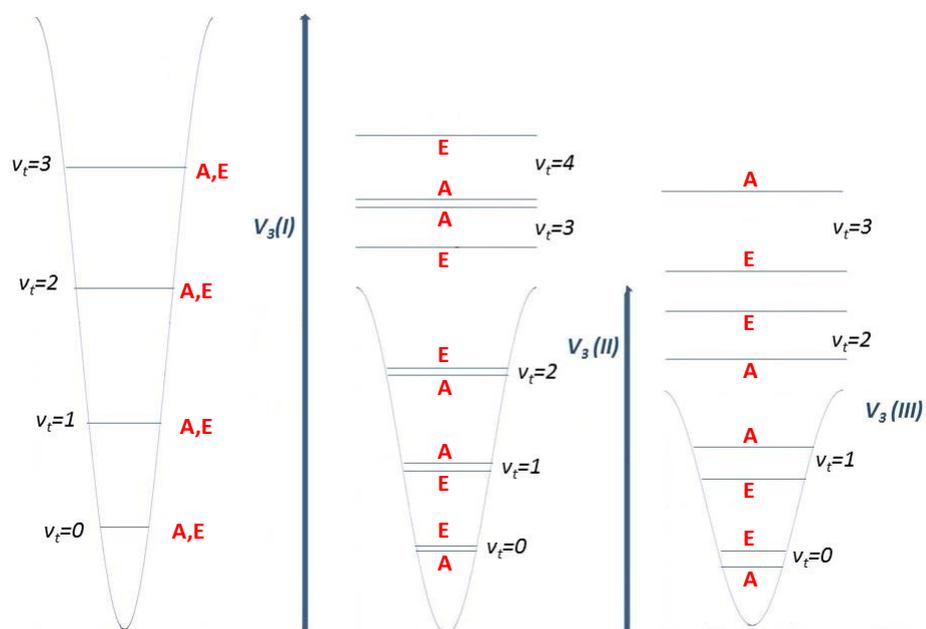


FIGURE 4.3 – Illustration de l'effet de la hauteur de barrière de potentiel sur la structure énergétique des niveaux de torsion d'une toupie C_{3v} , selon que la barrière soit intermédiaire (II) ou faible (III).

Fonction de potentiel de la rotation interne.

La rotation relative de deux groupes moléculaires l'un par rapport à l'autre est décrite par l'angle α de rotation interne. Dans le cas de la molécule de formiate de méthyle le groupe méthyle CH_3 tourne par rapport au reste de la molécule. Quand les deux groupes tournent l'un par rapport à l'autre, l'énergie potentielle de la molécule varie en fonction de l'angle α . Pour un angle de 2π , le groupe CH_3 retourne à sa position de départ et pour un angle de $\frac{2\pi}{3}$ un atome d'hydrogène vient se mettre à la place de son voisin. Ainsi nous retrouvons trois configurations équivalentes du groupe méthyle. L'existence de telles dispositions analogues est causé par la symétrie qui gouverne ce groupe méthyle. Il s'ensuit que la courbe qui va décrire cette rotation doit aussi être symétrique et doit se répéter trois fois dans un cycle. On introduit la fonction de potentiel $V(\alpha)$ en série de Fourier jusqu'à l'ordre 2 (GORDY et COOK 1984) :

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\alpha) + \dots \quad (4.98)$$

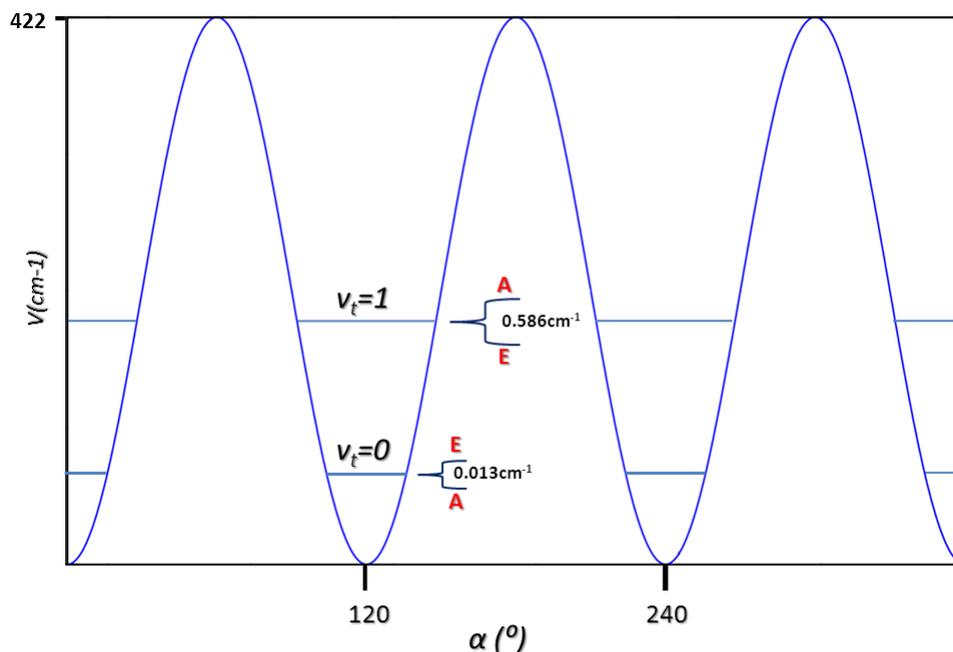


FIGURE 4.4 – Barrière de potentiel du formiate de méthyle. V est l'énergie en cm^{-1} et α est l'angle (en degré) de rotation du groupe méthyle.

La Figure 4.4 illustre le potentiel $V(\alpha)$ associé au formiate de méthyle. Les trois configurations comparables du CH_3 sont les plus stables et sont marquées par les trois minima de potentiel. Les paramètres V_3 et V_6 renseignent sur la forme de la courbe de potentiel. En particulier, V_3 nous indique la hauteur du potentiel tandis que le paramètre V_6 donne des information sur la largeur de la courbe de potentiel. Si V_6 est négatif, la courbe de potentiel devient plus large alors que si V_6 est positif elle devient plus étroite. Le développement en série de Taylor implique que l'ordre de grandeur de la constante V_6 est petit devant celui de la constante V_3 . Dans le cas de la molécule mère du formiate de méthyle V_6 et V_3 valent respectivement $29.2cm^{-1}$ et $370.7cm^{-1}$ (TUDORIE, ILYUSHIN, AUWERA, PIRALI, ROY et HUET 2012) alors que pour l'isotopologue $H^{13}COOCH_3$ ces paramètre valent $25.3cm^{-1}$ et $371.8cm^{-1}$ (CARVAJAL, KLEINER et DEMAISON 2010). La vitesse de passage d'une configuration d'équilibre à une autre dépend à la fois de V_3 et de V_6 du puits de potentiel. Cette fonction de potentiel est un outil important pour la compréhension de la structure des niveaux d'énergie de la molécule. C'est que d'une part l'écart entre deux modes de vibration ν_r d'une molécule établissant un mouvement de rotation interne est directement lié à la hauteur de la barrière de potentiel. Dans une récente étude sur la molécule mère du formiate de méthyle, les origines des bandes A et E du premier mode de

torsion du groupe méthyle ont été déterminées expérimentalement avec précision par TUDORIE, ILYUSHIN, AUWERA, PIRALI, ROY et HUET 2012 en combinant les données micro-onde, millimétriques et infrarouge ($E_A = 132.4303 \text{ cm}^{-1}$ et $E_E = 131.8445 \text{ cm}^{-1}$). D'autre part l'écart énergétique entre les niveaux A et E d'un mode de vibration unique est dépendant de la vitesse de l'effet tunnel d'un puits de potentiel à l'autre.

Fonctions et énergies propres de rotation interne.

La molécule est maintenant composée de deux groupes tournant chacun avec un moment d'inertie propre, à savoir un groupe considéré comme un rotateur semi-rigide et le groupe méthyle. Le moment d'inertie totale de la molécule est exprimé par leur moment d'inertie réduit I_r tel que :

$$I_r = \frac{I_{CH_3} I_{rotateur}}{I_{CH_3} + I_{rotateur}} \quad (4.99)$$

L'équation de Schrödinger associée à la rotation interne s'écrit (GORDY et COOK 1984) :

$$-F \frac{d^2 U(\alpha)}{d\alpha^2} + V(\alpha)U(\alpha) = EU(\alpha) \quad (4.100)$$

- Les fonctions d'ondes propres de la rotation interne sont nommées $U(\alpha)$.
- $V(\alpha)$ est la fonction de potentiel introduite précédemment Équation 4.98.
- E sont les énergies propres de rotation interne.
- $F = \frac{\hbar^2}{2I_r}$ est la constante de rotation interne qui est inversement proportionnelle au moment d'inertie réduit de rotation I_r Équation 4.99.

À l'approximation d'une molécule semi-rigide, lorsque V_3 tend vers l'infini, la solution de l'équation de Schrödinger fait appel aux nombres quantiques ν_r de l'Équation 4.39 d'un oscillateur harmonique. A la limite de la rotation libre lorsque V_3 tend vers zéro, les énergies propres sont quantifiées par le nombre quantique m tel que :

$$E = Fm^2 \quad (4.101)$$

m prend des valeurs entières positives, négatives ou nulle. Entre ces deux limites, lorsque le niveau d'énergie de torsion est proche du sommet de la courbe de potentiel nous tombons sur un domaine d'énergie dans lequel ni ν_r ni m sont de bon nombres quantiques et aucun modèle théorique ne peut être considéré comme valable.

Les fonctions propres solutions générales de l'équation Équation 4.100 sont sous la forme suivante (GORDY et COOK 1984) :

$$U_{\nu\sigma} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} A_k e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (4.102)$$

où A_k est un facteur de normalisation. Le paramètre σ est un indicateur de la symétrie de la fonction d'onde. En respectant l'aspect périodique de la fonction de potentiel ainsi que ses conditions aux limites, le paramètre σ peut uniquement prendre trois valeurs entières : -1, 0 et +1. Pour $\sigma = \pm 1$ la fonction d'onde est antisymétrique par rapport aux opérations de symétrie et peut passer d'un puits de potentiel à un autre par effet tunnel, alors que quand σ est nul la fonction d'onde est symétrique et peut faire uniquement des mouvements de va-et-vient à l'intérieur d'un seul puits de potentiel. Il s'ensuit que :

$$U_A = \sum_k A_k e^{i3k\alpha} \quad (4.103)$$

$$U_E = \sum_k A_k e^{i(3k\pm 1)\alpha} \quad (4.104)$$

Ainsi les fonctions d'onde propres du Hamiltonien de torsion de la molécule peuvent être classifiées par rapport à un sous-groupe du groupe de symétrie ponctuelle C_{3v} :

	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E_1	1	ϵ	ϵ^*
E_2	1	ϵ^*	ϵ

Tableau 4.5 – Table de caractère du sous-groupe (E , C_3 , C_3^2) du groupe ponctuel C_{3v} où $\epsilon = \exp(i2\pi/3)$ et $\epsilon^* = \exp(-i2\pi/3)$.

- E est l'opération d'identité.
- C_3 est la rotation d'un angle de $2\pi/3$ autour d'un axe de symétrie.
- C_3^2 est la rotation d'un angle de $2 \times 2\pi/3$ autour d'un axe de symétrie.

4.7.2 Construction du Hamiltonien

Nous avons vu à la section 4.1 comment le Hamiltonien d'une molécule rigide a été construit et comment la distorsion centrifuge due à la rotation totale de la molécule a nécessité l'addition de termes correctifs à cet Hamiltonien pour pouvoir l'adapter à la description d'une molécule semi-rigide. Dans le cas de la rotation interne du groupe méthyle au sein des molécules non-rigides et à cause de la présence d'un couplage entre le mouvement de rotation globale de la molécule et le mouvement de torsion du groupe méthyle, nous avons besoin de définir une configuration de référence de la molécule. Un système d'axe de la molécule est ensuite choisi

pour décrire cette configuration et son choix peut être multiple. Ce choix influence la forme du Hamiltonien qui dans chaque modèle sera formé par un ensemble de termes spécifiques à chaque choix de système d'axes. Dans le cas du formiate de méthyle le corps de la molécule est un rotateur asymétrique plutôt prolata possédant un plan de symétrie et obéissant au groupe ponctuel C_s (Tableau 4.2). Le système d'axes lui étant lié peut être formé par deux axes x et z dans la représentation I' . La rotation interne du groupe méthyle est décrite par l'axe de rotation interne i . Le système d'axes moléculaires ainsi défini est différent du système d'axes principaux de la molécule. Il en résulte l'apparition de termes croisés dans l'expression du Hamiltonien. Nous considérons une molécule de type toupie asymétrique qui possède un plan de symétrie. Soit un repère (x, y, z) dont l'origine est placée au centre de masse ; l'axe z placé le long de l'axe de la toupie CH_3 , l'axe x situé dans le plan de symétrie et l'axe y perpendiculaire à ce même plan. Le Hamiltonien de rotation-torsion s'écrit (LIN et SWALEN 1959) :

$$H_{RT} = B_z J_z^2 + B_y J_y^2 + B_x J_x^2 + D_{zx}(J_x J_z + J_z J_x) - 2D_{zx} J_x p_\alpha - 2B_z J_z p_\alpha + F p_\alpha^2 + V_0(\alpha) \quad (4.105)$$

Le terme $J_x J_z$ résulte du fait que le système (x, z) n'est pas le système d'axe principal de la molécule entière, $p_\alpha J_x$ et $p_\alpha J_z$ résultent de l'interaction entre la rotation totale de la molécule et la torsion du groupe méthyle. p_α est le moment angulaire de la rotation interne du groupe méthyle. Certains termes non-diagonaux peuvent s'annuler selon le repère choisi. Ainsi trois différents modèles théoriques ont été développés dans la littérature.

1. Principal Axis Method (PAM) : le système d'axe fixé au corps de la molécule est confondu avec le système d'axes principaux de la molécule. L'axe de rotation interne est confondu avec l'axe de rotation du groupe méthyle. Cette méthode aboutit par des transformations appropriées nommées transformations de contact à éliminer le terme croisé $J_x J_z$.
2. Rho-Axis Method (RAM) : seul le terme $p_\alpha J_x$ est éliminé.
3. Internal Axis Method (IAM) : dans ce modèle le systèmes d'axes est fixé au corps de la molécule mais est différent du système d'axes principaux de la molécule. L'axe de rotation du groupe méthyle est confondu avec l'un des axes du système ainsi défini. Les deux autres axes sont choisis de manière à éliminer les termes $p_\alpha J_x$ et $p_\alpha J_z$ de l'interaction vibration-rotation.

Deux grandes approches sont ensuite utilisées : l'approche globale et l'approche locale. Nous parlons d'approche globale quand plusieurs niveaux de vibration du mouvement de grande amplitude sont décrits par un ensemble unique de paramètres. L'approche est locale lorsqu'un ensemble de paramètres décrit un seul niveau de vibration ou même un seul sous-état de torsion (le sous-état A ou E). La préférence de

l'approche globale par rapport à celle locale vient du fait que les paramètres qu'elle génère peuvent être directement liés aux propriétés de la fonction de potentiel.

Méthode des axes principaux d'inertie : PAM

Comme sa nomenclature l'indique, cette méthode conserve la présence du système d'axes principaux (Principal Axis System ; PAS). La molécule étant composée d'un groupe moléculaire considéré comme un rotateur semi-rigide lié au groupe méthyle par une liaison covalente simple, le système PAS est fixé à la partie du rotateur semi-rigide de la molécule. La rotation interne du groupe méthyle est étudiée par rapport à un axe i supplémentaire confondu avec l'axe de symétrie du groupe méthyle mais différent des axes du PAS. Cette méthode est relativement ancienne et a été introduite pour la première fois en 1940 avec CRAWFORD 1940 et WILSON 1940 Le Hamiltonien de rotation-vibration de la molécule est formé ainsi d'une partie liée à la rotation globale, de la fonction de potentiel du groupe méthyle et des termes croisés (KLEINER 2010) :

$$H = H_r + H_{cent} + F(p_\alpha - \sum_{j=a,b,c} \rho_j J_j)^2 + V(\alpha) \quad (4.106)$$

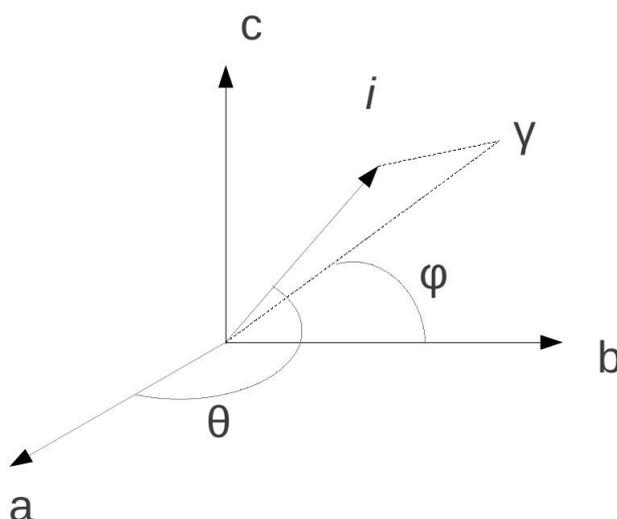


FIGURE 4.5 – Description du système d'axes PAM de la molécule. a, b, c spécifient l'orientation du squelette de la molécule dans l'espace, i indique celle du groupe méthyle. La position de l'axe i par rapport au système d'axes (a, b, c) est décrite par les angles ϕ et θ . L'angle ϕ est l'angle entre la projection de l'axe i et γ , projection de i sur le plan c, b . $\theta = \langle a, i \rangle$.

- H_r est le Hamiltonien de rotation totale de la molécule dans le système d'axes principaux PAS Équation 4.45
- H_{cent} est le Hamiltonien de distorsion centrifuge ordinaire décrit dans la sous-section 4.6.2
- $\rho_j = \frac{\lambda_j I_{CH_3}}{I_j}$ est un terme de couplage où $j = a, b, c = z, x, y$ et $\vec{\rho} = (\rho_a, \rho_b, \rho_c)$ est l'axe de rotation interne, $I_j = I_a, I_b, I_c$ est le moment d'inertie de la molécule et I_{CH_3} est le moment d'inertie du groupe méthyle.
- $F = \frac{\hbar^2}{2I_{CH_3}}$ est la constante de rotation interne
- $r = 1 - \sum \lambda_j^2 \frac{I_{CH_3}}{I_j}$
- λ_j représentent les cosinus directeurs de la rotation interne tel que :
 $\lambda_j = \cos(\theta(i, j)).V(\alpha)$

Bien que le Hamiltonien de rotation soit construit dans le PAS, nous remarquons dans l'Équation 4.106 la présence des termes croisés du moment angulaire global de la molécule. Cette présence se traduit par l'expression : $-2F\rho_\alpha(\sum_{j=a,b,c} \rho_j J_j)$. Ces termes croisés sont ensuite réduits par les transformations de Van Vleck (HERSCHACH 1959). La procédure est de factoriser la matrice Hamiltonienne en de plus petites matrices à caractère effectif. Nous obtenons d'abord les sous-matrices pour chaque mode de torsion ν_r , ensuite ces sous-matrices sont réduites à de plus petites matrices, pour chaque sous-état de torsion A ($\sigma = 0$) et E ($\sigma = \pm 1$) du mode de torsion ν_r .

$$H_{\nu\sigma}^{PAM} = H_r + F \sum_n W_{\nu\sigma}^n \sum_j (\rho_j J_j)^n \quad (4.107)$$

Les coefficients $W_{\nu\sigma}^n$ résultent du traitement de Van Vleck. Généralement, la méthode PAM est valable pour les molécules dont la barrière de rotation interne est relativement haute par rapport au mode de torsion en question. Ceci peut être évalué par l'introduction d'un nouveau paramètre appelé paramètre réduit de la barrière :

$$s = 4V_3/9F \quad (4.108)$$

Par convention, une barrière est classifiée comme haute si $s > 30$, intermédiaire si $s > 15$ et basse si $s < 2$. Les spectroscopistes se servent de la méthode PAM quand $s > 30$. Quand s diminue les coefficients de perturbation de Van Vleck $W_{\nu\sigma}^n$ augmentent rapidement et accentuent le poids sur les termes croisés. Le caractère effectif des sous-matrices qui constituent la matrice globale du Hamiltonien PAM rend cette méthode non efficace dans le cas où l'écart énergétique entre les sous-niveaux

A et E est grand par rapport à l'énergie du mode de torsion ν_r . Une autre conséquence du caractère effectif est que cette méthode fait partie de l'approche locale. Ainsi chaque mode de torsion est étudié séparément des autres modes et parfois même les sous-niveaux A et E sont ajustés indépendamment l'un de l'autre. Nous donnons dans la suites les matrices Hamiltoniennes des sous-niveaux A et E (LAVRICH, PLUSQUELLIC, SUENRAM, FRASER, HIGHT et TUBERGEN 2003 et HERSCHACH 1959) :

$$H_{\nu_r}^{PAM}(A) = A_{\nu_r A} J_a^2 + B_{\nu_r A} J_b^2 + C_{\nu_r A} J_c^2 + \sum_{k,l} F W_{\nu_r, A}(\rho_k \rho_l) (J_k J_l + J_l J_k) \quad (4.109)$$

$$H_{\nu_r}^{PAM}(E) = A_{\nu_r E} J_a^2 + B_{\nu_r E} J_b^2 + C_{\nu_r E} J_c^2 + \sum_{k,l} F W_{\nu_r, E}(\rho_k \rho_l) (J_k J_l + J_l J_k) \\ + \sum_k F \rho_k W_{\nu_r, E} J_k + F \rho_a^3 W_{\nu_r, E} J_a^3 + \dots \quad (4.110)$$

Les constantes β_r de rotation du Hamiltonien global d'un mode de vibration sont reliées par rapport à celles des sous-niveaux A et E (DEMAISON, MARGULÈS, KLEINER et CSÁSZÁR 2010) :

$$\beta_r = \frac{\beta_A + 2\beta_E}{3} \quad (4.111)$$

Où $\beta = A, B$ ou C

Méthode de l'axe rho : RAM

Les limitations de la méthode PAM précédente, que cela soit du point de vue de son critère de convergence lent, de sa validité pour des barrières relativement hautes ou bien de son appartenance à l'approche locale, exigent l'introduction d'autres procédures de construction du Hamiltonien. Aussi que la présence des termes croisés $-2F p_\alpha \rho_j J_j$ d'interaction rotation-vibration de Coriolis empêche la séparation du mouvement rotation-torsion. Ceci nous emmène à la description de la méthode RAM. Cette méthode est relativement ancienne et a été introduite par HECHT et DENNISON 1957a, HECHT et DENNISON 1957b et BURKHARD et DENNISON 1951. Elle part du principe de minimisation des interactions entre la torsion et la rotation et est basée sur un choix d'axes qui peut éliminer les termes croisés en x , et y . Le nouveau système d'axe peut être obtenu à partir de celui de la méthode PAM par une rotation de l'axe $z = a$ autour de l'axe hors plan $y = c$, de façon à le rendre parallèle à l'axe ρ de rotation interne ($\rho_x = \rho_y = 0$ par la définition de l'axe ρ). Le nouvel axe z est parallèle à l'axe $\rho = \rho_z$. Le produit $-2F p_\alpha \rho_x J_x$ est ainsi éliminé alors que le terme croisé de Coriolis $-2F p_\alpha \rho_y J_y$ n'existe pas à la base, à cause de la symétrie planaire du squelette de la molécule (cas particulier d'une molécule dont le corps est dans le plan x,z). Le

seul terme croisé restant est ainsi $-2Fp_\alpha\rho_zJ_z$. L'angle qui définit la rotation de l'axe z du PAM est nommé θ_{RAM} et est défini par :

$$\theta_{RAM} = \arctan\left(\frac{\rho_x}{\rho_z}\right) = \arctan\left(\frac{I_z\lambda_x}{I_x\lambda_z}\right) \quad (4.112)$$

Cet angle ne dépend pas uniquement des cosinus directeurs λ_x et λ_z de l'axe de rotation du méthyle dans le système d'axes PAM, mais aussi du rapport des moments d'inertie. Le Hamiltonien RAM est relié au système PAM par l'intermédiaire de l'angle θ_{RAM} :

$$H_{RAM} = e^{-i\theta_{RAM}J_y/\hbar} H_{PAM} e^{+i\theta_{RAM}J_y/\hbar} \quad (4.113)$$

La rotation ainsi définie réduit les termes $-2Fp_\alpha\rho_jJ_j$ à $-2Fp_\alpha\rho_zJ_z$. L'opérateur J_z fait apparaître le nombre quantique K d'une toupie symétrique. Le terme de Coriolis restant prend part au Hamiltonien de torsion pur. L'expression totale du Hamiltonien s'écrit :

$$H_{RAM} = H_r + H_{cent} + H_t + H_{rt} \quad (4.114)$$

- H_r est le Hamiltonien de rotation totale de la molécule
- H_{cent} est le Hamiltonien de distorsion centrifuge ordinaire
- H_t est le Hamiltonien de torsion du groupe méthyle
- H_{rt} est le Hamiltonien de couplage de rotation-torsion Tableau 7.3

Le Hamiltonien H_r s'écrit :

$$H_r = A_{RAM}J_a^2 + B_{RAM}J_b^2 + C_{RAM}J_c^2 + D_{ab}(J_aJ_b + J_bJ_a) \quad (4.115)$$

A_{RAM} , B_{RAM} et C_{RAM} sont les constantes de rotation dans le système d'axes RAM. La constante additive D_{ab} des opérateurs J_aJ_b et J_bJ_a existe comme signature du fait que nous raisonnons hors du PAS. Il est facile d'établir une relation entre les constantes de rotation A_{PAM} , B_{PAM} , C_{PAM} dans le PAS et celles dans le système RAM par diagonalisation de la matrice d'ordre 3 des constantes rotationnelles RAM.

$$\begin{aligned} A_{RAM} &= A_{PAM}\cos^2\theta_{RAM} + B_{PAM}\sin^2\theta_{RAM} \\ B_{RAM} &= A_{PAM}\sin^2\theta_{RAM} + B_{PAM}\cos^2\theta_{RAM} \\ C_{RAM} &= C_{PAM} \\ D_{ab} &= \cos\theta_{RAM}\sin\theta_{RAM}(B_{PAM} - A_{PAM}) \end{aligned} \quad (4.116)$$

Dans le cas particulier où le corps de la molécule est dans le plan (a, b) :

$$\tan 2\theta_{RAM} = \frac{2D_{ab}}{A_{RAM} - B_{RAM}} \quad (4.117)$$

Le Hamiltonien de torsion contient l'expression de la fonction de potentiel du groupe méthyle ainsi que le terme croisé d'interaction de Coriolis $-2Fp_\alpha J_z$:

$$H_t = F(\rho_\alpha - \rho J_z)^2 + V(\alpha) \quad (4.118)$$

H_{rt} introduit des termes d'interaction rotation-torsion d'ordre supérieur. Ces opérateurs sont obtenus en multipliant les opérateurs de rotation par ceux de torsion. Le Tableau 7.3 permet de visualiser ces produits d'une manière directe.

Méthode des axes internes : IAM

La méthode IAM a été introduite par LIN et SWALEN 1959, elle part du principe de deux rotations successives de l'axe PAM pour le transformer en IAM. La première rotation est décrite précédemment, elle permet de passer du système PAM au RAM. Ensuite une nouvelle rotation est appliquée sur le système RAM pour le transformer en IAM. Cette dernière a le bénéfice de se débarrasser du terme de couplage $-2Fp_\alpha \rho_z J_z$ qui n'a pas été annulé par la première rotation. Dans le cas d'une molécule dont le squelette est un rotateur asymétrique possédant un plan de symétrie, le système d'axes IAM est choisi de façon à ce que l'axe a passe par le centre de masse de la molécule entière et soit parallèle à l'axe de rotation interne du groupe méthyle. Les axes b et c passent de même par le centre de masse de la molécule entière mais sont fixés au corps de la molécule. Le hamiltonien s'écrit (KLEINER 2010) :

$$\begin{aligned} H_{IAM} = & Fp_\alpha^2 + V(\alpha) \\ & + A[\cos\theta_{RAM}J_z - \sin\theta_{RAM}(\cos\rho\alpha J_x - \sin\rho\alpha J_y)]^2 \\ & + B[\sin\theta_{RAM}J_z - \cos\theta_{RAM}(\cos\rho\alpha J_x - \sin\rho\alpha J_y)]^2 \\ & + C(\sin\rho\alpha J_x + \cos\rho\alpha J_y)^2 \end{aligned} \quad (4.119)$$

Ce Hamiltonien peut être reformuler pour faire apparaître les constantes de rotation A_{IAM} , B_{IAM} et C_{IAM} (LIN et SWALEN 1959) :

$$\begin{aligned} H_{IAM} = & \frac{1}{2}(B_{IAM} + C_{IAM})(J_b^2 + J_c^2) + A_{IAM}J_a^2 + F\rho^2 + V(\alpha) \\ & + \frac{1}{2}(B_{IAM} - C_{IAM})[(J_b^2 - J_c^2) \cos 2\rho\alpha - (J_b J_c + J_c J_b) \sin 2\rho\alpha] \\ & + D_{ab}[(J_a J_b + J_b J_a) \cos \rho\alpha + (J_a J_c + J_c J_a) \sin \rho\alpha] \end{aligned} \quad (4.120)$$

4.8 Programmes d'analyse

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui abouti à des paramètres moléculaires suffisamment précis pour mener à des détections astrophysiques est très difficile. C'est que les spectres astrophysiques sont

très denses et contiennent la signature d'un grand nombre de molécules organiques complexes présentes dans le milieu interstellaire. Pour éviter toute confusion possible et aboutir à des détections certaines, les travaux d'analyse moléculaire en laboratoire sont indispensables. Dans les domaines millimétrique et sub millimétrique et dans le cas de molécules organiques lourdes, le degré de confiance d'une transition mesurée au laboratoire est plus élevé que celui d'une transition prédite à partir des paramètres expérimentaux et ce dernier est à son tour plus élevé que le degré de confiance d'une transition prédite à partir des paramètres théoriques. Pour déterminer les paramètres moléculaires à partir des spectres enregistrés au laboratoire, nous nous servons de programmes qui ont été développés dans la littérature. Ils sont basés sur une procédure inverse à la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. La fonction de ces programmes est d'une part la diagonalisation de la matrice Hamiltonienne pour générer des prédictions et d'autre part l'ajustement des paramètres initiaux par le moyen des données expérimentales. L'ensemble initial de paramètres utilisés par le spectroscopiste peut être issu des calculs de chimie quantique ou des travaux d'analyses antérieurs. En laboratoire, les spectroscopistes attribuent les fréquences expérimentales aux nombres quantiques relatifs à la transition entre deux niveaux énergétiques. Dans le processus d'analyse, le spectroscopiste se base sur l'intensité relative des transitions et sur la structuration en branches des spectres. Par l'usage de ces données, les paramètres initiaux introduits dans le programme d'analyse sont ajustés en minimisant, par la procédure de moindres carrés, la différence entre les fréquences calculées par cet ensemble initial de paramètres et celles mesurées par le spectroscopiste.

Nous décrivons brièvement dans cette partie les programmes d'analyse utilisés pour les molécules que nous avons étudiées, notamment des programmes basés sur l'Hamiltonien des molécules semi-rigide et non-rigide.

4.8.1 ASFIT

Le programme ASFIT¹ par Z. Kisiel permet de traiter les spectres des rotateurs semi-rigides par le modèle du Hamiltonien de Watson développé jusqu'aux termes décimiques de la distorsion centrifuge. Il se base sur la procédure d'ajustement par la méthode des moindres carrés non linéaire pour ajuster l'ensemble des constantes moléculaires et ceci en minimisant les résidus entre les fréquences observées et celles calculées. Il est adapté au traitement des toupies asymétriques prolates ou oblates sur la base d'un Hamiltonien de Watson en réductions S ou A et dans les représentations I' ou III' du système d'axes principaux de la molécule. Nous avons utilisé ce programme pour déterminer les paramètres des deux isotopologues ¹³C du glycolaldéhyde et ceci pour l'état fondamental et les trois premiers modes de vibration

1. <http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/asym/asym.htm#asfit>

comme dans la procédure d'analyse de l'état fondamental des deux conformères Cis et Gauche de l'isocyanure d'allyl. Dans l'étape préliminaire de l'investigation du formiate de méthyle, nous avons réalisé avec ASFIT un ajustement des constantes du sous-niveau A du premier état excité du formiate de méthyle.

4.8.2 ASROT

Le programme ASROT² permet de calculer les fréquences et les niveaux d'énergies d'une toupie asymétrique sur la base du Hamiltonien de Watson en réduction A ou S et dans les représentations I' ou III' du système d'axes principaux. Pour chaque transition prédite, ASROT fournit les nombres quantiques J , K_a et K_c des niveaux supérieur et inférieur. Il calcule aussi pour chaque transition : l'intensité, la force de raie, l'énergie du niveau inférieur et indique le type de la transition. Nous avons utilisé ce programme de prédiction dans l'analyse des spectres moléculaires du glycolaldéhyde et de l'isocyanure d'allyle. Nous nous sommes servis du logiciel intitulé "*spectrum explorer*" et développé par Dr. R. A. Motiyenko pour la visualisation des spectres prédits et pour l'attribution des spectres expérimentaux.

4.8.3 SPFIT et SPCAT

Les programmes SPFIT et SPCAT sont complémentaires et ont été développés par PICKETT 1991. Le programme SPFIT permet d'ajuster un ensemble de paramètres moléculaires à un ensemble de données expérimentales par la procédure de moindres carrés non linéaire. Il est un programme de grande généralité, c'est que par l'usage de SPFIT nous pouvons traiter différentes molécules basées sur différents modèles théoriques. Ce programme est adapté à l'analyse assez simple d'une toupie linéaire ou symétrique à celui beaucoup plus compliqué dans le cas des molécules manifestant des mouvements de grande amplitude ou des interactions de rotation-vibration. Le programme SPCAT permet de générer les prédictions en fréquences des transitions à la base des paramètres générés par SPFIT. Il fournit de même la force de raie d'une transition, l'énergie du niveau inférieur, la dégénérescence du niveau supérieur et les nombres quantiques des niveaux supérieur et inférieur. Nous avons utilisé ce programme pour résoudre les interactions de Coriolis entre les deux premiers modes excités de l'isocyanure d'allyle.

2. <http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/asym/asym.htm#asrot>

4.8.4 ERHAM

ERHAM³ a été écrit en 1992 par P. Groner (GRONER 1992, GRONER 1997, GRONER, ALBERT, HERBST et DE LUCIA 1993). Il est basé sur un Hamiltonien effectif de rotation-torsion et peut traiter des molécules comportant un ou deux groupes méthyle. Le Hamiltonien implémenté dans ERHAM est dans la classe d'hamiltonien combiné. Le Hamiltonien de rotation-torsion est configuré dans une base qui est définie comme étant le produit de la base des fonctions propres d'un rotateur symétrique et de celle des fonctions propres du Hamiltonien de la rotation interne. Ce dernier est configuré dans son système d'axes propres "Rho" dans lequel l'axe z est parallèle à l'axe ρ de rotation interne. Le Hamiltonien est ainsi divisé en trois parties :

$$H_{eff} = H_R + H_{RI} + H_I \quad (4.121)$$

- H_R est le Hamiltonien de rotation globale.
- H_{RI} est le Hamiltonien de rotation-torsion.
- H_I est le Hamiltonien de rotation interne.

Cette division est réalisée grâce à la partition des composantes ρ_α et ρ_β du vecteur ρ de rotation interne en une constante ($\rho_{\alpha 0}$) et une variable ($\delta\rho_\alpha$) qui dépend de l'angle de la rotation interne (MAEDA, MEDVEDEV, DE LUCIA, HERBST et GRONER 2008).

$$\begin{aligned} H_R &= AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 + F \sum_{\alpha, \beta} (\delta\rho_\alpha \delta\rho_\beta + 2\rho_{\alpha 0} \delta\rho_\beta) J_\alpha J_\beta \\ H_{RI} &= -F \sum_{\alpha} \delta\rho_\alpha (J_\alpha j + j J_\alpha) \\ H_I &= F \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha 0} J_\alpha - J)^2 + V \end{aligned} \quad (4.122)$$

- A, B, C sont les constantes rotationnelles de la rotation globale.
- F est la constante de la rotation interne.
- V est la courbe de potentiel de la rotation interne.
- J_α, J_β sont les composants du moment angulaire de rotation d'un rotateur rigide.
- ρ_α sont les composants du vecteur de rotation interne ρ .

Du fait que la composante $\delta\rho$ est petite, les termes d'interaction du H_{RI} sont presque négligeables et le Hamiltonien de rotation H_R est dominé par les termes diagonaux en J_α et peut ainsi être considéré comme étant le Hamiltonien de rotation conventionnel d'un rotateur asymétrique. Le couplage rotation-torsion se manifeste dans le

3. <http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/introt/introt.htm#erham>

Hamiltonien H_I . Pour remédier à ce couplage qui empêche la séparation complète du Hamiltonien, le système d'axes principaux est projeté sur le système d'axes ρ de la rotation interne. Ainsi la diagonalisation du Hamiltonien H_I est produite suivant le système d'axes ρ . Les éléments de la matrice du Hamiltonien effectif sont exprimés ainsi dans la base :

$$|JKM\nu\sigma_1\rangle = |JKM\rangle|\nu\sigma_1(K)\rangle \quad (4.123)$$

où $|JKM\rangle$ est la base des fonctions propres d'un rotateur rigide et $|\nu\sigma_1(K)\rangle$ est la base des fonction propres de torsion. Les ν sont les nombres quantiques de vibration et σ_1 indique la symétrie des fonction propres de rotation interne ($\sigma_1 = 0$ pour les sous-états A et ± 1 pour les sous-états E). Les éléments de matrice du Hamiltonien effectif s'écrivent :

$$\begin{aligned} & \langle JK'M\nu\sigma_1|H_{eff}|JKM\nu\sigma_1\rangle \\ &= \langle JK'M\nu\sigma_1|H_{eff-Rot}|JKM\nu\sigma_1\rangle \\ &+ \sum_{K_\rho} Y_{K,K'}(K_\rho) \left[\epsilon_{q=0} + 2 \sum_{q>0} (\epsilon_q \cos \alpha'_q) \right] \end{aligned} \quad (4.124)$$

où

- $Y_{K,K'} = \langle JK'M|JK_\rho M\rangle \langle JK_\rho M|JK'M\rangle$.
- K_ρ est la projection du moment angulaire J sur le système d'axes ρ .
- q est un coefficient d'expansion de la série de Fourier, pour $q > 0$ les termes représentent des paramètres à effet tunnel.
- $\alpha = 2\pi q(\sigma_1 - \rho K_\rho)/3$.
- $H_{eff-Rot}$ est développé en série de Fourier comme suit :

$$\begin{aligned} H_{eff-Rot} = & \left[\left(\frac{B+C}{2} \right)_{q=0} + 2 \sum_{q>0} \left(\frac{B+C}{2} \right)_q \cos \alpha_q \right] J^2 \\ & + \left[\left(A - \frac{B+C}{2} \right)_{q=0} + 2 \sum_{q>0} \left(A - \frac{B+C}{2} \right)_q \cos \alpha_q \right] J_\alpha^2 \\ & \left[\left(\frac{B-C}{4} \right)_{q=0} + 2 \sum_{q>0} \left(\frac{B-C}{4} \right)_q \cos \alpha_q \right] (J_+^2 + J_-^2) \\ & + H_{dc} + 2 \sum_{q>0} (G_{a,q} \sin \alpha_q) J_a + 2 \sum_{q>0} (G_{b,q} \sin \alpha_q) J_b \\ & + 2 \sum_{q>0} D_{ab,q} \cos \alpha_q (J_a J_b + J_b J_a) \end{aligned} \quad (4.125)$$

Dans cette expression, les constantes A, B, C sont les constante rotationnelles et J est l'opérateur moment angulaire d'un rotateur asymétrique. Les constantes

de distorsion centrifuge sont les termes conventionnels. Les opérateurs d'interaction rotation-torsion de type Coriolis prennent en compte les effets tunnel au-niveau d'un seul mode de torsion. ERHAM ne prend pas en compte les interactions rotation-torsion entre divers états de torsion ou de vibration.

Ce programme est rapide et nécessite peu de paramètres. Il permet d'ajuster les sous-niveaux A et E d'un état de torsion en même temps mais ne permet pas d'ajuster deux ou plusieurs états de torsion ensemble. Ainsi l'ensemble de paramètres restent effectifs. Nous avons utilisé ERHAM pour réaliser un ajustement des sous-niveaux A et E du premier état excité de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ du formiate de méthyle mais cette analyse est restée limitée en nombres quantiques. Ainsi, dans le but d'étendre l'analyse nous avons eu recours au programme BELGI qui est plus efficace dans le traitement de la rotation interne pour des barrières moyennes et petites de potentiel.

4.8.5 BELGI

Le programme BELGI⁴ traite les molécules manifestant la rotation interne d'un groupe méthyle de symétrie C_{3v} et dont le squelette possède une symétrie C_1 ou C_s . Il a été écrit par I. Kleiner et ses collaborateurs en 1990 et est complètement détaillé dans KLEINER 2010. Il est basé sur le modèle RAM du Hamiltonien de rotation-vibration. Le code BELGI est adapté à l'ajustement des constantes de deux ou plusieurs états de torsion ensemble. L'approche globale suivie par le code BELGI le rend plus efficace à traiter la rotation interne que le programme ERHAM précédemment décrit. Les prédictions générés par BELGI sont ainsi capables reproduire au mieux les spectres expérimentaux.

Le programme BELGI est basé sur le principe d'une double diagonalisation du Hamiltonien RAM de l'Équation 4.114. Le Hamiltonien de torsion H_t du groupe méthyle est diagonalisé en premier et ceci pour chaque valeur K dans la base des fonctions propres de torsion :

$$|v_t, \sigma\rangle = \exp[i(3k + \sigma)\alpha]|K\rangle \quad (4.126)$$

- k est un entier dont les valeurs tombent typiquement entre -10 et 10.
- $|K\rangle$ est un élément de la base des fonctions propres d'un rotateur symétrique.
- σ indique la symétrie de la fonction d'onde : 0 pour une symétrie A et ± 1 pour une symétrie E.

4. <http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/introt/introt.htm#belgi>

Les valeurs propres obtenues par cette première diagonalisation sont les énergies de torsion. Les fonction propres de torsion sont :

$$\sum_{k=-10}^{+10} A_{3k+\sigma}^{(K, \nu_t)} \exp[i(3k + \sigma)] |K\rangle \quad (4.127)$$

où ν_t est le nombre quantique relatif à un mode de torsion et $A_{3k+\sigma}^{(K, \nu_t)}$ est le coefficient des fonctions propres pour une valeur donnée de ν_t , K et σ . La diagonalisation du reste du Hamiltoniens RAM, notamment de H_r , H_{cent} et H_{rt} , est réalisée en seconde étape. La base de fonctions propres utilisée pour effectuer cette diagonalisation est obtenue en multipliant la base des fonctions propres utilisé dans la première diagonalisation par la base complète $|J, K, M\rangle$ d'un rotateur symétrique :

$$|J, K, M, \nu_t, \sigma\rangle = |J, K, M\rangle |\nu_t, \sigma\rangle \quad (4.128)$$

Dans la deuxième diagonalisation, uniquement 9 nombres quantiques de torsion sont retenues : $\nu_t = 0, 1 \dots 8$. Il s'en suit que la dimension finale de matrice résultantes est de $9(2J+1) \times 9(2J+1)$.

La méthode globale d'ajustement de constantes par le programme BELGI présente cependant quelques désavantages à noter. En cas de mauvaise attribution, l'erreur se répand sur l'ensemble des données provenant des divers états de torsions. Aussi il induit des corrélations considérables entre certains paramètres surtout dans le cas de faibles barrières de potentiel. Enfin, pour que l'ajustement par la méthode de moindres carrés converge bien, il faut que l'ensemble initial de paramètres soit suffisamment bon. Le programme BELGI a été utilisé pour déterminer les constantes de l'état fondamental et du premier mode de torsion du formiate de méthyle en un ajustement unique.

Opérateurs	1	$1 - \cos 3\alpha$	p_α^2	$J_a p_\alpha$	$1 - \cos 6\alpha$	p_α^4	$J_a p_\alpha^3$...
1		$V_3/2$	F	ρ	$V_6/2$	k_4	k_3	
J^2	$(B+C)/2$	F_v	G_v	L_v	N_v	M_v	k_{3J}	
J_a^2	$A - (B+C)/2$	k_5	k_2	k_1	K_2	K_1	k_{3J}	
$J_b^2 - J_c^2$	$(B-C)/2$	c_2	c_1	c_4	c_{11}	c_3	c_{12}	
$J_a J_b + J_b J_a$	D_{ab}	d_{ab}	Δ_{ab}	δ_{ab}	d_{ab6}	$\Delta\Delta_{ab}$	$\delta\delta_{ab}$	
$J_a J_c + J_c J_a$	D_{ac}							
$J_b J_c + J_c J_b$	D_{bc}							
$-J^4$	D_J	f_v	g_v	l_v	$N_v J$	$M_v J$	k_{3JJ}	
$-J^2 J_a^2$	D_{JK}	k_{5J}	k_{2J}	k_{1J}	K_{2J}	K_{1J}	k_{3JK}	
$-J_a^4$	D_K	k_{5K}	k_{2K}	k_{1K}		K_{1K}	k_{3KK}	
$-2J^2(J_b^2 - J_c^2)$	δ_J	c_{2J}	c_{1J}	c_{4J}		c_{3J}	c_{12J}	
$-\{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\}$	δ_K	c_{2K}	c_{1K}	c_{4K}				
$J^2\{J_b, J_c\}$	D_{bcJ}							
$J^2\{J_a, J_c\}$	D_{acJ}							
$J^2\{J_a, J_b\}$	D_{abJ}	d_{abJ}						
$J_a^2\{J_a, J_b\}$	D_{abK}	d_{abK}						
J^6	H_J							
$J^4 J_a^2$	H_{JK}		k_{2JJ}	k_{1JJ}				
$J^2 J_a^4$	H_{KJ}		k_{2JK}	k_{1JK}				
J_a^6	D_K							
$2J^4(J_b^2 - J_c^2)$	h_J							
$J^2\{J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)\}$	h_{JK}							
$\{J_a^4, (J_b^2 - J_c^2)\}$	h_K							
$J^4\{J_a, J_b\}$	D_{abJJ}							
$J^2 J_a^2\{J_a, J_b\}$	D_{abJk}							
.								
.								
.								

Tableau 4.6 – Table de produits des opérateurs d'interaction rotation-torsion. Les opérateurs horizontaux en rouge représentent les opérateurs de la torsion du groupe méthyle, ceux verticaux en bleu sont les opérateurs de la rotation globale de la molécule. La table de multiplication produit les opérateurs de rotation-torsion en violet (KLEINER 1998).

Chapitre **5**

GLYCOLALDÉHYDE

5.1 Introduction

Le glycolaldéhyde $\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ est de formule brut $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Cette molécule possède deux autres isomères, l'acide acétique CH_3COOH et le formiate de méthyle CHOOCH_3 . L'analyse de l'espèce ^{13}C -2 de ce dernier sera détaillée dans le chapitre 7. De nombreuses études ont été menées sur le glycolaldéhyde au niveau astrophysique et spectroscopique. Au niveau spectroscopique, nous citerons dans le présent chapitre les travaux antérieurs sur les divers isotopologues du glycolaldéhyde mais consacrons l'étude détaillée aux analyses des spectres moléculaires de la molécule mère et des isotopomères ^{13}C .

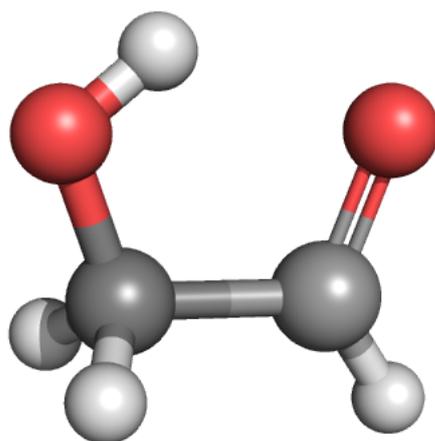


FIGURE 5.1 – Le conformère Cis du glycolaldéhyde stabilisé par une faible liaison hydrogène $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$ entre les groupes fonctionnels carboxyle et hydroxyle

5.2 Aspect astrophysique

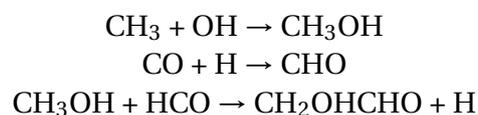
Dès sa détection dans le milieu interstellaire en 2000 par HOLLIS et LOVAS 2000, le glycolaldéhyde s'est avéré être une molécule d'un grand intérêt astrophysique. C'est le membre le plus simple du groupe des sucres monosaccharides, il contient un seul groupe hydroxyle OH. C'est un important biomarqueur, les astrophysiciens le voient comme une molécule prébiotique possible. Le glycolaldéhyde est une molécule organique qui peut réagir avec le propenal pour former le ribose, un sucre pentose qui

rentre dans le processus de construction des acides nucléiques (constituants essentiels du RNA), et donc est relié directement à la formation du code génétique et à l'origine de la vie (BELTRÁN, CODELLA, VITI, NERI et CESARONI 2009). Pour cela il est très crucial d'investiguer les processus chimiques menant au glycolaldéhyde dans l'espace surtout dans les régions favorisant la création d'un système planétaire similaire à notre système solaire.

5.2.1 Postulats de la formation du glycolaldéhyde dans l'espace

Depuis des années les astrophysiciens essayent de comprendre la complexité chimique dans le milieu interstellaire. Jusqu'à nos jours le processus chimique à la base de la création du glycolaldéhyde est toujours incomplètement compris. Récemment dans leur article WOODS, KELLY, VITI et SLATER 2012 ont comparé cinq chemins de formation ou mécanismes précédemment suggérés dans la littérature. Se basant sur le taux de concentration du glycolaldéhyde produit par chacun de ces mécanismes et qui répond au mieux à la concentration estimée suite à son observation, ils ont jugé la préférence de certains sur d'autres. Ces cinq mécanismes se regroupent autour de deux grandes hypothèses : le processus de formation gazeux ou le processus de réaction sur des surfaces de glace solides. Un seul dispositif porte sur la procédure de production gazeuse et les quatre autres se basent sur ceux se formant à la surface granulaire des glaces interstellaires. La température prise en compte lors de l'étude de ces phénomènes est de 10K, c'est la température de l'effondrement isotherme dans la phase de formation des étoiles :

1. Mécanisme A : Les couches granulaires de glace interstellaires irradiées par des rayons UV produisent des radicaux qui peuvent interagir entre eux pour former ensuite des molécules organiques plus complexes. Cette méthode est supposée être à ce jour la plus efficace et les constantes qui peut fournir des concentrations de glycolaldéhyde comparables à celles détectées. Ce processus a été publié par SORRELL 2001 qui a postulé que la photochimie des couches de glace comportant un mélange de méthanol et de monoxyde de carbone ($\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$) favorise la formation du glycolaldéhyde.



2. Mécanisme B : Les couches de glaces granulaires sont irradiées par des particules du rayonnement cosmique. Les rayons cosmiques peuvent pénétrer la totalité de ces couches pour produire des particules suprathérmiqes qui ensuite ionisent les molécules présentes sur les grains de glace. Ces électrons de

hautes énergie affectent ensuite les surfaces granulaires et engendrent la formation de radicaux qui à leur tour réagissent entre eux pour former de grosses molécules organiques. Comme signalé précédemment pour le mécanisme A, si les couches de glace granulaires contiennent un mélange de méthanol et de monoxyde de carbone, une des molécules organiques capable d'être produites est le glycolaldéhyde. Cette méthode produit une concentration du glycolaldéhyde inférieure à celles observées et est alors exclue.

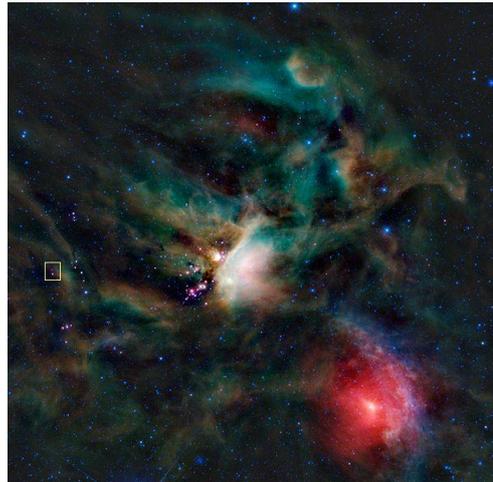
3. Mécanisme C : Ce mécanisme est le seul qui discute la possibilité de formation de glycolaldéhyde par un processus gazeux suite à des réactions de formaldéhyde catalysées par des acides. Le formaldéhyde réagit avec du formaldéhyde protoné pour produire des produits intermédiaires. Ces derniers subissent une réorganisation en du glycolaldéhyde protoné. Cette hypothèse est exclue non pas uniquement parce que la concentration résultante de glycolaldéhyde ne satisfait pas les résultats de l'observation, mais aussi parce que le glycolaldéhyde et ses deux isomères (le formiate de méthyle et l'acide acétique) représentent une exception au principe de minimum d'énergie (LATTELAIS, PAUZAT, ELLINGER et CECCARELLI 2009).
4. Mécanisme D : La réaction entre le groupe aldéhyde HCO et le méthanol ou le formaldéhyde peut se déclencher rapidement sur les surface de glace granulaires surtout dans les sources interstellaires chaudes. Si les densités de produits sont élevées, ce processus peut générer une quantité suffisante de glycolaldéhyde (BELTRÁN, CODELLA, VITI, NERI et CESARONI 2009).
5. Mécanisme E : La formation de molécules organiques peut être due en premier lieu à l'agrégation d'atomes communs (C, O, N) qui à basse température, comme celles des surfaces de glaces, sont les particules les plus mobiles. Dans l'étape qui suit le réchauffement des surfaces granulaires, l'hydrogénation prend lieu pour former les molécules organiques.

En conclusion, les chemins de formation B et C du glycolaldéhyde, tout en étant valables d'un point de vue chimique, ne sont pas suffisamment efficaces par comparaison aux processus de formation A, D et E. Ces derniers produisent très efficacement du glycolaldéhyde avec la prédominance du mécanisme A sur les deux autres.

5.2.2 Détection du glycolaldéhyde dans l'espace

Parmi tous les isotopologues du glycolaldéhyde, seules des transitions correspondant à l'état fondamental de l'espèce mère ont été détectées dans le milieu interstellaire. Au total, 37 transitions ont été détectées dans Sgr B2(N)¹. Récemment JØRGEN-

1. NIST Recommended Rest Frequencies for Observed Interstellar Molecular Microwave Transitions <http://pml.nist.gov/cgi-bin/micro/table5/start.pl>



a

FIGURE 5.2 – Une image infrarouge en fausses couleurs de la région de formation d'étoiles dans la constellation Orphiuchus. Des observations récentes ont permis la détection du glycolaldéhyde autour d'une des pâles et jeunes proto-étoiles rougeâtres dans la région de formation. La détection de 13 transitions dans les spectre astronomiques d'ALMA balayant la source IRAS a été rapporté par JØRGENSEN, FAVRE, BISSCHOP et AL. 2012. Particulièrement, les transitions $J''_{K'_a, K'_c} \leftarrow J'_{K'_a, K'_c} = 36_{10,27} \leftarrow 36_{9,28}$ et $11_{4,7} \leftarrow 10_{3,8}$ correspondant respectivement au premier et second état de vibration ont été détectés.

a. <http://phys.org/news/2012-09-glycolaldehydethe-simplest-sugardiscovered-newly-star.html>

SEN, FAVRE, BISSCHOP et AL. 2012 a rapporté la détection de 13 transitions additionnelles. Cette détection révèle pour la première fois la détection du glycolaldéhyde aux alentours d'une nouvelle étoile solaire et dont 6 transitions sont autour 220 GHz et 7 autour 690 GHz. Non seulement l'espèce mère occupe l'attention des astronomes mais aussi ses isotopologues. Ce chapitre concernera spécialement les isotopomères ^{13}C du glycolaldéhyde. Une future détection possible de ces isotopologues grâce aux performances des télescopes comme ALMA et IRAM-30m, donnera aux astronomes la possibilité de mesurer avec précision le rapport isotopique $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Une telle mesure du rapport isotopique est possible uniquement par l'intermédiaire de la mesure dans l'espace du rapport d'abondance relatif de leurs isotopomères respectifs. L'observation des abondances isotopiques dans le milieu interstellaire permet l'évaluation quantitative de la nucléosynthèse stellaire et par conséquent l'évolution de la chimie galactique. En particulier le rapport isotopique $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ est considéré comme un marqueur de grande importance du fait qu'il reflète les degrés relatifs des pro-

cessus primaire et secondaire au cours de la formation des étoiles (MILAM, SAVAGE, BREWSTER, ZIURYS et AL. 2005).

5.3 Aspect spectroscopique

5.3.1 Les divers travaux antérieurs sur la molécule mère ainsi que sur les isotopologues du glycolaldéhyde

Le parcours spectroscopique a commencé avec MARSTOKK et MØLLENDAL 1970. Ils ont étudié le spectre micro-onde de la molécule mère ^{12}C de 12.3 à 18 et de 21.9 à 26 GHz. Ils ont déterminé les constantes rotationnelles et les paramètres quartiques de distorsion centrifuge pour l'état fondamental et les trois premiers états excités. Diverses études sur l'espèce mère se sont ensuite succédées :

- en 2001 avec BUTLER, DE LUCIA, PETKIE et AL. 2001
- en 2005 avec WIDICUS WEAVER, BUTLER, DROUIN et AL. 2005
- L'étude de la structure spin-spin en 2006 avec REY, AVILES-MORENO et HUET 2006
- en 2010 avec CARROLL, DROUIN et WIDICUS WEAVER 2010

En 1971 Marstokk et Møllendal se sont intéressés aux espèces deutérées, $\text{CH}_2\text{OD-CHO}$, $\text{CH}_2\text{OH-CDO}$, CHDOH-CHO et CHDOH-CDO , dans la gamme de fréquence 12.3-26 GHz, et pour lesquelles une récente investigation a été menée en 2012 par BOUCHEZ, MARGULÈS, MOTIYENKO, GUILLEMIN, WALTERS, BOTTINELLI et CECCARELLI 2012. En 1973 (MØLLENDAL 1973) l'analyse des isotopologues ^{18}O et ^{13}C ($^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$, $\text{CH}_2\text{OH-}^{13}\text{CHO}$ et $\text{CH}_2\text{OH-CH}^{18}\text{O}$) du glycolaldéhyde a été publiée. Suite à cette étude 18 transitions du $\text{CH}_2\text{OH-}^{13}\text{CHO}$ dans le domaine micro-onde, de 23 à 37 GHz, ont été mesurées et leur modélisation par le modèle de Watson a permis d'obtenir les constantes rotationnelles et celles quartiques de distorsion centrifuge. Par contre, uniquement 10 transitions du $^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ ont été attribuées dans la même gamme de fréquence et seulement les constantes rotationnelles ont été obtenues.

Par la suite nous développerons l'extension de l'analyse spectroscopique des isotopologues $\text{CH}_2\text{OH-}^{13}\text{CHO}$ et $^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ du glycolaldéhyde dans les domaines millimétrique et submillimétrique.

5.3.2 Isotopologues ^{13}C

Enregistrement des spectres moléculaires (à Lille)

Les spectres de chacun des deux isotopomères ont été enregistrés sur le spectromètre millimétrique et submillimétrique du laboratoire basé sur la chaîne de multiplication de fréquences. Les échantillons $\text{CH}_2\text{OH-}^{13}\text{CHO}$ et $^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ ont été

achetés chez la compagnie "Omicron Biochemicals, Inc." en solution aqueuse, avec une pureté de 99 %. Les deux échantillons ont été déshydratés par le Dr. Jean-Claude Guillemain (Université de Rennes). Plus tard, lors de l'analyse des spectres, nous avons trouvé que chacun des deux échantillons contenait un pourcentage de l'autre échantillon avec $^{13}\text{CHO}/^{13}\text{CH}_2 = 0.59$ et $^{13}\text{CH}_2/^{13}\text{CHO} = 0.67$ dans les échantillons $^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ et $\text{CH}_2\text{OH-}^{13}\text{CHO}$ respectivement. Pour chacun des deux échantillons les spectres ont été enregistrés de 150 à 945 GHz par l'usage du spectromètre basé sur la chaîne de multiplication de fréquences. L'enregistrement a été effectué dans cinq gammes de fréquence : 150-215, 225-310, 400-500, 500-630 et 700-945 GHz par une multiplication de 6x2, 6x3, 6x5, 6x6, 6x9 respectivement et où les pas de fréquences respectives sont de : 30, 36, 48, 54 et 76 kHz. Nous avons utilisé la cellule en acier inoxydable et le bolomètre cryogénique. La pression dans la cellule a été optimisée à 20 μbar jusqu'à 630 GHz et à 40 μbar à partir de 700 GHz. La constante de temps est de 35 ms et la sensibilité est inférieure à 10^{-6} cm^{-1} .

La Figure 5.3 et la Figure 5.4 présentent les spectres du $^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ et du $\text{CH}_2\text{OH-}^{13}\text{CHO}$ respectivement, enregistrés dans la gamme totale du spectromètre mm et submm de Lille. Ce sont les spectres de rotation pure de chacune des deux molécules. Chaque raie du spectres représente une transition entre deux états rotationnels de la molécules et qui sont associés à un seul état de vibration. Les transitions les plus intenses correspondent à la transition entre deux niveaux rotationnels du niveau de vibration fondamentale de la molécule. Les transitions rotationnelles associées à des niveaux de vibration plus excités sont moins intenses par un facteur de Boltzmann. Ce dernier est fonction de la température et de la fréquence de vibration de la molécule. Étant une toupie asymétrique prolate, les niveaux rotationnels du glycolaldéhyde sont labellisés par les nombres quantiques $|JK_aK_c\rangle$. Ces spectres sont caractérisés par une structure en branches qui est dûe aux règles de sélection. Le moment dipolaire permanent du glycolaldéhyde est non nul suivant les axes principaux a et b. Les spectres sont constitués ainsi de branches de type a et b. Le moment dipolaire permanent étant plus élevé suivant l'axe b que suivant l'axe a, les transitions type b sont les plus intenses dans les spectres. Finalement, le glycolaldéhyde est une molécule organique dont la masse est 60. Ses spectres de rotation sont denses. Cependant, des milliers de transitions ont été mesurées en associant les nombres quantiques de chaque transition à son énergie. Dans la Figure 5.4 un zoom est également montré dans la région 780-945 GHz et qui dévoile la structure d'une branche Q ($K_a = 32 \leftarrow 31$) à haute fréquence. Toutes les transitions de cette branche dont le nombre quantique J varie entre 47 et 33 ont été associées à l'état fondamental de l'isotopologue ^{13}CHO . Les raies expérimentales sont comparées aux raies théoriques. Les raies calculées et qui sont de couleur violet correspondent à l'état fondamentale. Dans la section montrée une seule transition intense de l'état $\nu_3 = 1$ est apparente, elle a la couleur rouge ($J_{K_a, K_c} = 46_{32,14(15)} \leftarrow 46_{31,15(16)}$).

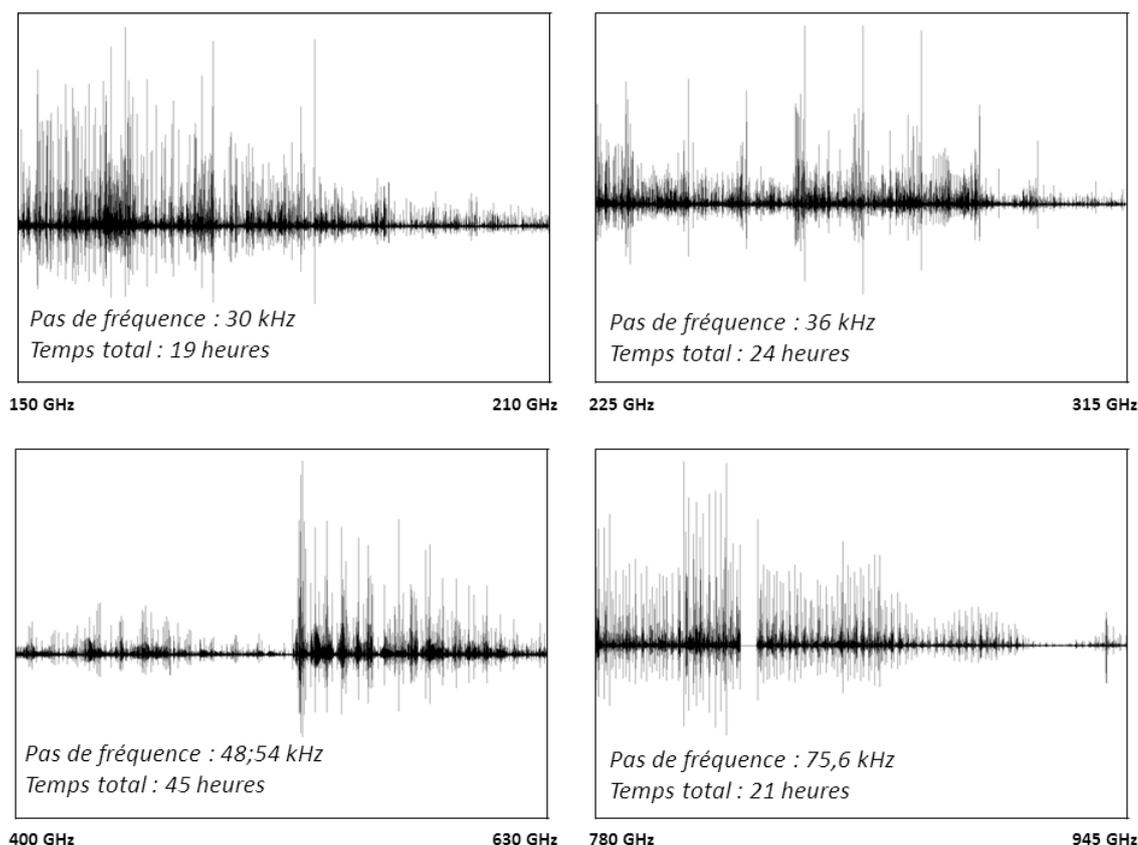


FIGURE 5.3 – L'ensemble des spectres enregistrés pour l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ du glycolaldéhyde.

Analyse spectroscopique

États fondamentaux Dans la première étape de l'analyse de l'état fondamental des isotopomères ^{13}C , les constantes de rotation A, B et C ont été prises de l'article de MØLLENDAL 1973 alors que les constantes quartiques et sextiques de distortion centrifuge ont été fixées aux valeurs de celles de la molécule mère qui ont été déterminées par WIDICUS WEAVER, BUTLER, DROUIN et AL. 2005. Le glycolaldéhyde est une toupie asymétrique prolata pour laquelle le paramètre d'asymétrie κ est de -0.76. Ainsi nous avons adopté le modèle théorique du Hamiltonien de Watson de réduction A et dans la représentation I' . Le glycolaldéhyde possède des moments dipolaires non nuls suivant les axes a et b du système d'axes principaux de la molécule avec μ_a et μ_b de 0.26 et 2.33 D respectivement (MØLLENDAL 1973). Ainsi les transitions qui obéissent la règle de sélection associée avec le moment dipolaire μ_b sont les plus intenses dans les spectres. Nous avons donc commencé par l'attribution des

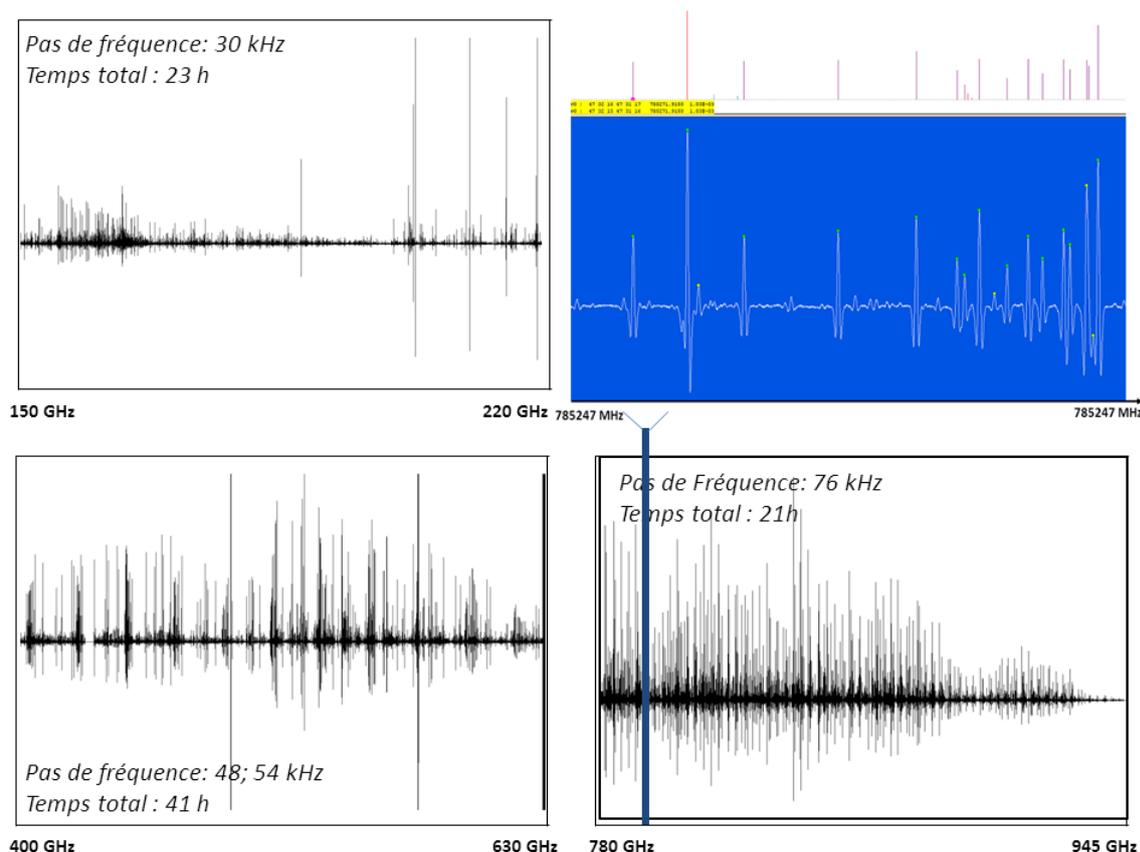


FIGURE 5.4 – L'ensemble des spectres enregistrés pour l'isotopomère $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ du glycolaldéhyde.

transitions les plus intenses qui appartiennent aux branches R et suivent la règle de sélection de type b. Dans la gamme de 150 à 215 GHz ces transitions étaient décalées par rapport à leur position prédite par le programme ASROT (sous-section 4.8.2) à la base du premier jeu de paramètres. Pour $K_a = 0$ et 1 le nombre quantique J varie, dans cette première gamme de fréquence, entre $J_{\text{MIN}}=15$ et $J_{\text{MAX}}=20$ et 21 pour l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$ et $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ respectivement. En suivant, par rapport à l'augmentation du nombre quantique J , la diminution progressive du décalage en fréquence entre les transitions de $K_a = 0$ et 1 ainsi que l'augmentation progressive du décalage entre la fréquence prédite et celle expérimentale nous avons attribué ces premières transitions et ceci pour chacun des deux isotopomères. En effet à 215 GHz, le décalage entre les fréquences observée et calculée était de 5.5 et 43 MHz pour le $^{13}\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$ et $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ respectivement. La procédure d'ajustement de ces premières données par la méthode de moindres carrés non linéaire a permis d'améliorer le premier jeu de constantes de façon à ce qu'il ait le potentiel de mieux pré-

dire les spectres expérimentaux. Nous avons joint nos transitions mesurées dans le domaine millimétrique avec celles micro-ondes mesurées par MØLLENDAL 1973. Cependant, nous avons remarqué que quelques unes de ces dernières avaient de larges résidus et nous les avons extraites de la procédure d'ajustement. Ainsi pour l'isotopomère $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ quatre transitions de MØLLENDAL 1973 ont été extraites de la procédure d'ajustement alors que pour l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$ la constante principale de rotation A n'a pas pu être associée à l'état fondamental de cet isotopomère et nous avons exclu toutes les transitions qui ont été mesurées dans le domaine micro-onde. Grâce aux nouvelles prédictions nous avons poursuivi l'analyse des branches R et nous avons attribué toutes ces transitions de 150 à 215 GHz jusqu'à $J = 62;67$ et $K_a = 22;25$ pour le $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ et le $^{13}\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$ respectivement. Ensuite nous avons mesuré les branches Q de la première gamme de fréquence et ceci pour $J_{MAX};K_{aMAX} = 64;14$ et $65;15$ pour $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ et $^{13}\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$ respectivement. Ainsi nous avons ajouté progressivement les nouvelles transitions mesurées à la procédure d'ajustement pour produire progressivement un nouveau jeu de constantes. Nous avons suivi la même procédure dans l'analyse des gammes de fréquence suivantes et nous avons collecté au final 4218 et 4655 transitions pour le $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ et le $^{13}\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$ respectivement avec $J_{MAX};K_{aMAX} = 93;37$ et ceci pour une fréquence maximale de 945 GHz. Le Hamiltonien de Watson a été développé jusqu'aux termes octiques avec 20 paramètres déterminés pour chacun des deux isotopomères. La déviation standard du résultat final est de 31 et 29 kHz pour le $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ et le $^{13}\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$ respectivement. Ces déviations standards sont comparables aux précisions de mesures du spectromètre millimétrique et submillimétrique de Lille. Le jeu final de paramètres avec l'écart type de chacun sont présentés dans le Tableau 5.4 et Tableau 5.3 pour le $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ et le $^{13}\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$ respectivement.

Les trois premiers états de vibration excités Dans leurs spectres de balayage des sources interstellaires, les astronomes détectent aussi des transitions relatives aux états excités de vibration des molécules. Cette détection est limitée par la sensibilité des télescopes ainsi que par l'abondance des molécules dans l'espace. Néanmoins, une détermination précise au laboratoire des constantes de rotation des premiers états excités servira au calcul de la fonction de partition rotationnelle qui est de grand intérêt pour les astronomes (Tableau 5.2).

Le glycolaldehyde est formé de 8 atomes et possède ainsi 18 modes fondamentaux de vibration. Nous étions principalement intéressés par l'analyse des trois premiers modes de vibration et cela pour les deux conformères. Dans le cas de la molécule mère et à partir d'une étude théorique précédente (SENENT 2004), le mode ν_1 de torsion C-C vibre à 213 cm^{-1} , le mode ν_2 de pliage C-C-O résonne à 294 cm^{-1} et finalement le mode ν_3 de torsion O-H vibre à 426 cm^{-1} . Dans la première étape d'analyse

de chacun des modes ν_1 , ν_2 et ν_3 , les constantes de rotation ont été approximativement calculées à partir des constantes β de rotation de l'état fondamental et ceci par l'usage des constantes de rotation-vibration de la molécule mère (WIDICUS WEAVER, BUTLER, DROUIN et AL. 2005) :

$$\alpha_{\tau}^{\beta} = \beta(\nu_{\tau} = 0) - \beta(\nu_{\tau} = 1) \quad (5.1)$$

où $\beta = A, B$ ou C .

Dans le jeu initial de paramètres de chacun des trois premiers états excités nous avons libéré les constantes de rotations, ainsi calculées. Les constantes quartiques et sextiques de distorsion centrifuge ont été fixées aux valeurs de l'état fondamental de la molécule correspondante. Ainsi, nous avons abouti aux premiers spectres théoriques. Nous avons suivi la même stratégie d'analyse que celle adoptée pour les états fondamentaux. Nous avons pris en compte la diminution d'intensité des transitions relatives aux états excités d'un facteur de Boltzmann de la distribution correspondante. Les spectres de rotation des états excités ont été analysés jusqu'à 630 GHz. La Figure 5.6 montre les intensités relatives d'une même transition de l'état fondamental et des trois premiers états excités de l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$. Le rapport entre l'intensité de l'état fondamental et d'un état excité donné suit la distribution de Boltzmann relative à cet état. L'ensemble final de paramètres des trois premiers états excités de chacun des deux isotopomères est présenté dans le Tableau 5.3 et le Tableau 5.4.

Fonction de partition Nous avons calculé la fonction de partition de rotation et de vibration pour chacun des deux isotopomères. La fonction de partition rotationnelle est donnée par la formulé suivante (GORDY et COOK 1984) :

$$Q(T)_{rot} = \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{h}\right)^3} \quad (5.2)$$

La fonction de partition vibrationnelle est donnée par (GORDY et COOK 1984) :

$$Q(T)_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6} e^{-E_i/2kT} \frac{1}{1 - e^{-E_i/kT}} \quad (5.3)$$

Dans le cas où nous considérons l'état fondamental comme un point de référence ; la fonction de partition vibrationnelle devient :

$$Q(T)_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-E_i/kT}} \quad (5.4)$$

Pour la fonction de partition rotationnelle, les constantes de rotation sont celles des états fondamentaux qui ont été déterminées expérimentalement à la base du travail

actuel. Dans le cas de la fonction de partition vibrationnelle, les énergies de vibration sont celles de la molécule mère et ont été prises de divers études précédentes. En effet, pour les molécules ^{13}C aucune étude précédente concernant les valeurs théoriques ou expérimentales des niveaux d'énergie de vibration n'existe dans la littérature. Certaines énergies de vibration de la molécule mère ont été déterminées expérimentalement ($\nu_5, \nu_6, \nu_8, \nu_{10} - \nu_{18}$). Elles ont été observées dans la région infrarouge par JETZKI, LUCKHAUS et SIGNORELL 2004. Les valeurs des états (ν_4, ν_7, ν_9) proviennent du travail théorique de de CARBONNIERE et POUCHAN 2012. Les valeurs énergétique des trois premiers états de vibration, ν_1, ν_2 et ν_3 , ont été calculé théoriquement par SENENT 2004. Enfin, la fonction de partition rovibrationnelle peut être obtenue en multipliant la fonction de partition de rotation par la fonction de partition de vibration :

$$Q(T)_{tot} = Q(T)_{vib}Q(T)_{rot} \quad (5.5)$$

Dans le tableau suivant nous donnons les fonctions de partition :

	$\text{CH}_2\text{OH } ^{13}\text{CHO}$	$^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$	CH_2OHCHO
Temperature (K)	$Q(T)_{rot}$	$Q(T)_{rot}$	$Q(T)_{vib}$
300	36355.02	36435.08	2.612
200	19789.16	19832.75	1.542
150	12853.44	12881.75	1.245
50	2473.65	2479.10	1.002
10	221.25	221.74	1.000

Tableau 5.1 – Les fonctions de partition rotationnelles pour les deux conformères ^{13}C du glycolaldéhyde à différentes températures. Les fonctions de partitions vibrationnelles ont été calculées sur la bases des énergies de vibration de la molécule mère.

$Q(T)_{rot}$	$^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$			$\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$		
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3
Temperature (K)						
300	14318.98	10484.27	8167.22	14350.69	10507.11	8184.89
200	4883.64	3059.8	2099.16	4894.46	3066.46	2103.7
150	1987.49	1065.56	643.79	1991.89	1067.88	645.19
50	9.09	1.4	0.31	9.11	1.4	0.31
10	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.2 – Les fonctions de partition rotationnelles pour les trois états de vibration excités de chacun des deux conformères ^{13}C du glycolaldéhyde à différentes températures.

Paramètre	g.s.	$\nu_1 = 1$	$\nu_2 = 1$	$\nu_3 = 1$
A/MHz	18142.347585(137)	18158.665788(189)	18271.186559(194)	18220.212215(189)
B/MHz	6486.371688(42)	6443.512178(68)	6439.195622(82)	6407.190316(87)
C/MHz	4924.025217(38)	4920.138890(64)	4893.909288(70)	4889.259376(73)
Δ_J/kHz	6.0421246(160)	6.097184(40)	6.013999(53)	6.184484(49)
Δ_{JK}/kHz	-19.380210(145)	-18.993301(247)	-20.566390(242)	-22.150861(233)
Δ_K/kHz	46.29710(35)	46.87797(51)	50.43534(50)	51.70740(52)
δ_J/kHz	1.7971024(49)	1.7981212(141)	1.8087097(176)	1.8270081(195)
δ_K/kHz	8.739649(166)	7.562799(303)	10.64113(35)	8.83449(43)
Φ_J/Hz	-0.00680317(217)	-0.0067594(82)	-0.0087018(117)	-0.0028859(105)
Φ_{JK}/Hz	0.164691(42)	0.090129(219)	0.225627(234)	0.17676(33)
Φ_{KJ}/Hz	-0.776215(181)	-0.56439(72)	-1.08403(82)	-0.79714(115)
Φ_K/Hz	1.03579(46)	0.92577(70)	1.35118(78)	1.13950(97)
ϕ_J/Hz	-0.00216263(90)	-0.0019296(35)	-0.0034482(50)	-0.0003940(50)
ϕ_{JK}/Hz	-0.021306(70)	0.006333(134)	-0.071921(150)	-0.009972(156)
ϕ_K/Hz	0.27266(44)	-0.39518(217)	0.89508(262)	0.3040(37)
L_{JK}/mHz	-0.004671(34)	[-0.004671]	[-0.004671]	[-0.004671]
L_{KKJ}/mHz	0.022005(72)	[0.022005]	[0.022005]	[0.022005]
L_K/mHz	-0.027932(191)	[-0.027932]	[-0.027932]	[-0.027932]
l_{JK}/mHz	-0.0005147(75)	[-0.0005147]	[-0.0005147]	[-0.0005147]
l_{KJ}/mHz	0.002144(85)	[0.002144]	[0.002144]	[0.002144]
J_{MAX}, K_{aMAX}	93, 37	62, 25	63, 25	64, 25
$\text{Freq}_{MAX}/\text{GHz}$	945	630	630	630
Nb raies	4655	2204	1884	1779
RMS/kHz	29	22	23	23

Tableau 5.3 – Les paramètres qui ont été déterminés pour l'état fondamental et les trois premiers états excités de l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ obtenus par une procédure d'ajustement avec le programme ASFIT (sous-section 4.8.1). Les écarts types sur les paramètres sont indiqués entre parenthèses. 20 et 15 paramètres ont été libérés pour l'état fondamental et les trois premiers états excités respectivement.

Paramètre	g.s.	$\nu_1 = 1$	$\nu_2 = 1$	$\nu_3 = 1$
A /MHz	18259.420856(138)	18276.114890(202)	18389.804481(207)	18339.529892(210)
B /MHz	6472.436365(46)	6429.762469(73)	6424.945607(103)	6392.817976(96)
C /MHz	4924.607952(39)	4920.695284(68)	4894.384811(77)	4889.456137(79)
Δ_J /kHz	6.0549035(175)	6.109038(42)	6.025532(66)	6.195241(59)
Δ_{JK} /kHz	-20.074050(144)	-19.706090(265)	-21.22054(32)	-22.859886(298)
Δ_K /kHz	47.14390(34)	47.73743(55)	51.24159(52)	52.62572(56)
δ_J /kHz	1.7923852(60)	1.7928296(138)	1.8035355(281)	1.8204557(221)
δ_K /kHz	8.594098(171)	7.414565(295)	10.48764(49)	8.68613(42)
Φ_J /Hz	-0.00672850(261)	-0.006.6487(82)	-0.0085328(189)	-0.0028636(150)
Φ_{JK} /Hz	0.165951(41)	0.093486(187)	0.22492(32)	0.176211(259)
Φ_{KJ} /Hz	-0.792121(172)	-0.58880(63)	-1.09705(102)	-0.80421(89)
Φ_K /Hz	1.06114(42)	0.95730(69)	1.37584(90)	1.16269(86)
ϕ_J /Hz	-0.00209800(116)	-0.0018600(35)	-0.0033456(93)	-0.0003544(68)
ϕ_{JK} /Hz	-0.020704(70)	0.007253(110)	-0.070693(256)	-0.011349(209)
ϕ_K /Hz	0.26838(50)	-0.39595(192)	0.8892(32)	0.28761(286)
L_{JK} /mHz	-0.0046785(260)	[-0.0046785]	[-0.0046785]	[-0.0046785]
L_{KKJ} /mHz	0.022324(74)	[0.022324]	[0.022324]	[0.022324]
L_K /mHz	-0.028327(177)	[-0.028327]	[-0.028327]	[-0.028327]
l_{JK} /mHz	-0.0005629(72)	[-0.0005629]	[-0.0005629]	[-0.0005629]
l_{KJ} /mHz	0.001660(101)	[0.001660]	[0.001660]	[0.001660]
J_{MAX}, K_{aMAX}	93, 37	62, 25	63, 25	64, 25
$Freq_{MAX}$ /GHz	945	630	630	630
Nb raies	4218	1982	1629	1571
RMS /kHz	31	27	25	26

Tableau 5.4 – Les paramètres qui ont été déterminés pour l'état fondamental et les trois premiers états excités de l'isotopomère $\text{CH}_2\text{OH-}^{13}\text{CHO}$ obtenus par une procédure d'ajustement avec le programme ASFIT (sous-section 4.8.1). Les écarts types sur les paramètres sont indiqués entre parenthèses. 20 et 15 paramètres ont été déterminés pour l'état fondamental et les trois premiers états excités respectivement.

Ce travail a abouti à une récente publication dans la revue scientifique '**Astronomy and Astrophysics**'. La liste de raies mesurées au laboratoire est publiée dans la base de données CDS '*Centre de Données astronomiques de Strasbourg*' (Appendice A).

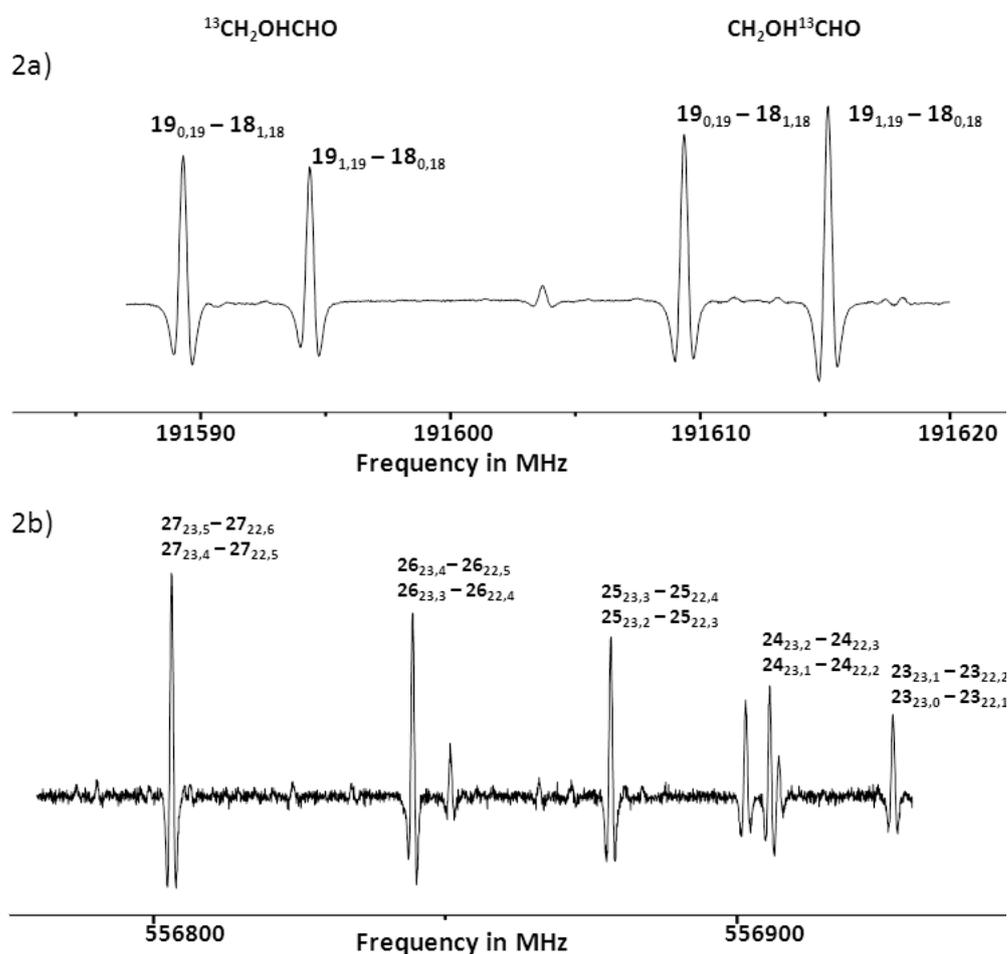


FIGURE 5.5 – Dans la partie 2a) de la figure nous montrons d'intenses doublets appartenant aux branches R pour $K_a=0,1$. Ces raies ont été observées dans la gamme à 191 GHz des spectres de l'isotopomère $\text{CH}_2\text{OH}-^{13}\text{CHO}$ et montre la coexistence des deux espèces ^{13}C du glycolaldehyde. La partie 2b) montre des raies moins intenses appartenant à une Branche Q de l'isotopomère $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ pour $K_a=22$ à 557 GHz. Toutes ces raies ont été attribuées à l'état fondamental de cet isotopomère et sont labellées par $(J_{K_a K_c})'' \leftarrow (J_{K_a K_c})'$.

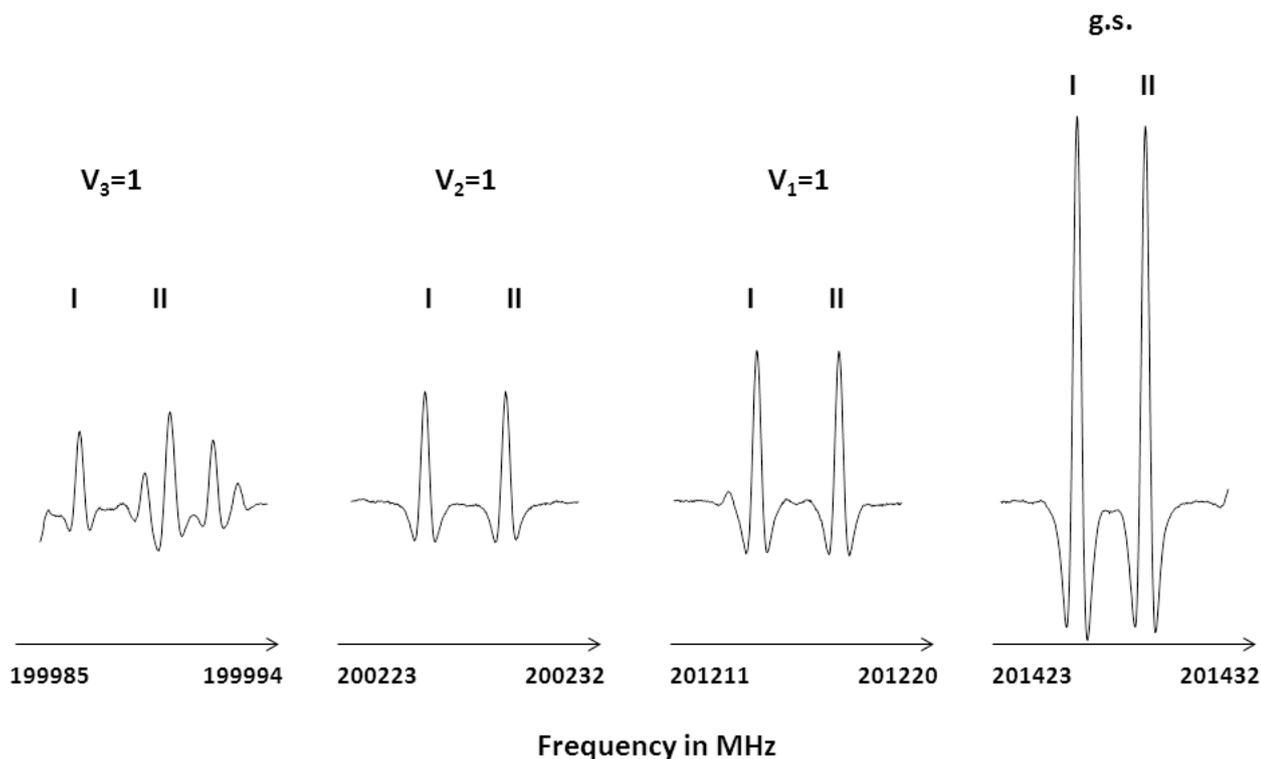


FIGURE 5.6 – Visualisation des intensités relatives de raies de rotation pure de l'état fondamental et des trois premiers états excités de deux transitions de l'isotopomère $^{13}\text{C}_2\text{OHCHO}$: (I) $J_{K_a K_c} = 20_{0,20} - 19_{1,19}$ et (II) $J_{K_a K_c} = 20_{1,20} - 19_{0,19}$ observées à 200 GHz et à température ambiante.

Chapitre **6**

ISOCYANURE D'ALLYLE

6.1 Introduction

L'isocyanure d'allyle est de formule brut C_4H_5N . Ses deux conformères les plus stables, sont le conformère Cis et le conformère Gauche, avec le conformère Cis comme étant plus stable que le conformère Gauche. L'astrochimie des molécules organiques d'isocyanures est très intéressante et quelques unes ont été détectées dans le milieu interstellaire. Cependant les astrophysiciens manquent de données spectroscopiques relatives à ce groupe de molécules. En conséquence nous nous sommes intéressés à l'analyse spectroscopique des deux conformères Cis et Gauche de l'isocyanure d'allyle. Les spectres de ces deux conformères ont été enregistrés dans le domaine micro-onde de 4 à 18 GHz et dans les domaines millimétriques et sub millimétriques de 150 à 905 GHz. Nous avons analysé l'état fondamental du conformère Cis et du conformère Gauche. La molécule contient un atome ^{14}N qui est responsable de la présence d'une structure hyperfine due au couplage nucléaire. L'analyse a débuté dans le domaine micro-onde où cette structure hyperfine a pu être résolue. Cette analyse a été aidée par des calculs ab initio. Ensuite par l'usage des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge résultantes, nous avons étendu l'analyse dans les domaines millimétrique et sub millimétrique. Nous avons ainsi collecté plus de 11000 transitions suite à l'analyse de l'état fondamental des deux conformères Cis et Gauche. Étant sensé être une molécule relativement simple à analyser, l'analyse des deux premiers modes de torsion du conformère Cis a dévoilé de fortes perturbations. Des signes de perturbation ont été aussi mis en évidence dans l'analyse de l'état fondamental du conformère Gauche. Nous reportons dans ce chapitre l'étude spectroscopique de l'état fondamental des deux conformères Cis et Gauche de l'isocyanure d'allyle et des interactions de rotation-vibration entre les deux premiers modes de torsion du conformère Cis. Cette molécule n'a pas été détectée dans le milieu interstellaire mais la limite supérieur de sa densité en colonne a été calculée dans la source interstellaire Orion KL.

6.2 Intérêt astrophysique

La détection de nouvelles molécules organiques dans le milieu interstellaire est d'un grand intérêt pour les astronomes afin de mieux comprendre la composition et la chimie dans ce milieu. Cependant, le nombre limité de molécules qui ont déjà été dépistées dans les divers sources du milieu interstellaire accentue la nécessité d'étudier non seulement la détection des molécules mais aussi leur non détection. Les isocyanures sont les isomères du correspondant cyanure et diffèrent les uns des autres par le groupe d'atomes connecté à l'azote. La première détection d'une molécule organique d'isocyanure dans le milieu interstellaire a concerné l'isocyanure de méthyle CH_3NC et a été rapporté il y a 28 années par LARSON, DAVIS, BLACK et FINK 1985. Seuls les dérivés de l'éthylène $H(C\equiv C-NH)$ ont été détectés dans l'espace (KA-

WAGUCHI, OHISHI, ISHIKAWA et KAIFU 1992). Les isocyanures sont thermiquement moins stables que les isomères de nitrile correspondants. Le principe d'énergie minimale LATTELAIS, PAUZAT, ELLINGER et CECCARELLI 2009 implique ainsi qu'ils sont les moins abondants dans le milieu interstellaire tant que d'autres mécanismes de formation n'ont pas encore été découverts.

6.3 Génération de spectres

L'isocyanure d'allyle a été synthétisé à l'échelle du gramme par le Dr J.-C. Guillemin et cette synthèse peut avoir été détaillée dans CHROSTOWSKA, MATRANE, MAKI, KHAYAR, USHIKI, GRACIAA, BELACHEMI et GUILLEMIN 2012.

Les spectres micro-onde de 4 à 18 GHz ont été enregistrés par le Pr. Alberto Lesarri et son groupe avec le spectromètre à transformée de Fourier (FTMW) de nos collaborateurs en Espagne (COCINERO, LESARRI, ÉCIJA, GRABOW, FERNÁNDEZ et CASTAÑO 2010). Brièvement, l'échantillon a été vaporisé par chauffage, puis envoyé dans un jet pulsé et quasi-détendu adiabatiquement par le moyen d'un gaz porteur (Ne, 1-3 bars). Ainsi un fort refroidissement rovibrationnel ($T_{rot} < 5$ K, état fondamental) et une résolution sub-Doppler sont atteintes. Les molécules dans le jet sont polarisées par l'intermédiaire de courtes impulsions (μ s) micro-onde et de faible puissance (<150 mW). L'enregistrement de l'émission micro-onde transitoire est dans le domaine temporel. Le spectre dans le domaine fréquentiel est obtenu après une transformation de Fourier. L'usage d'une cavité Fabry-Pérot, comme résonateur micro-onde pour interagir avec le jet, induit une largeur de bande du spectromètre de 1 MHz environ. Un accord en fréquence de la cavité est ainsi nécessaire pour assurer un large balayage en fréquence. Le jet supersonique est injecté coaxialement à l'axe du résonateur, de sorte que les transitions de rotation apparaissent finalement comme un doublet Doppler. La précision de mesure est inférieure à 3 kHz. Pour une description complète du spectromètre à transformé de Fourier, le lecteur peut se référer à COCINERO, LESARRI, ÉCIJA, GRABOW, FERNÁNDEZ et CASTAÑO 2010.

Les spectres millimétrique et submillimétrique de 150 à 904 GHz ont été enregistrés sur le spectromètre mm et sub mm au laboratoire PhLAM à Lille qui est détaillé dans le chapitre 3. L'enregistrement a été effectué à température ambiante ($T=294$ K) et dans cinq gammes différentes de fréquence : 150 à 204, 225 à 315, 400 à 500, 500 à 600 et 780 à 905 GHz avec des pas de fréquence respectifs de 30, 36, 48, 54 et 76 kHz. La constante de temps est de 35 ms pour toutes les gammes. Dans la cellule d'acier inoxydable de 2.2 m de longueur et de 6 cm de diamètre l'échantillon injecté en phase gazeuse possède une pression de 20 à 30 μ bar. Pour des fréquences inférieures à 315 GHz des diodes Schottky ont été utilisées comme détecteur, à plus haute fréquence à partir de 400 GHz un bolomètre cryogénique refroidi à la température de l'hélium liquide de 4 K a été utilisé. Pour une raie isolée, la précision de mesure est de 30 kHz

jusqu'à 630 GHz et de 50 kHz à plus haute fréquence. La résolution est de l'ordre de 1 MHz à 900 GHz. Le profil de raie est ajusté principalement à celui Doppler et collisionnel. Dans le cas d'un ajustement par le profil Voigt, l'élargissement de Lorentz est considéré comme égal à l'élargissement Doppler. Dans la Figure 6.1 les gammes de fréquences enregistrées à Lille sont visualisées.

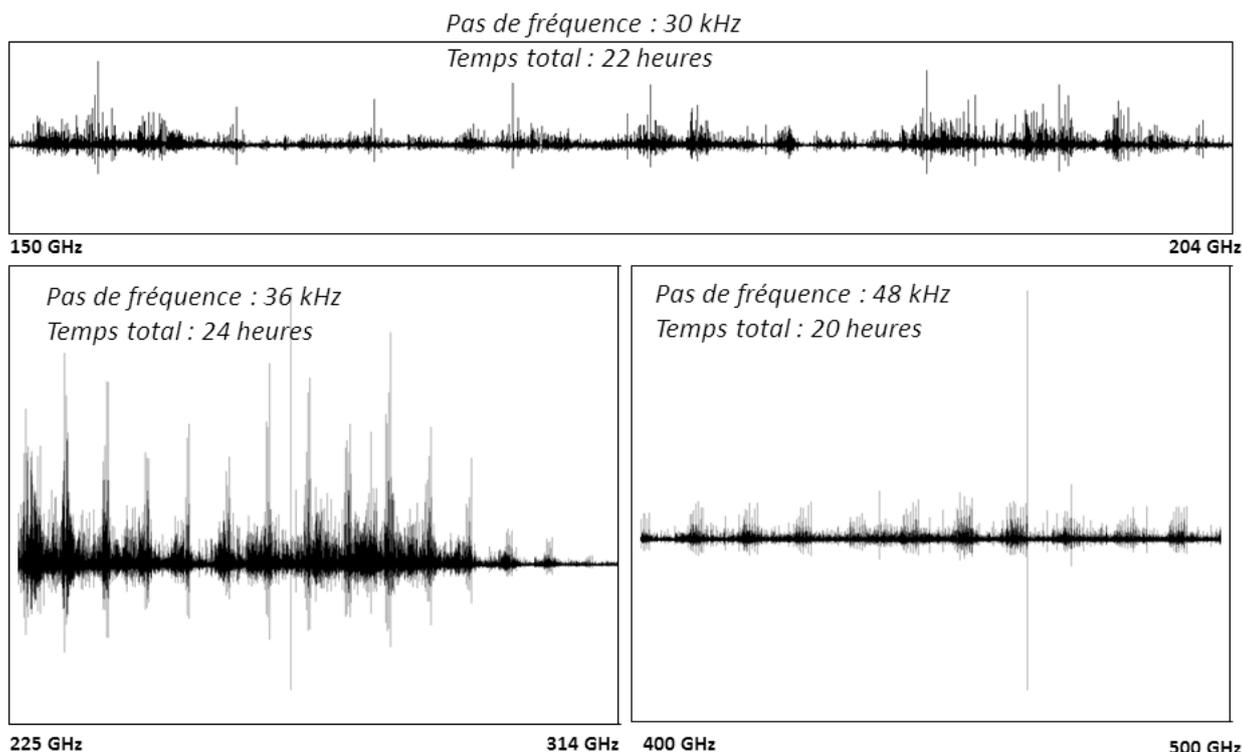


FIGURE 6.1 – Une sélection de trois différentes gammes de fréquences de l'isocyanure d'allyle enregistrées à l'aide du spectromètre à multiplication de fréquences, avec les modules $\times 2$, $\times 3$ et de $\times 5$.

6.4 Analyse de l'état fondamental des deux conformères *Cis* et *Gauche*

La surface d'énergie potentielle de l'isocyanure d'allyle est déterminée par une simple torsion autour de la liaison $\text{sp}^3 \text{C} - \text{C}$ qui se présente unique dans la molécule. La torsion suivant l'angle diédral $\tau(\text{N}_2 - \text{C}_3 - \text{C}_4 - \text{C}_5)$ conduit à trois conformères stables : le conformère *Cis* avec un angle diédral $\tau(\text{N}_2 - \text{C}_3 - \text{C}_4 - \text{C}_5 = 0 \text{ deg})$ et deux conformères *Trans* ou *Gauche* pour $\tau(\text{N}_2 - \text{C}_3 - \text{C}_4 - \text{C}_5 = \pm 120 \text{ deg})$

et qui sont équivalents. La courbe d'énergie potentielle obtenue par un calcul ab initio de 15deg de pas suivant la méthode théorique MP2 implique que la barrière de potentiel séparant les deux conformères *Cis* et *Gauche* est de 2 KJ.mol⁻¹ d'énergie molaire. Cette barrière est ainsi suffisamment haute pour empêcher la conversion du conformère *Gauche* à celui *Cis*. En revanche des transitions dues aux deux conformères ont été observées dans nos spectres. Dans la courbe de potentielle de la Figure 6.2 sont présentés les différents conformères de l'isocyanure d'allyle

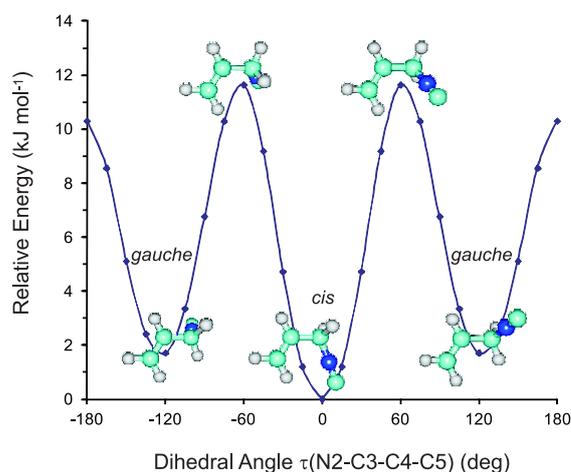


FIGURE 6.2 – Courbe de potentiel de l'isocyanure d'allyle de 15 deg calculée avec une méthode ab initio MP2. L'axe des abscisses représente, en deg, la variation de l'angle diédral N2C3C4C5.

6.4.1 Conformère *Cis*

La structure hyperfine nucléaire due au noyau ¹⁴N de spin nucléaire égal à 1 de l'état fondamental du conformère *Cis* a été observée uniquement dans le domaine centimétrique. L'analyse de cette structure avec le programme SPFIT a abouti à la détermination des constantes rotationnelles et de deux constantes quartiques de distorsion centrifuge ainsi qu'aux paramètres diagonaux du tenseur de couplage du quadrupole nucléaire. La procédure d'ajustement a été effectuée par le Pr. Alerto Lesarri et son groupe. Les raies intenses appartenant aux branches R et suivant les règles de sélection de type "a" associées aux nombres quantiques K_a et K_c ont été visées en premier. L'attribution supplémentaire des transitions appartenant aux branches R et Q et obéissant aux règles de sélection associées aux nombres quantiques K_a et K_c de type "b" ont confirmé l'analyse.

L'analyse a été ensuite étendue vers les domaines millimétrique et sub millimétrique. Le conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle est une toupie asymétrique prolate

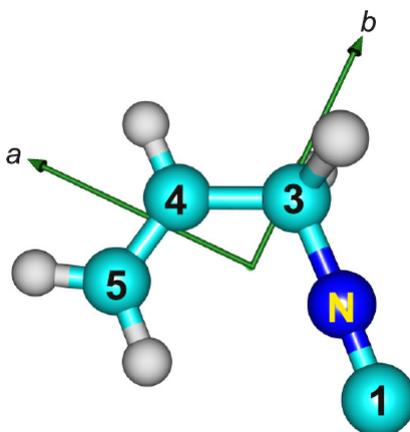


FIGURE 6.3 – La structure du conformère *Cis* le plus stable de l'isocyanure d'allyle. Sur la figure, les atomes sont numéroté de 1 à 10.

de κ égal à 0,7661 et dont le moment dipolaire permanent est non nul suivant les axes principaux a et b de la molécule avec $\mu_a = 2.82\text{D}$ et $\mu_b = 1.96\text{D}$ (MP2/aug-cc-pVDZ). La structure hyperfine de couplage nucléaire, due à l'isotope ^{14}N de spin égal à 1, n'a pas été observée à des fréquences supérieures à 150 GHz où l'écart entre les composantes intenses des raies non résolues est de moins que 5 kHz pour des valeur de $J \geq 25$. Le modèle théorique ainsi choisi est le Hamiltonien de Watson de réduction A dans la représentation I' du système d'axes principaux de la molécule. Le jeu initial de paramètres a été ainsi formé par les constantes expérimentales de rotation et les valeurs théoriques des constantes quartiques de distorsion centrifuge obtenues par calcul *ab initio*. Nous avons traité les spectres enregistrés à Lille par gammes de fréquence. Dans la première gamme de 150 à 204 GHz, les transitions les plus intenses appartiennent aux branches R et sont de type a. Cependant pour $K_a = 0,1$ les transitions type "a" et "b" formaient des quadruplets non résolus et se sont avérées être décalés par rapport aux prévisions produites par le jeu initial de paramètres. Pour $J=25$ le décalage était de 21,3 MHz à 154112,7 GHz jusqu'à 27,3 MHz pour $J=33$ à 202434,6 GHz. La procédure d'ajustement avec le programme ASFIT (sous-section 4.8.1) de ces 9 quadruplets initialement attribués a permis de transformer le premier jeu de paramètres en un nouvel ensemble qui décrit mieux la structure de la molécule et par l'intermédiaire de qui les spectres prédits avec le programme ASROT (sous-section 4.8.2) reproduisent mieux les spectres expérimentaux. La deuxième étape était d'augmenter en nombre quantique K_a et nous avons attribué toutes les transitions des branche R pour $J_{Max} = 36$ $K_{aMax} = 27$. Travaillant toujours dans la première gamme de fréquence nous avons ensuite attribué les branches Q jusqu'à $J = 36$ et $K_a = 27$. Après chaque étape de l'analyse, le jeu de constante a été amélioré. La même procédure a été adaptée dans la poursuite de l'analyse des gammes de fréquence suivantes. Le

dernier ensemble de données comprend ainsi 7167 raies avec J_{Max} et K_{aMax} de 99 et 39 respectivement et jusqu'à 905 GHz. 20 paramètres ont été libérés et le Hamiltonien de Watson a été développé jusqu'aux termes octiques. La déviation standard de la procédure d'ajustement final des données est de 32,5 kHz. Elle est égale à l'erreur expérimentale ce qui implique une bonne représentation de la molécule avec l'ensemble des 20 paramètres du Hamiltonien de Watson. Le Tableau 6.1 regroupe les paramètres ainsi que la déviation standard sur ces paramètres qui est indiquée entre parenthèses. Dans ce tableau sont résumés les valeurs maximales des nombres quantiques, la fréquence maximale et la déviation standard de la procédure d'ajustement. Il est à noter que le résultat final du Tableau 6.1 résulte d'un ajustement global des données micron-ondes, millimétriques et submillimétriques. Ainsi, les 7167 transitions mesurées contiennent 9 transitions micro-onde.

6.4.2 Conformère gauche

Pour l'analyse de l'état fondamental du conformère *Gauche* nous avons suivi une stratégie similaire à celle adoptée dans l'analyse de l'état fondamental du conformère *Cis*. Ainsi, l'analyse a débuté dans la région micro-onde où la structure hyperfine due à la présence d'un atome d'azote N a été résolue. Cette structure cependant n'a pas pu être résolue dans les spectres millimétriques et submillimétriques de Lille où la résolution est de quelques centaines de kHz. Suite à l'analyse du couplage quadrupolaire nucléaire effectué par nos collaborateurs, le Pr. Alberto Lersarri et son groupe, les constantes de rotation, les constantes quartiques de distorsion centrifuge et les constantes d'interaction du quadrupole nucléaire ont été déterminées. Dans la première étape de l'extension de l'analyse vers les régions millimétriques et submillimétriques, le premier jeu de constantes était formé par les constantes de rotations expérimentales et les valeurs théoriques des constantes quartiques de distorsion centrifuge obtenues par calcul *ab initio* avec la méthode MP2. Dans le processus d'attribution, nous avons collecté les transitions par gammes de fréquences en suivant la structure en branches des spectres. Dans la gamme de 150 à 204 GHz, nous avons visé en premier les branches R puis les branches Q. Le conformère *Gauche* est une toupie asymétrique prolata dont le paramètre d'asymétrie vaut $\kappa = -0,985$ et est ainsi très proche de la limite d'une toupie symétrique prolata où $\kappa = -1$. Pour un tel cas particulier, le choix de la réduction du Hamiltonien et de la représentation de système d'axes principaux de la molécule n'est pas si évident. Aussi la molécule est légèrement non planaire ce qui se traduit par la présence des composantes du moment dipolaire permanent faible suivant l'axe c de la molécule. Les valeurs théoriques des composantes du moment dipolaire permanent calculé au niveau MP2/aug-cc-pVDZ suivant les axes a, b et c sont respectivement : $\mu_a = 3.16D$ et $\mu_b = 1.64D$ et $\mu_c = 0.4D$. Dans les premières étapes de l'analyse, nous avons adapté le Hamiltonien de Watson en réduction A et dans la représentation I' du système d'axes principaux de la molé-

Paramètre	Valeur expérimentale	Calcul en champ de force harmonique (MP2/6-311++G(d,p) ^a)
A/MHz	11464.93735(12)	11413.16
B/MHz	4012.913285(37)	4067.67
C/MHz	3025.944146(31)	3055.28
Δ_J/kHz	3.611727(11)	3.56
Δ_{JK}/kHz	-22.927602(83)	-22.1
Δ_K/kHz	64.14252(31)	58.63
δ_J/kHz	1.2576313(44)	1.24
δ_K/kHz	5.12962(14)	4.55
Φ_J/Hz	0.0097894(13)	
Φ_{JK}/Hz	-0.025955(30)	
Φ_{KJ}/Hz	-0.37172(14)	
Φ_K/Hz	1.33601(32)	
ϕ_J/Hz	0.00479870(59)	
ϕ_{JK}/Hz	-0.008721(51)	
ϕ_K/Hz	0.57674(31)	
L_{JK}/mHz	0.001843(12)	
L_{KKJ}/mHz	-0.002385(54)	
L_K/mHz	-0.02021(11)	
l_{JK}/mHz	0.0003540(42)	
l_{KJ}/mHz	0.009311(28)	
J_{MAX}, K_{aMAX}	99, 39	
$\text{Freq}_{MAX}/\text{GHz}$	905	
Nb raies	7167	
Fit RMS /kHz	32.5	

Tableau 6.1 – L'ensemble des 20 paramètres déterminés pour l'état fondamental du conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle par le développement du Hamiltonien de Watson aux termes octiques. Dans le tableau sont cités : la fréquence maximale de mesure, le nombre de transitions mesurées, la limite supérieure des nombres quantiques et l'écart type de l'ajustement et des paramètres.

^a. Par Alberto Lessari et son groupe en Espagne.

cule. Contrairement au conformère *Cis* les transitions dont le nombre quantique $K_a = 0,1$ qui appartiennent aux branches R et obéissent aux règles de sélection associées aux nombres quantiques K_a et K_c de type a et b sont résolues. Ainsi les premières raies attribuées sont celles des branches R type a pour $K_a=0$. Ces transitions étaient décalées en fréquence par rapport à celles prédites par le premier jeu de paramètres. Pour $J=25$ ce décalage est de 11.72 MHz à 150 GHz et pour $J=38$ il est de 27.93 MHz à 204 GHz. En se référant à la Figure 6.9, la différence d'énergie entre les états fondamentaux du conformère *Cis* et *Gauche* est de 140 cm^{-1} ce qui implique que l'intensité des raies de l'état fondamental du conformère *Gauche* vaut la moitié de celle de l'état fondamental du conformère *Cis* à température ambiante. Un ajustement de données des 14 premières transitions par le programme ASFIT (sous-section 4.8.1) a permis d'obtenir un nouveau jeu de paramètre par l'intermédiaire duquel de nouvelles prédictions plus fiables ont été générées par le programme ASROT (sous-section 4.8.2). Nous avons collecté ainsi toute les transitions des branches R jusqu'à $J=37$ et $K_a=23$. Ensuite nous avons attribué les transitions des branches Q jusqu'à $J=53$ et $K_a=6$. Dans chaque étape de l'analyse un ajustement des données a été effectué. Finalement 2972 transitions ont été attribuées jusqu'à $J=100$ et $K_a=28$. Le résultat final de la procédure de moindres carrés par le choix de la réduction type A et de la représentation I' du système d'axes principaux de la molécules est présenté dans le Tableau 6.2. Au final, 20 paramètres ont été déterminés et le Hamiltonien de Watson a été développé jusqu'au termes octiques. En effet, l'ensemble des paramètres dans le Tableau 6.2 résulte d'un ajustement global des données dans le domaine micro-onde millimétrique et submillimétrique. Ainsi neuf transitions micro-onde à l'erreur expérimentale de 5 kHz ont été ajoutées à l'ajustement. Ces données très précises améliorent l'ajustement et leur inclusion peut détecter des mauvaises identifications possibles. Leur addition, cependant, a apporté de minimes changements au résultat issu des données millimétriques et submillimétriques et n'a pas signalé la présence de mauvaises raies. Ces changements ont principalement considéré les écarts types des paramètres. Une inspection attentive du Tableau 6.2 permet de conclure que l'ordre de grandeur de la constante quartique Δ_K de distorsion centrifuge est relativement grand. Ceci aurait pu être un signe de perturbations probablement avec le premier mode excité qui vibre à une fréquence de 76 cm^{-1} par rapport à l'état fondamental. Cette interaction possible, n'étant pas prise en considération dans le modèle théorique choisi, aurait induit le fait que son effet soit probablement dissipé dans la valeur de Δ_K . Une comparaison des constantes expérimentales avec les constantes théoriques obtenues par calcul ab initio en champ de force harmonique (MP2/aug-cc-pVTZ) induit toute fois un bon accord et particulièrement dans le cas de la constante quartique Δ_K dont l'ordre de grandeur nous aurait paru suspicieux. Une fois ce résultat final acquis, nous avons essayé d'aboutir à un ajustement avec le modèle du Hamiltonien Watson de réduction S et dans la représentation I' du sys-

tème d'axes principaux et qui soit de même qualité ou de meilleur qualité. Le Tableau 6.3 résume les divers ajustements en réduction S que nous avons effectués. De ce tableau nous pouvons conclure qu'un ajustement par la réduction S ne peut être meilleur que celui par la réduction A que suite à la libération de trois constantes déciques supplémentaires. Ceci améliore l'ajustement en diminuant l'écart type mais possède le désavantage de créer de fortes corrélations entre les paramètres et surtout des corrélations entre les paramètres déciques. De telles corrélations induisent que certains paramètres ne peuvent être estimés avec précision et qu'ils sont très sensibles à de faibles perturbations dans les données. Elles augmentent les variances sur les paramètres estimés et sont responsables d'erreurs d'arrondissement importantes. Pour toutes ces raisons nous avons choisi l'ajustement en réduction A dont le résultat est résumé dans le Tableau 6.2.

6.5 Analyse de l'interaction de Coriolis entre $\nu_1=1$ et $\nu_2=1$ du conformère *Cis*

Le spectre à température ambiante de l'isocyanure d'allyle est dense et présente des raies très intenses. Non seulement les transitions des états fondamentaux des deux conformères sont visibles dans nos spectres, mais aussi des transitions correspondant aux premiers modes excités. Dans le cas du conformère *Cis*, un calcul anharmonique des fréquences des cinq premiers modes de vibration fondamentaux au niveau B3LYP/6-311++G(3df,2pd) donne : $\nu_1=1$ à 152 cm^{-1} , $\nu_2=1$ à 154 cm^{-1} , $\nu_3=1$ à 273 cm^{-1} , $\nu_4=1$ à 342 cm^{-1} et $\nu_5=1$ à 492 cm^{-1} (BECKE 2009).

Une tentative d'analyse du spectre de rotation du premier mode excité du conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle a révélé de fortes perturbations. Nous avons suivi la même procédure que celle adoptée dans l'analyse des états fondamentaux. Ainsi nous avons commencé l'attribution dans la gamme de 150 à 204 GHz. Dans cette gamme et comme dans le cas de l'état fondamental, le nombre quantique J des transitions appartenant aux branches R pour $K_a = 0,1$ et qui obéissent aux règles de sélection type a et b, est compris entre 25 et 33. Suivant le modèle du rotateur semi-rigide, les quadruplets $J + 1_{K_a=0, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=0, K_c=J}$, $J + 1_{K_a=0, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=1, K_c=J}$, $J + 1_{K_a=1, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=0, K_c=J}$ et $J + 1_{K_a=1, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=1, K_c=J}$ doivent être mélangées comme c'était le cas pour l'état fondamental. Ainsi nous avons collecté, en tenant compte du facteur de distribution de Boltzmann, ces transitions pour le premier mode excité. L'étape suivante était d'augmenter en nombre quantique K_a et nous avons cherché les quadruplets de la branche R pour $K_a = 1,2$. Nous avons rencontré des difficultés à attribuer cette série de raies et surtout à la joindre avec la série $K_a = 0,1$ dans un ajustement commun de données avec le modèle théorique de Watson. Pour prendre en compte les interactions présentes, il fallait analyser ensemble les

Paramètre	Valeur expérimentale	Calcul en champ de force harmonique (MP2/6-311++G(d,p) ^a)
A/MHz	20315.57813(54)	19504.13
B/MHz	2769.99659(17)	2808.14
C/MHz	2636.65895(17)	2673.06
Δ_J/kHz	1.857409(36)	1.88
Δ_{JK}/kHz	-80.58668(38)	-73.00
Δ_K/kHz	1278.9313(41)	1036.44
δ_J/kHz	0.166091(36)	0.13
δ_K/kHz	-22.915(12)	-18.34
Φ_J/Hz	0.0100992(57)	
Φ_{JK}/Hz	-0.31627(16)	
Φ_{KJ}/Hz	-5.79860(99)	
Φ_K/Hz	172.014(14)	
ϕ_J/Hz	0.0034682(54)	
ϕ_{JK}/Hz	-0.5648(17)	
ϕ_K/Hz	-0.420(17)	
L_J/mHz	-0.00007383(24)	
L_{JK}/mHz	0.0007180(92)	
L_{KJ}/mHz	0.1050(11)	
L_K/mHz	-21.165(15)	
l_J/mHz	-0.00003923(27)	
J_{MAX}, K_{aMAX}	100, 28	
$\text{Freq}_{MAX}/\text{GHz}$	880	
Nb lines	2972	
Fit RMS /kHz	40.7	

Tableau 6.2 – Ensemble des 20 paramètres déterminés pour l'état fondamental du conformère *Gauche* de l'isocyanure d'allyle par le développement du Hamiltonien de Watson jusqu'aux termes octiques. Dans le tableau sont cités : la fréquence maximale de mesure, le nombre de transitions mesurées, la limite supérieure des nombres quantiques et l'écart type de l'ajustement et des paramètres.

^a. Par Alberto Lessari et son groupe en Espagne.

Paramètres	Aucune cst déciq	Une seule cst déciq			Trois cst déciques
<i>A</i>	20315.57964(63)	20315.57708(53)	20315.58220(56)	20315.58403(84)	20315.58597(61)
<i>B</i>	2770.04427(19)	2770.04258(17)	2770.04398(16)	2770.04447(19)	2770.04277(14)
<i>C</i>	2636.61225(18)	2636.61195(15)	2636.61261(16)	2636.61210(18)	2636.61209(13)
<i>D_J</i>	1.901053(35)	1.900428(37)	1.901029(30)	1.901065(34)	1.900482(30)
<i>D_{JK}</i>	-80.84583(48)	-80.85318(49)	-80.83605(60)	-80.84631(48)	-80.84447(55)
<i>D_K</i>	1279.1585(50)	1279.1645(42)	1279.1434(44)	1279.239(11)	1279.2685(82)
<i>d₁</i>	-0.167166(41)	-0.166893(36)	-0.167069(36)	-0.167200(41)	-0.166882(29)
<i>d₂</i>	0.021475(16)	0.021503(13)	0.021501(14)	0.021469(15)	0.021514(11)
<i>H_J</i>	0.0116214(54)	0.0114869(67)	0.0115985(48)	0.0116232(53)	0.0114817(55)
<i>H_{JK}</i>	-0.38473(12)	-0.38981(21)	-0.38030(22)	-0.38475(12)	-0.38541(25)
<i>H_{KJ}</i>	-5.5941(14)	-5.5916(12)	-5.5731(15)	-5.5960(14)	-5.5759(12)
<i>H_K</i>	171.924(17)	171.925(14)	171.834(15)	172.433(69)	172.585(48)
<i>h₁</i>	0.0035783(64)	0.0035150(59)	0.0035561(57)	0.0035827(64)	0.0035075(48)
<i>h₂</i>	-0.0006494(23)	-0.0006547(19)	-0.0006525(20)	-0.0006486(23)	-0.0006558(16)
<i>L_J</i>	-0.00009126(29)	-0.00008252(40)	-0.00008855(28)	-0.00009138(29)	-0.00008110(33)
<i>L_{JJK}</i>	0.0033161(76)	0.004404(40)	0.002866(20)	0.0033207(75)	0.003907(39)
<i>L_{JK}</i>	-0.01113(21)	-0.01119(18)	-0.02319(56)	-0.01124(21)	-0.02209(44)
<i>L_{KKJ}</i>	0.1169(15)	0.1177(12)	0.1311(14)	0.1198(15)	0.1343(11)
<i>L_K</i>	-21.218(19)	-21.219(16)	-21.141(17)	-22.51(17)	-23.02(12)
<i>l₁</i>	-0.00004696(32)	-0.00004288(31)	-0.00004521(29)	-0.00004715(32)	-0.00004196(26)
<i>P_{JJK}</i>		-0.0000701(25)			-0.0000635(21)
<i>P_{JK}</i>			0.001256(54)		0.001120(43)
<i>P_K</i>				1.14(15)	1.65(10)
RMS	51.6	43	45.3	50.8	34.6
Nb Parm	20	21	21	21	23

Tableau 6.3 – Ajustement des données de l'état fondamental du conformère *Gauche* de l'isocyanure d'allyle par le modèle du Hamiltonien de Watson en réduction S et dans la représentation I^r du système d'axes principaux de la molécule. L'ajustement ne peut être meilleur que celui en réduction A qu'avec la libération de trois constantes déciques de distorsion centrifuge.

modes $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 1$ qui sont en interaction. Les perturbations étaient principalement évidentes dans la première gamme de fréquence ce qui a rendu l'attribution assez difficile. En effet, dans cette gamme l'intensité relative des transitions perturbées n'est plus assez fiable. Par contre, nous avons remarqué qu'à partir de 400 GHz une structure rotationnelle qui met en évidence les transitions de l'état fondamental et celles des premiers modes de torsion est clairement visible comme le montre la Figure 6.7. Inspectant cette structure, il paraît intéressant de suivre les séries $K_a = 0, 1 ; 1, 2 ; 2, 3$ etc. et de les associer au mode auquel elles correspondent. Une combinaison entre les deux modes est très probable voire entre les séries. Les deux modes vibrent à des fréquences très proches et leurs distributions de Boltzmann sont presque égales. Les raies des deux modes qui correspondent aux mêmes nombres quantiques ont des intensités égales entre elles et qui valent la moitié de l'intensité de la même raie de l'état fondamental. L'interaction qui existe entre $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 1$ est une interaction de Coriolis de type a et b. Le conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle possède un plan de symétrie et obéit ainsi au groupe ponctuel C_s (Tableau 4.2). Les niveaux de vibration $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 1$ sont de symétrie A' ou A'' par rapport aux opérations de permutation nucléaires. Possédant des symétries différentes, les niveaux de vibration interagissent entre eux par un couplage Coriolis de type a et b :

$$\Gamma(\nu_1) \otimes \Gamma(\nu_2) = \Gamma(J_{a,b}) \quad (6.1)$$

Pour réussir à déchiffrer cette structure rotationnelle nous avons suivi la stratégie suivante :

1. Débuter l'analyse à partir de 400 GHz et collecter les quadruplets des branches R pour chaque état.
2. Effectuer un ajustement avec le modèle théorique de Watson pour chaque état séparément avec le programme ASFIT.
3. Joindre les deux états en un ajustement global avec le programme SPFIT pour déterminer la différence d'énergie entre les deux modes et les constantes de Coriolis.

Ainsi nous avons abouti au premier jeu de constantes résultant d'un ajustement global des deux modes avec le programme SPFIT et comprenant la valeur expérimental de la différence en fréquence entre les deux modes ainsi que les constantes de Coriolis type a et b. Ensuite nous avons attribué les transitions à plus basses valeurs de J pour les diverses séries de $K_a = 0, 1 ; 1, 2 ; 2, 3 \dots$ jusqu'à $K_{a_{MAX}} = 6$. Dans notre ajustement par la procédure de moindre carré non-linéaire la valeur de l'écart type quadratique était de 40 kHz pour $J_{MAX} = 71$ et $K_{a_{MAX}} = 6$. Par l'intermédiaire de cet ajustement qui est à l'erreur expérimentale du spectromètre millimétrique et submillimétrique de Lille, nous avons généré les prédictions qui tiennent compte des perturbations existantes et nous avons ainsi poursuivi l'attribution jusqu'à $J=99$ et

$K_a = 12$. L'ensemble final de constantes ainsi obtenu est présenté dans le Tableau 6.4. Dans ce tableau l'écart type vaut 31 kHz ce qui montre que la qualité de l'ajustement a été amélioré en étendant l'analyse. De plus le jeu final de constante possède le potentiel de reproduire au mieux le spectre expérimental des niveaux $\nu_1=1$ et $\nu_2=1$. Dans le tableau sont encore notés les limites supérieures des nombres quantiques J et K_a , le nombre de raies attribuées pour les deux niveaux de vibration et la fréquence maximale de mesure. Si nous comparons la valeur expérimentale de ΔE_{12} et sa valeur théorique par le calcul anharmonique, nous remarquons que ces valeurs sont en bon accord vu que la précision sur la valeur théorique est de quelques cm^{-1} . La Figure 6.8 montre des exemples de perturbations sélectives dues aux interactions de Coriolis. L'axe des ordonnées exprime la différence et pour une même transition entre les fréquences théoriques issues de l'ajustement global et des ajustements singuliers considérés comme étant effectifs et ceci pour un K_a donné. Cette différence en fréquence est pondérée par le nombre $J+1$ de la transition considérée. Cette différence en fréquence pondérée est représentée par rapport à $J+1$. Les transitions choisies appartiennent aux branches R et obéissent aux règles de sélections type "a". Nous remarquons dans chaque figure que les graphes se reflètent l'un l'autre. En effet, les perturbations sont confinées dans un bloc J donné de la matrice Hamiltonienne et possèdent un caractère répulsif. Nous représentons les interactions pour $K_a = 0;1$ et $1;2$ entre $\nu_2=1$ et $\nu_1=1$ respectivement. Ces distorsions sont confinées dans le bloc de $J=17$. La matrice Hamiltonienne est la suivante :

$$\begin{pmatrix} H_{rot}^1 & H_{\nu_1, \nu_2}^{Cor} \\ H_{\nu_1, \nu_2}^{Cor} & H_{rot}^2 + \Delta E_{12} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

où

$$H_{\nu_1, \nu_2}^{Cor} = i(G_\alpha + G_\alpha^J \vec{J}^2 + G_\alpha^K J_z^2) J_\alpha \quad (6.3)$$

pour

$$G_\alpha = \zeta_{\nu_1, \nu_2}^\alpha = \sqrt{2} B_e^\alpha \zeta_{\nu_1, \nu_2}^\alpha \left[\left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \right)^{1/2} + \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^{1/2} \right] \quad (6.4)$$

Ce caractère répulsif fait en sorte qu'à des valeurs de K_a relativement élevées des interactions supplémentaires avec les modes de vibration supérieurs en énergie peuvent avoir lieu, surtout que le schéma représentant uniquement les modes fondamentaux (Figure 6.9) se complique davantage en ajoutant les modes qui vibrent au double de la fréquence des modes fondamentaux. C'est la raison pour laquelle on s'est limité à $K_a = 12$ dans la procédure d'analyse des interactions de Coriolis. En effet, des perturbations supplémentaires existent probablement avec les modes supérieurs en énergies en formant ainsi une chaîne de perturbations.

6.6 Fonction de partition

Nous avons calculé les fonctions de partition de rotation et de vibration de chacun des deux conformères *Cis* et *Gauche*. Les équations sont les mêmes que celles utilisées dans le paragraphe 5.3.2. Pour le calcul de la fonction de partition rotationnelle, les constantes de rotation A, B et C sont celles déterminées expérimentalement et notées dans le Tableau 6.1 et Tableau 6.2 dans le cas du conformère *Cis* et *Gauche* respectivement. Les énergies des modes fondamentaux de vibration ont été calculées théoriquement par la méthode B3LYP en champ de force anharmonique. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

T(K)	Cis		Gauche	
	Q(T) _{rot}	Q(T) _{vib}	Q(T) _{rot}	Q(T) _{vib}
300	74242	7.625	71915	12.261
200	40412	2.961	39145	4.449
150	26249	1.908	25426	2.712
50	5052	1.025	4893	1.135
10	452	1.000	438	1.000

Tableau 6.5 – Les fonctions de partition rotationnelles et vibrationnelles de chacun des conformères *Cis* et *Gauche* de l'isocyanure d'allyle à différentes températures.

De même que pour le glycolaldéhyde, la fonction de partition rovibrationnelle peut être obtenue par le produit des fonctions de partition de rotation et de vibration.

6.7 Observations radio-astronomiques

Les observations radio-astronomiques ont été effectuées par José Cernicharo et son groupe. Ils ont cherché la molécule d'isocyanure d'allyle et son isomère le cyanure d'allyle dans les spectres astronomiques d'Orion KL qui ont été observés de 80 à 280 GHz par le télescope IRAM 30-m. Aucune de ses deux molécules n'a été détectée à la limite de confusion du télescope. Par contre la limite supérieure de leur densité en colonne a été calculée avec le code MADEx écrit par José Cernicharo (CERNICHARO 2012). Dans le cas du conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle, la densité en colonne vaut $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. D'autre part, la densité en colonne vaut $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour le conformère *Gauche* de l'isocyanure d'allyle et les deux conformères *Cis* et *Gauche* du cyanure d'allyle. La différence entre les valeurs calculées de ces densités de colonne est principalement due au fait que les raies, surtout dans le cas du conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle, étaient mélangées avec celles d'autres espèces présentes dans Orion KL.

Ce travail a été publié dans le journal scientifique ApJ 'Astrophysical Journal' (Appendice B).

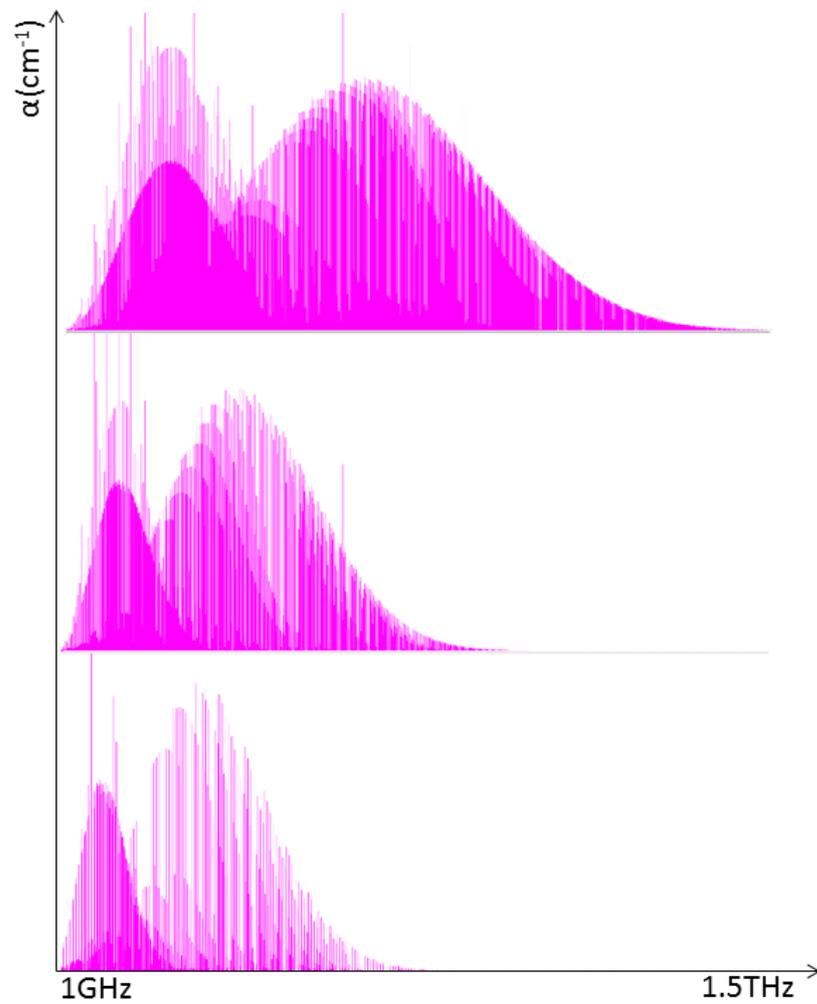


FIGURE 6.4 – Les spectres théoriques du conformère *Gauche* de l'isocyanure d'allyle, simulés pour différentes températures (300, 100 et 30 K), avec les paramètres de l'état fondamental.

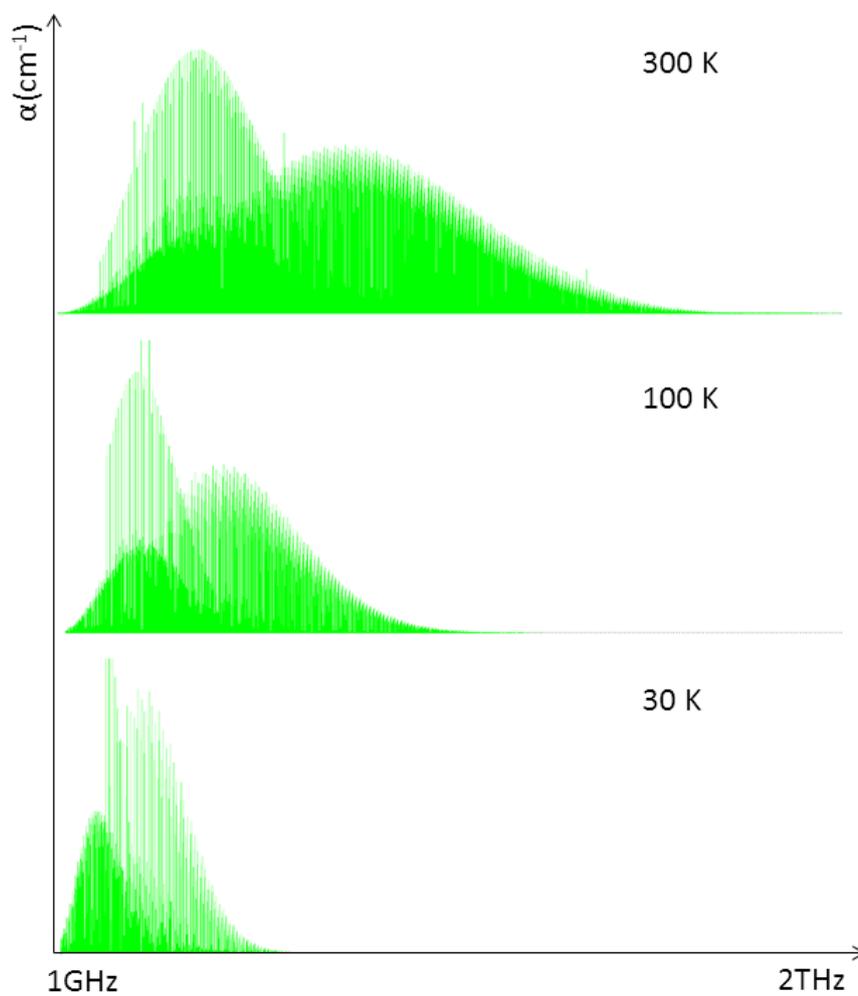


FIGURE 6.5 – Les spectres théoriques du conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle, simulés pour différentes températures (300, 100 et 30 K), avec les paramètres de l'état fondamental.

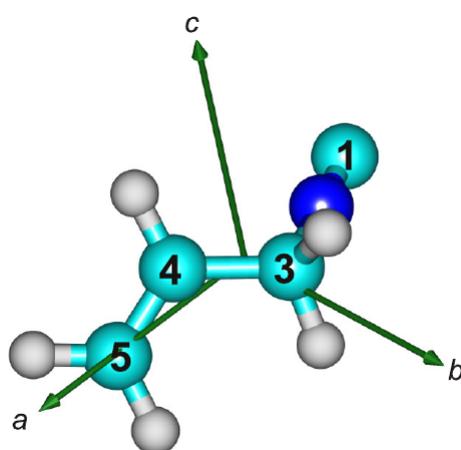


FIGURE 6.6 – La structure du conformère *Gauche* de l'isocyanure d'allyle. Les atomes sont numérotés dans le but de les discerner et faciliter la visualisation de l'angle diédral.

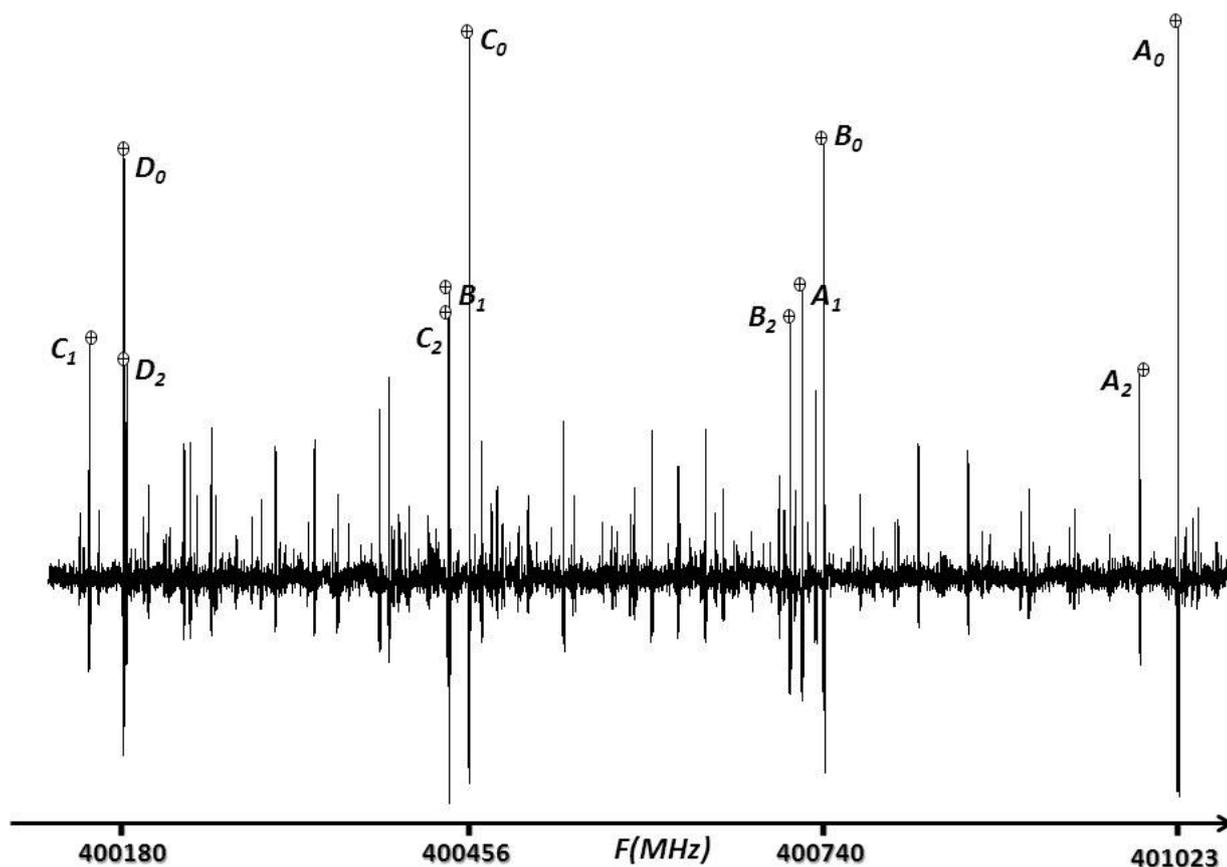


FIGURE 6.7 – Partie du spectre millimétrique de l'isocyanure d'allyle. Les lignes les plus intenses sont associées à quatre transitions dégénérées de type a et b correspondant à l'état fondamental (indice 0), au premier mode de torsion (indice 1) et au deuxième mode de torsion (indice 2) du conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle. Les notations A, B, C et D sont relatives aux quadruplets $J_{K_c} = 66_{66} \leftarrow 65_{65}$, $J_{K_c} = 65_{64} \leftarrow 64_{63}$, $J_{K_c} = 64_{62} \leftarrow 63_{61}$ et $J_{K_c} = 63_{60} \leftarrow 62_{59}$ respectivement.

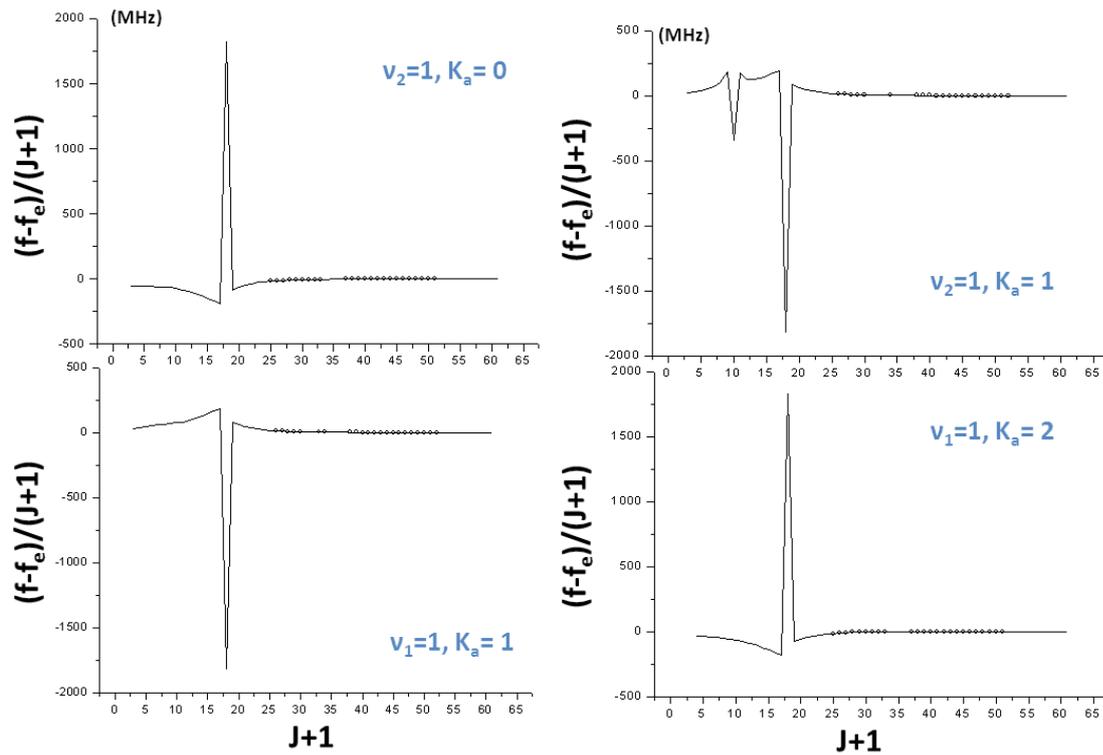


FIGURE 6.8 – La différence en fréquence, et pour une même transition, entre les ajustements singuliers de chacun des deux premiers états de vibration et l'ajustement global en fonction de $J+1$. Les transitions choisies appartiennent aux branches R et suivent la règle de sélection de type a. Nous remarquons l'effet miroir de la résonance entre les deux modes. En effet les perturbations sont confinées dans un certain bloc J de la matrice Hamiltonienne et possèdent un caractère répulsif.

Paramètre	$\nu_1=1$	$\nu_2=1$	Calcul en cnewhamps de force anharmonique (B3LYP/6-311++G(3df,2pd))
A/MHz	11560.190(36)	11452.580(34)	
B/MHz	4005.1848(46)	4005.0148(47)	
C/MHz	3023.403965(164)	3025.763632(131)	
Δ_J/kHz	3.45837(122)	3.68089(108)	
Δ_{JK}/kHz	-21.552(57)	-23.140(63)	
Δ_K/kHz	62.84(47)	58.14(43)	
δ_J/kHz	1.19360(61)	1.28664(54)	
δ_K/kHz	5.5335(286)	5.5890(282)	
Φ_J/Hz	0.004373(78)	0.006004(69)	
Φ_{JK}/Hz	0.06443(157)	0.05099(143)	
Φ_{KJ}/Hz	-0.6184(53)	-0.4142(54)	
Φ_K/Hz	8.516(132)	8.556(124)	
ϕ_J/Hz	0.002136(39)	0.002902(35)	
ϕ_{JK}/Hz	-0.008721	-0.008721	
ϕ_K/Hz	0.57674	0.57674	
$\Delta E_{12}/\text{MHz}$	80556.265(224)		$E_2-E_1/\text{MHz}=47966.8$
G_a/MHz	7319.379(296)		$E_2-E_1/\text{cm}^{-1}=1.66$
G_{Ka}/MHz	-0.2667(62)		$E_1/\text{cm}^{-1}=152.22$
G_b/MHz	2700.438(101)		$E_2/\text{cm}^{-1}=153.88$
G_{Jb}/MHz	-0.007158(88)		
G_{Kb}/MHz	0.1396(34)		
J_{MAX}, K_{aMAX}	99, 12		
Freq $_{MAX}$ /GHz	630		
Nb raies	3527		
Fit RMS /kHz	31.4		

Tableau 6.4 – Résultat de l'ajustement globale des deux états $\nu_1=1$ et $\nu_2=1$ par le programme SPFIT. 3527 raies ont été ajustées à par la procédure de moindre carré non linéaire à l'erreur expérimentale du spectromètre millimétrique et submillimétrique de Lille. Ceci a nécessité la libération de 36 paramètres.

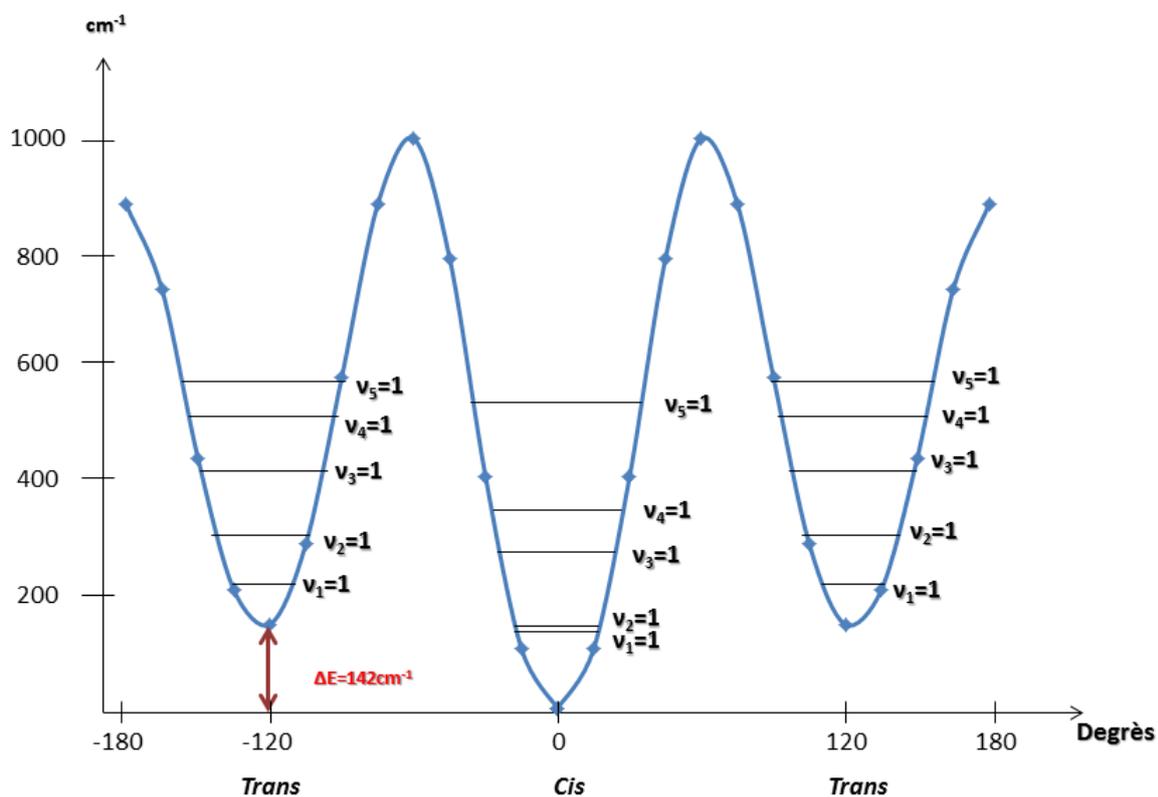


FIGURE 6.9 – La courbe de potentiel de l'isocyanure d'allyle en. Sur la figure sont représentés les cinq premiers modes fondamentaux de vibration de chacun des conformères *Cis* et *Gauche*.

Chapitre **7**

FORMIATE DE MÉTHYLE

7.1 Introduction

Le formiate de méthyle HCOOCH_3 est une molécule complexe non-rigide de grand intérêt au niveau astrophysique et spectroscopique. Les molécules contenant un groupe méthyle CH_3 sont très abondantes dans le milieu interstellaire. La détection de telles molécules permet aux astrophysiciens de mieux comprendre la complexité chimique du milieu interstellaire. Particulièrement, un grand nombre de transitions associées au formiate de méthyle ont été détectées dans l'espace. Le traitement mathématique et physique de la rotation interne du groupe méthyle a été sujet d'un grand nombre de recherches scientifiques dans la littérature. Au-niveau spectroscopique, la rotation interne complique le spectre moléculaire en augmentant le nombre de transitions observées et présente un défi pour les spectroscopistes. Nous nous sommes intéressés à l'analyse de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ du conformère Cis du formiate de méthyle. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme complète du spectromètre millimétrique et sub-millimétrique de Lille. L'analyse de l'état fondamental et du mode de torsion du groupe méthyle a abouti à une procédure globale d'ajustement des constantes. Avec l'ensemble rigoureux de paramètres obtenu par le programme BELGI, nous avons fourni aux astrophysiciens des prédictions très précises. En conséquence des transitions correspondant au premier mode de torsion de cet isotopologue ont été détectées très récemment dans Orion KL.

7.2 Le formiate de méthyle dans le milieu interstellaire

7.2.1 Détection du formiate de méthyle.

En contradiction avec le principe d'énergie minimale (LATTELAIS, PAUZAT, ELLINGER et CECCARELLI 2009), le formiate de méthyle est le plus abondant dans le milieu interstellaire par comparaison avec ses deux autres isomères ; le glycolaldéhyde et l'acide acétique. L'abondance relative du formiate de méthyle et de ses isomères a été estimée à 52, 2 et 1 pour le formiate de méthyle, l'acide acétique et le glycolaldéhyde respectivement (HOLLIS, VOGEL et SNYDER 2001) et ceci dans Sgr B2. La première détection de la molécule mère du conformère Cis du formiate de méthyle dans son état fondamental a été reportée par BROWN, CROFTS, GARDNER, GODFREY, ROBINSON et WHITEOAK 1975 dans le nuage moléculaire Sgr B2. Cette première détection a concerné la transition $J_{K_a, K_c} = 1_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ de symétrie A. La même année CHURCHWELL et WINNEWISSER 1975 ont reporté la détection de la transition $J_{K_a, K_c} = 1_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ de symétrie E dans Sgr B2 en confirmant de même la détection de la transition type A. Ces détections étaient basées sur les travaux en laboratoire de OESTERLING, ALBERT, DE LUCIA, SASTRY et HERBST 1999. Depuis une liste inépuisable de publications se sont succédées pour reporter des détections du formiate de

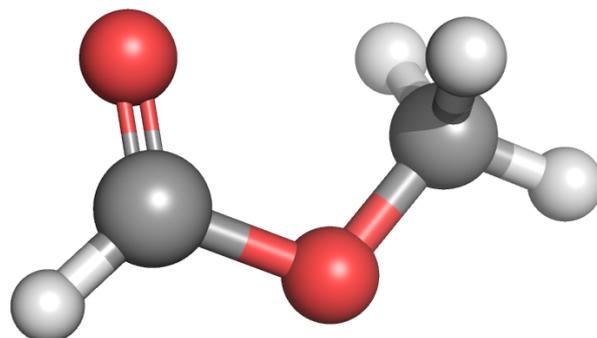


FIGURE 7.1 – Le conformère *Cis* du formiate de méthyle. C'est le conformère le plus stable dans lequel le groupe carbonyle éclipse le groupe méthyle. Il est stabilisé par la liaison polaire O...H;

méthyle. Actuellement 993 transitions ont été collectées. Elles étaient émises par diverse sources interstellaires; notamment par Orion, W3, W51, IRAS, G34.3+0.15 et encore par Sgr B2¹. Parmi ces transitions 20 raies correspondent au premier mode de torsion du groupe méthyle. Elles ont été détectées dans Orion K1 par KOBAYASHI, OGATA, TSUNEKAWA et TAKANO 2007 grâce à l'analyse réalisée en laboratoire par OGATA, ODASHIMA, TAKAGI et TSUNEKAWA 2004. KOBAYASHI, OGATA, TSUNEKAWA et TAKANO 2007 ont insisté sur l'utilité du dépistage de raies associées aux états excités des molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire. Cette utilité tient au fait que de telles transitions sont importantes pour l'étude des propriétés physiques et des processus chimiques dans les régions de formation d'étoiles. La détection de 82 transitions supplémentaires du formiate de méthyle HCOOCH₃ dans son premier mode de torsion a été reportée dans W51 e2 par DEMYK, WLODARCZAK et CARVAJAL 2008 qui ont précisé que seules 46 transitions des 82 se sont avérées être non mélangées avec d'autres transitions émises par d'autres molécules présentes

1. NIST Recommended Rest Frequencies for Observed Interstellar Molecular Microwave Transitions <http://pml.nist.gov/cgi-bin/micro/table5/start.pl>

dans cette source. Les raies non mélangées ont été utilisées pour estimer la température de rotation de la source. Se basant sur deux des 42 transitions (aux fréquences 228,629 et 90,146 GHz) la température T_{rot} de la source W51 e2 est de 131 ± 20 K. Le progrès de l'analyse en laboratoire du formiate de méthyle a été étendue vers l'analyse du second mode excité du groupe méthyle CH_3 (MAEDA, DE LUCIA et HERBST 2008a). L'amélioration de la sensibilité des observations radio astronomiques a permis ainsi la détection de 20 transitions provenant du second mode excité de la molécule mère du formiate de méthyle dans Orion KL (TAKANO, SAKAI, KAKIMOTO, SASAKI et KOBAYASHI 2012).

Toutes les transitions ainsi citées concernent le conformère *Cis* de la molécule mère du formiate de méthyle. Cependant le formiate de méthyle possède un conformère *Trans* qui diffère du conformère *Cis* par une rotation du groupe carbonyle de 180deg (Figure 7.2). La différence d'énergie entre les deux conformères est de 5.3 Kcal mol^{-1} obtenue par calcul ab initio (SENENT, VILLA, MELÉNDEZ et DOMÍNGUEZ-CÓMEZ 2005). Bien qu'il soit moins stable que le conformère *Cis*, le conformère *Trans* a été récemment sujet d'études spectroscopiques et astrophysiques. NEILL, MUCKLE, ZALESKI, STEBER, PATE, LATTANZI, SPEZZANO, MCCARTHY et REMIJAN 2012 ont étudié en laboratoire les spectres micro-onde pour la molécule mère et les deux isotopologues ^{13}C du conformère *Trans* du formiate de méthyle dans leur état fondamental. Leurs travaux ont été combinés avec une tentative de détection de 12 transitions (7 transitions type A et 5 type E) de l'état fondamental de la molécule mère du conformère *Trans* dans Sgr B2.

Les isotopologues du formiate de méthyle ont aussi été le sujet d'investigations spectroscopiques et leur présence dans le milieu interstellaire a été confirmée. Le parcours en laboratoire du formiate de méthyle a commencé avec CURL 1959 qui a étudié le spectre micro-onde de la molécule mère et de huit isotopologues afin de déterminer sa structure chimique. Son étude a concerné les isotopologues ^{13}C ($\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ et $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$), les isotopologues ^{18}C ($\text{HC}^{18}\text{OOCH}_3$ et $\text{HCO}^{18}\text{OCH}_3$) et les espèces deutérées (DCOOCH_3 , HCOOCD_3 et HCOOCH_2D où le deutérium D est une fois dans le plan de symétrie du formiate de méthyle et une fois hors du plan de symétrie).

En ce qui concerne les isotopologues ^{18}O , seule une récente étude en 2012 a succédé à celle de CURL 1959. Dans l'article de TERCERO, MARGULÈS, CARVAJAL, MOTIYENKO, HUET, ALEKSEEV, KLEINER, GUILLEMIN, MØLLENDAL et CERNICHARO 2012 les spectres des deux isotopologues ^{18}O ont été enregistrés jusqu'à 660 GHz par une collaboration entre le laboratoire d'Oslo et le laboratoire de Lille. Une analyse globale par la méthode RAM des états fondamentaux de chacun des deux isotopologues a abouti à un ensemble de paramètres rigoureux, ce qui a permis la détection de ces deux isotopologues dans le milieu interstellaire. Précisément, 80 transitions de 80 à 280 GHz des deux isotopologues ont été dépistées dans Orion KL avec le télescope

IRAM-30m. La détection des espèces ^{18}O dans le milieu interstellaire est importante d'une part dans le calcul du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et d'autre part dans le nettoyage des spectres astrophysiques ce qui aidera dans la détection future d'autres molécules organiques complexes.

En ce qui concerne les espèces deutérées, le travail de CURL 1959 a été étendu. La motivation principale des recherches scientifiques menant à la détection des espèces deutérées dans le milieu interstellaire est le calcul du rapport D/H ainsi que dans la compréhension des processus de formation et de deutération des molécules. Pour le DCOOCH_3 diverses études se sont succédées et ces travaux sont décrits par MARGULÈS, HUET, DEMAISON, CARVAJAL, KLEINER, MØLLENDAL, TERCERO, MARCELINO et CERNICHARO 2010. MARGULÈS, HUET, DEMAISON, CARVAJAL, KLEINER, MØLLENDAL, TERCERO, MARCELINO et CERNICHARO 2010 ont effectué de nouveaux enregistrements jusqu'à 661 GHz avec le spectromètre de Lille et d'Oslo et ont ajouté de nouvelles transitions (275 transitions mesurées à Oslo et 479 à Lille) à la procédure d'ajustement globale des constantes qui a été effectuée par la méthode RAM. En revanche cette espèce a été détectée dans Orion KL de manière non définitive. En effet les raies émises par DCOOCH_3 sont à la limite de détection du radio télescope IRAM. Aux alentours de 10 transitions ont été clairement observées sans être distordues à cause d'un mélange avec d'autres transitions alors que 100 transitions qui peuvent être associées à DCOOCH_3 sont partiellement mélangées. Cette détection a aidé dans le calcul du rapport isotopique $\text{DCOOCH}_3/\text{HCOOCH}_3$. Se basant sur cette analyse en laboratoire, DEMYK, BOTTINELLI, CAUX, VASTEL, CECCARELLI, KAHANE et CASTETS 2010 ont attribué 8 transitions correspondant au DCOOCH_3 dans IRAS16293. Le spectre micro-onde et millimétrique de l'espèce mono deutérée (HCOOCH_2D) a été étudié par MARGULÈS, COUDERT, MØLLENDAL, GUILLEMIN, HUET et JANEČKOVÁ 2009 ainsi que l'espèce doublement deutérée (HCOOCHD_2) par COUDERT, MARGULÈS, HUET, MOTIYENKO, MØLLENDAL et GUILLEMIN 2012, en laboratoire.

Les isotopologues ^{13}C du formiate de méthyle ont été récemment détectés dans Orion par le radio télescope IRAM. La détection de 267 et 264 raies correspondant à l'état fondamental de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ (^{13}C -2) et $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ (^{13}C -1) respectivement a été reportée par CARVAJAL et al. 2009. La détection des molécules organiques complexes dont le carbone ^{12}C a été substitué par son isotope ^{13}C est indispensable dans le calcul du rapport isotopique $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$.

7.2.2 Processus chimiques de formation du formiate de méthyle

La publication des détections successives du formiate de méthyle dans le milieu interstellaire a été accompagnée par des investigations sur les processus chimiques de sa formation. Le processus gazeux proposé par BLAKE, SUTTON, MASSIN et PHILLIPS 1987 consiste en une réaction entre le méthanol protoné ($[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$) et le formaldéhyde (CH_3OH). Cependant les processus gazeux de formation du formiate de

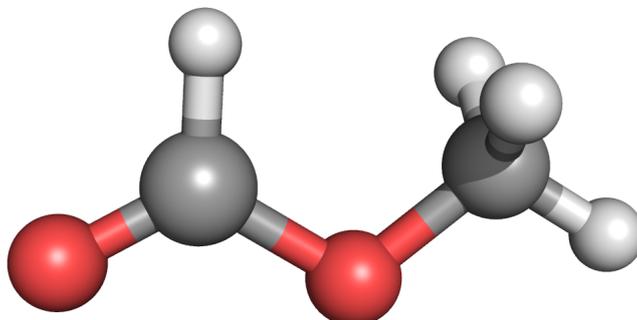


FIGURE 7.2 – Le conformère *Trans* du formiate de méthyle. Il diffère du conformère *Cis* par une rotation du groupe carbonyle de 180deg. Il est moins stable que le conformère *Cis* à cause de la répulsion électrostatique entre les atomes d'hydrogène.

méthyle sont inefficaces sous les conditions observées dans les régions de formation d'étoile (HORN, MØLLENDAL, SEKIGUCHI, UGGERUD, ROBERTS, HERBST, VIGGIANO et FRIDGRN 2004). Dans le but de pouvoir expliquer l'abondance du formiate de méthyle et d'autres molécules organiques complexes, des processus de formation sur des surfaces de grain solides ont été mises en œuvre. Ils ont été argumentés par la détection du formiate de méthyle dans des sources interstellaires froides où les processus de formations gazeux ne sont pas significatifs. Les composants majeurs des grains solides comme H_2O , CH_4 , H_2CO , CH_3OH et NH_3 sont transformés en espèces radicales par photodissociation induite par les rayons cosmiques (GARROD, WEAVER et HERBST 2008). Ces radicaux deviennent ensuite mobiles à des températures supérieures à 30 K et subissent des réactions de combinaison sur les surfaces granulaires solides pour former des molécules organiques complexes. Ensuite les molécules complexes peuvent passer à l'état gazeux quand les grains sont ultérieurement chauffés par des collisions. Ces postulats de formations sur des surfaces solides ont été plus efficaces à expliquer les quantités détectées du formiate de méthyle et d'autres molécules complexes dans les sources froides du milieu interstellaire.

7.3 L'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$

L'étude spectroscopique de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ du formiate de méthyle a commencé, comme signalé précédemment, par CURL 1959. Il a mesuré 16 transitions jusqu'à 30 GHz. Les constantes rotationnelles des sous-niveaux A et E de l'état fondamental ont été déterminées séparément par une procédure d'ajustement locale sans prendre en compte les interactions rotation-torsion. Cette analyse a été étendue par CARVAJAL et al. 2009 jusqu'à 700 GHz. L'ensemble rigoureux de 28 paramètres obtenus par la procédure d'ajustement globale RAM a permis la détection de cet isotopologue dans le milieu interstellaire. Cependant uniquement la constante V_3 dans la série de Fourier décrivant la fonction potentielle de la rotation interne a été déterminée. La constante V_6 n'a pas pu être déterminée sans prendre en compte la contribution du premier état excité du groupe méthyle. La valeur de V_3 reste ainsi effective comme elle contient la contribution de la constante V_6 qui n'a pas pu être calculée à cause des corrélations qui résultent en libérant à la fois ces deux constantes. Ainsi la constante F de rotation interne a été fixée à la valeur théorique du calcul ab initio par SENENT, VILLA, MELÉNDEZ et DOMÍNGUEZ-CÓMEZ 2005. Dans la procédure d'ajustement global RAM, la contribution des états excités est incorporée dans le Hamiltonien. Ainsi, dans le but de diminuer les corrélations entre les paramètres et de pouvoir calculer ceux d'ordre supérieur nous avons besoin d'analyser le premier état excité du groupe méthyle. C'est qu'un meilleur résultat est fourni quand il résulte d'un ensemble riche et varié de données. Auniveau astrophysique, l'analyse du premier état excité est aussi bénéficiaire. Une détection future des transitions correspondant à cet état permettra le calcul de la température de la source interstellaire et aidera les astrophysiciens dans l'identification des molécules présentes dans leurs spectres et qui restent toujours inconnues. Pour toute ces raisons, de nouveaux spectres de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ ont été enregistrés avec le spectromètre millimétrique et sub-millimétrique de Lille. Nous avons ensuite continuer l'analyse de l'état fondamental jusqu'à 940 GHz et nous avons analysé le premier mode de torsion du groupe méthyle.

7.3.1 Spectres moléculaires.

L'échantillon de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ utilisé dans l'enregistrement des spectres a été synthétisé par le Dr J.-C. Guillemin. Les étapes sur la procédure de synthèse sont détaillés dans CARVAJAL et al. 2009. Les spectres enregistrés couvrent la gamme de 50 à 940 GHz. Pour aboutir à cette large gamme de fréquence, nous nous sommes servis de l'usage des deux montages expérimentaux détaillés dans le chapitre 3. Le spectre consiste en sept gammes de fréquence : 50-105 GHz, 105-150 GHz, 150-210 GHz, 225-315 GHz, 400-500 GHz, 500-630 GHz et 780-940 GHz avec des pas de fré-

quence de 19 kHz, 30 kHz, 33 kHz, 36 kHz, 42 kHz, 54 kHz et 75 kHz respectivement. La première gamme de 50 à 105 GHz a été enregistrée avec le même principe du spectromètre à base de sources solides sauf que le seul multiplicateur utilisé est une source x4 qui multiplie directement la fréquence du synthétiseur Agilent sans l'usage de la source Spacek x6. La gamme 105-150 GHz a été enregistrée avec le spectromètre à base du carcinotron de 100 à 170 GHz. Les autres gammes ont été enregistrées avec le spectromètre à chaîne de multiplication de fréquence avec l'usage des harmoniques x6x2, x6x3, x6x5, x6x2x3, x6x3x3 respectivement. L'enregistrement des spectres a été effectué en mode statique. L'échantillon est injecté en phase gazeuse dans la cellule d'acier inoxydable de 2.2 m de longueur et de 56 mm de diamètre. Dans les conditions optimales d'enregistrement, la pression du gaz dans la cellule est de 20 μ bar. La précision de mesure de nos spectres est de 30 kHz jusqu'à 630 GHz et de 50 kHz à plus haute fréquence. Les Figure 7.3 et Figure 7.4 montrent les différentes gammes enregistrées ainsi que le temps total d'enregistrement de chacune. Aussi, nous avons à notre possession des spectres micro-ondes enregistrés par H. Møllendal. Ils couvrent la gamme de 8 à 80 GHz. Dans ces spectres la précision de mesure d'une raie absolue est de 150 kHz.

7.3.2 Analyse de l'état fondamental

Le formiate de méthyle est une molécule type pour l'étude de la rotation interne. La barrière de potentiel à la rotation interne n'étant pas très haute, les dédoublements par effet tunnel sont importants pour l'état fondamental comme pour le premier état de torsion. Cette molécule manifeste un spectre moléculaire de rotation très dense. Le formiate de méthyle est une toupie asymétrique prolata possédant un plan de symétrie et obéissant au groupe ponctuel C_s . Les moments dipolaires suivant les axes a et b dans la représentation I' sont différents de zéro. Leurs valeurs ont été re-mesurées pour la molécule mère par MARGULÈS, HUET, DEMAISON, CARVAJAL, KLEINER, MØLLENDAL, TERCERO, MARCELINO et CERNICHARO 2010 et valent 1.648(8) D pour μ_a et 0.706(12) D pour μ_b . Elle possède trois modes de vibration bas en énergie et qui peuvent être peuplés à température ambiante. Le premier état excité correspond à la torsion du groupe méthyle CH_3 . La valeur théorique de la fréquence de $\nu_t=1$ pour la molécule mère est de 140 cm^{-1} et a été calculée en champ de force anharmonique par SENENT, VILLA, MELÉNDEZ et DOMÍNGUEZ-CÓMEZ 2005 tandis que la fréquence expérimentale a été observée à 132 cm^{-1} par TUDORIE, ILYUSHIN, AUWERA, PIRALI, ROY et HUET 2012. Le deuxième et le troisième modes de vibration correspondent aux mouvements de torsion C-O et de pliage COC dont les fréquences théoriques dans le cas de la molécule mère ont été calculées par SENENT, VILLA, MELÉNDEZ et DOMÍNGUEZ-CÓMEZ 2005 pour être respectivement de 335 et 349 cm^{-1} et déterminées expérimentalement par CHAO, HALL, MARSH et WILHOIT 1986 pour être de 332 et 318 cm^{-1} respectivement. Les fréquences des états $\nu_t = 2$

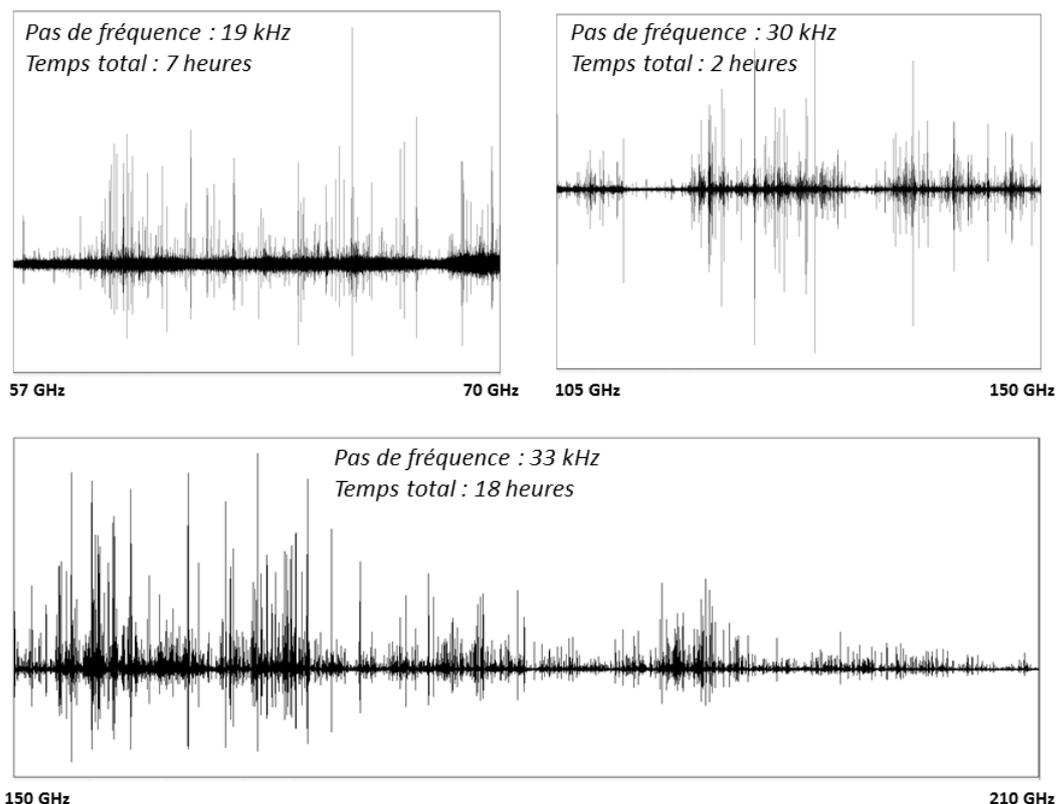


FIGURE 7.3 – Spectres du formiate de méthyle dans les gammes 57-70, 105-150 et 150-210 GHz enregistrés avec le spectromètre millimétrique et sub millimétrique de Lille

et 3 du mouvement de torsion du groupe méthyle valent 245 et 340 cm^{-1} respectivement (SENENT, VILLA, MELÉNDEZ et DOMÍNGUEZ-CÓMEZ 2005). Dans CARVAJAL et al. 2009, l'ensemble de 28 paramètres de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ a été obtenu avec le programme BELGI par la procédure d'ajustement de constantes, à partir de la mesure de 936 raies. Cependant les nombres quantiques ont été limités à $J_{max} = 63$ et $K_{a_{max}} = 34$. Les prévisions ainsi fournies nous ont permis d'attribuer sur les nouveaux spectres presque toutes les transitions dont les nombres quantiques J et K_a était inférieurs à 63 et 34 respectivement. Nous avons ainsi collecté toutes ces transitions dans la gammes de 50 à 630 GHz. Nous avons ensuite étendu l'analyse jusqu'à 949 GHz. Dans l'étape suivante nous avons essayer d'augmenter en nombre quantiques les transitions mesurées et nous avons collecté les transitions pour J et K_a inférieur à 78 et 34 respectivement. En prenant en compte les 936 transitions déjà publiés (CARVAJAL et al. 2009), 7050 raies de l'état fondamental sont dans l'ajustement global.

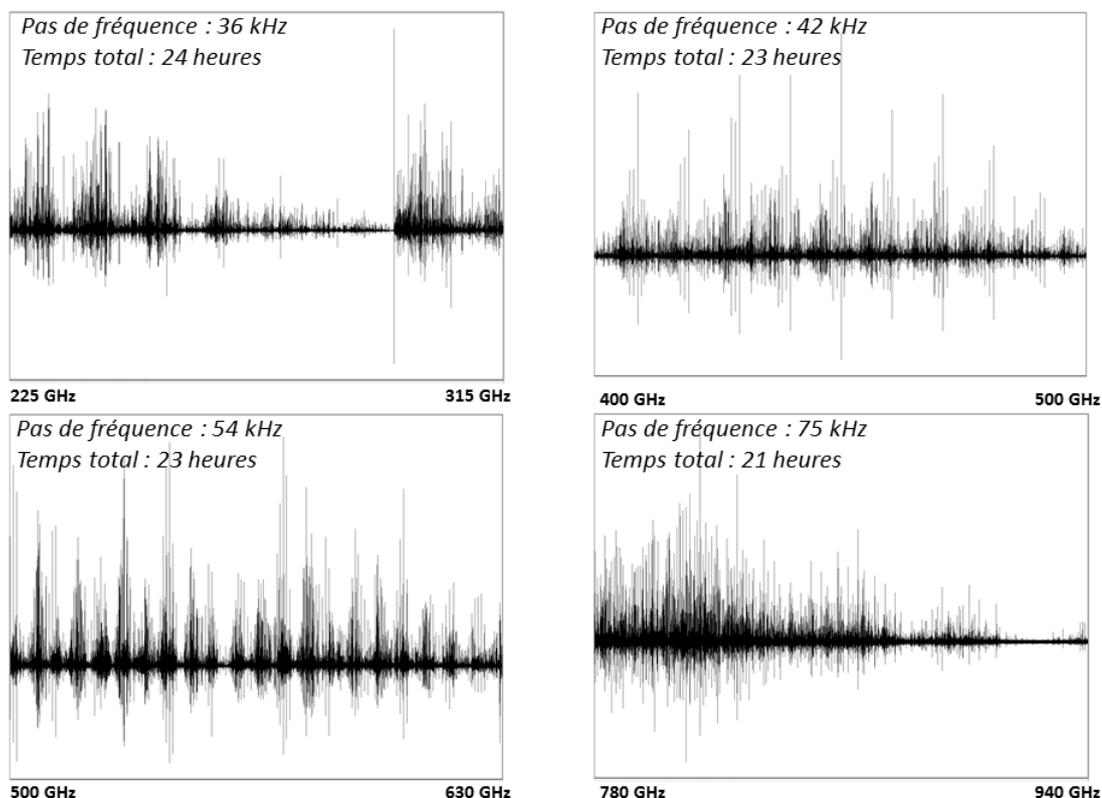


FIGURE 7.4 – Spectres du formiate de méthyle dans les gammes 225-315, 400-500, 500-630 et 780-940 GHz enregistrés avec le spectromètre millimétrique et sub millimétrique de Lille.

7.3.3 Analyse du premier état excité de torsion

Débuter l'analyse.

Avant de pouvoir aboutir à un ajustement global des constantes de l'état fondamental et du premier état excité, il fallait d'abord analyser ce dernier. La procédure que nous avons suivie était donc l'analyse des transitions de symétrie A du premier état excité ($\nu_t = 1$) puis celles de symétrie E pour ensuite joindre les deux types de transitions en une procédure d'ajustement global des constantes pour cet état et ceci avant d'ajuster globalement les données des deux états ensemble. L'analyse de $\nu_t = 1$ a demandé plus d'effort par rapport à celle de l'état fondamental. C'est qu'aucune étude antérieure n'a précédé la nôtre et en revanche aucun paramètre moléculaire correspondant à cet état n'était connu. Aussi les dédoublements A-E sont plus larges que ceux de l'état fondamental. Nous avons commencé l'attribution dans le domaine

micro-onde grâce aux spectres enregistrés par H. Møllendal. Nous avons cherché d'abord les transitions de symétrie A formant les branches R et ceci pour $K_a = 0$ puis 1. Nous nous sommes basés sur l'intensité relative des transitions entre $v_t = 0$ et $v_t = 1$. Ces dernières sont les moins intenses vu leur distribution de Boltzmann. Ensuite nous avons attribué les transitions présentes dans les spectres millimétriques. Nous avons ainsi collecté 120 transitions jusqu'à $J = 27$ et $K_a = 3$ pour une fréquence maximale de 315 GHz. Par l'usage du programme ASFIT nous avons déterminé les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge quartiques et sextiques avec le modèle du Hamiltonien de Watson en réduction A dans la représentation I' du système d'axes principaux. La déviation standard résultant de la procédure de moindres carrés vaut 47 kHz. Elle est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale de mesure du spectromètre millimétrique et sub millimétrique de Lille et indique un bon ajustement des données avec le modèle théorique choisi. Pour vérifier notre attribution, nous avons réalisé par l'usage du même modèle théorique un ajustement des transitions type A du premier état excité de la molécule mère du formiate de méthyle. Nous avons repris les données regroupées dans ILYUSHIN, KRYVDA et ALEKSEEV 2009 mais nous nous sommes limités à $J = 27$ et $K_a = 3$ et nous avons abouti à un résultat dont la qualité est comparable à celle de l'ajustement basé sur nos données. L'ajustement de l'ensemble des paramètres de $v_t = 1$ de la molécule mère a abouti à une déviation standard de 46 kHz. Les données utilisées proviennent ainsi de différents laboratoires. Les données de l'université de Toyama (OGATA, ODASHIMA, TAKAGI et TSUNEKAWA 2004, KARKAWA, OKA, ODASHIMA, TAKAGI et TSUNEKAWA 2001) possèdent une précision de mesure de 50 kHz, celles mesurées au laboratoire de Radiospectroscopie à Kharkov sont à la précision expérimentale de 10 à 30 kHz (ILYUSHIN, KRYVDA et ALEKSEEV 2009) et finalement la précision de mesure des données de l'université de l'Ohio est de 100 kHz (MAEDA, MEDVEDEV, DE LUCIA, HERBST et GRONER 2008, MAEDA, DE LUCIA et HERBST 2008b). Le Tableau 7.1 présente les résultats de l'ajustement des constantes obtenues pour les deux molécules dans leur premier état excité. Nous remarquons que l'ordre de grandeur des constantes de distorsion centrifuge est comparable pour les deux molécules. De plus ces constantes possèdent le même signe pour les deux molécules sauf pour la constante quartique Δ_J . Il faut noter aussi que l'ajustement des données pour la molécule mère a été basé sur un plus grand nombre de transitions ce qui a nécessité de libérer deux constantes sextiques de distorsions centrifuge, Φ_J et ϕ_J qui sont restées fixées à zéro pour l'isotopologue $^{13}\text{C}-2$. Les deux ensembles de paramètres ont un caractère effectif dû à la contribution de la rotation interne qui n'a pas été prise en compte dans le modèle théorique du Hamiltonien de Watson. Après avoir évalué d'une manière significative ces premiers résultats, nous avons continué l'attribution des transitions des branches R de type a de symétrie A jusqu'à $J = 42$ et $K_a = 16$. Pour aboutir à un bon ajustement du nouveau jeu de données constitué de 292 transitions, nous avons dû développer

le Hamiltonien de Watson jusqu'aux constantes déciques de distorsion centrifuge. Le Tableau 7.2 présente le résultat du nouvel ajustement des constantes.

Paramètres	HCOO ¹³ CH ₃ ($\nu_t = 1$)	HCOOCH ₃ ($\nu_t = 1$)
A /MHz	19730.799(58)	19949.321(31)
B /MHz	6647.5211(34)	6815.4658(13)
C /MHz	5163.0056(11)	5279.48168(82)
Δ_J /kHz	0.2894(84)	-0.6698(60)
Δ_{JK} /kHz	-189.87(20)	-199.075(49)
Δ_K /kHz	-72.8(43)	-121.5(38)
δ_J /kHz	-0.9553(42)	-1.4806(35)
δ_K /kHz	-169.79(20)	-189.52(18)
Φ_J /Hz	0.0	-1.193(21)
Φ_{JK} /Hz	-69.77(74)	-109.6(10)
Φ_{KJ} /Hz	-320.4(49)	-223.9(26)
ϕ_J /Hz	0.0	-0.595(10)
ϕ_{JK} /Hz	-33.95(34)	-65.23(56)
ϕ_K /Hz	-526.7(65)	-815.3(85)
J_{MAX}, K_{aMAX}	27, 3	27, 3
Freq _{MAX} /GHz	315	300
Nb lines	120	180
Nb de paramètres	12	14
Fit <i>RMS</i> /kHz	47	46

Tableau 7.1 – Résultats de la procédure d'ajustement local des constantes pour les transitions de symétrie A du premier état excité de l'isotopologue ¹³C-2 et de la molécule mère du formiate de méthyle. Nous avons utilisé le programme ASFIT avec un Hamiltonien de Watson en réduction A et dans la représentation I' du système d'axes principaux. Pour aboutir à une comparaison significative des résultats du premier état excité de la molécule mère et de l'isotopologue ¹³C-2, nous nous sommes limités au mêmes valeurs maximales des nombres quantiques J et K_a . Les transitions correspondant au premier état excité de la molécule mère résultent des travaux de ILYUSHIN, KRYVDA et ALEKSEEV 2009.

Ajustement global des transitions A et E de $\nu_t=1$ avec ERHAM.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'attribution des transitions de symétrie E. Comme pour les transitions type A, nous avons attribué d'abord les raies les plus intenses formant les branches R et ceci suivant la règle de sélection $\Delta J = 1$, $\Delta K_a = 0$ et $\Delta K_c = \pm 1$. Pour le premier état excité les transitions de type E se trouvent à plus

Paramètres	HCOO ¹³ CH ₃ ($\nu_t = 1$)
A/MHz	19725.58(13)
B/MHz	6647.5527(62)
C/MHz	5162.9911(23)
Δ_J/kHz	0.6373(71)
Δ_{JK}/kHz	-191.87(14)
Δ_K/kHz	-454.0(45)
δ_J/kHz	-0.7874(36)
δ_K/kHz	-160.70(19)
Φ_{JK}/Hz	-39.97(18)
Φ_{KJ}/Hz	-468.8(15)
ϕ_{JK}/Hz	-25.27(12)
ϕ_K/Hz	-2.761(60)
L_{JK}/mHz	170.5(17)
L_{KKJ}/mHz	386.4(38)
P_{KJ}	-215.7(42)
J_{MAX}, K_{aMAX}	42, 16
$\text{Freq}_{MAX}/\text{GHz}$	450
Nb raies	292
Fit RMS/kHz	200

Tableau 7.2 – Ajustement de 292 transitions de symétrie A par le Hamiltonien de Watson en réduction A développé jusqu'aux termes décimiques de distorsion centrifuge, pour l'isotopologue ¹³C-2 du formiate de méthyle.

haute fréquence par rapport aux transitions de type A et ceci pour les nombres quantique J faibles. Nous avons pris en considération que le sens des doublets E-A de la branche R de type a pour $K_a = 0,1$ va être inversé et cela quand la valeur du nombre quantique J augmente. Dans la gamme 150-210 GHz et à partir de $J=15$ le dédoublement E-A diminue progressivement jusqu'à ce qu'il atteigne sa valeur minimale pour un J donné de valeur plus élevée et dont la fréquence correspondante tombe dans le domaine sub millimétrique. En augmentant encore plus en nombre quantique J , les transitions de type A vont apparaître à plus hautes fréquences par rapport à celles des transitions de type E et le dédoublement A-E va de nouveau subir une augmentation progressive. La structure relative des transitions E et A de la branche R de type a ($K_a = 0, 1$) ainsi décrite a été visible dans nos spectres. Les doublets $K_a=0,1$ des A étant déjà attribués, nous avons cherché les composantes E qui devront ressembler aux composantes A en termes d'intensité et de différence en fréquence entre $K_a=0$ et $K_a=1$. Nous avons suivi le dédoublement entre les transitions E et A des doublets $K_a = 0, 1$ qui possédait la même intensité. Pour $J=15$ la différence entre la fréquence f_E de la

transition E et la fréquence f_A de la transition A est de 64,22 et 65,28 MHz pour $K_a=0$ et 1 respectivement. Cette différence a bien diminué progressivement pour devenir égale à 1 MHz pour $J = 43$ et ceci pour $K_a = 0$ et 1. Ensuite pour $J = 44$, les transitions type A et E ont changé d'ordre avec $f_A - f_E = 1,2$ MHz pour $K_a = 0$ et 1. La Figure 7.6 visualise la différence en fréquence entre les transitions de symétrie E et A d'une même transition pour la série $K_a = 0, 1$ et $1, 2$ des branches R. L'axe des abscisses représente la position de non perturbation comme décrit par LIN et SWALEN 1959 et nous remarquons que le décalage des transitions de type A de cette position non perturbée est le double du décalage des transitions de type E :

$$\beta_r = \frac{\beta_A + 2\beta_E}{3} \quad (7.1)$$

où $\beta_r = A, B$ ou C . Nous étions ainsi presque sûre de nos attributions et nous avons collecté ces transitions de $J=15$ jusqu'à $J=50$. Avec le programme ERHAM nous avons effectué un ajustement global des transitions ainsi collectées et ceci en joignant les deux types de transitions pour le premier état de torsion en un même ajustement de constantes. Le nouveau jeu de paramètres qui a été calculé avec ERHAM est adapté au traitement de la rotation interne et contient des paramètres reliée à l'effet tunnel d'un puits de potentiel à un autre. Le Hamiltonien incorporé dans ERHAM a été présenté dans la sous-section 4.8.4. Avec ce jeu de paramètres nous avons généré les prédictions des transitions A et E et nous avons poursuivi l'attribution. L'étape suivante était d'augmenter la valeur du nombre quantique K_a et nous avons cherché les branches R de type a et ceci pour $K_a=1, 2$. La Figure 7.6 schématise le comportement des composantes symétriques et antisymétriques de la rotation interne du groupe méthyle. Les dédoublement représentés ont été sélectionnés pour les branches R de type a avec $K_a = 0, 1$ et $1, 2$. L'axe des ordonnées indique le dédoublement pour chaque valeur J de l'axe des abscisses. Le zéro sur l'axe des coordonnées est relatif à une position qui n'est pas affectée par l'interaction de rotation-torsion. D'après LIN et SWALEN 1959, le décalage des transitions A de cette position non perturbée est le double de celui des transitions E. Nous avons poursuivi l'analyse jusqu'à $J=50$ et $K_a = 19$ et 11 pour les raies A et E respectivement. Des transitions de type b ont été aussi collectées. Le Tableau 7.3 montre le résultat de l'ajustement de 800 transitions de type A et 596 transitions de type E avec ERHAM.

Ajustement global de $\nu_t = 0, 1$ avec BELGI.

Le caractère effectif du Hamiltonien implémenté dans ERHAM nous a empêché de poursuivre l'analyse pour $\nu_t = 1$ des transitions dont les valeurs de J et de K_a sont supérieures à 50 et 19 respectivement. Ainsi dans cette étape avancée de l'analyse nous avons eu recours au programme BELGI. Ce programme est basé sur le Hamiltonien RAM et a été détaillé dans la sous-section 4.8.5. L'avantage de BELGI est qu'il

suit l'approche globale prenant en compte les termes d'interaction entre les niveaux d'énergie de rotation-torsion. En étroite collaboration avec le Pr. Carvajal, nous avons ainsi effectué un ajustement global de l'ensemble des données provenant des états $\nu_t = 0$ et $\nu_t = 1$ ensemble. Cet ajustement comprend 6574 et 2881 transitions correspondant à $\nu_t = 0$ et $\nu_t = 1$ pour J_{MAX} , $K_{aMAX} = 63, 35$ et $60, 33$ respectivement. La déviation standard de cet ajustement global est de 40 kHz et la déviation standard pondérée est légèrement inférieure à 1. Nous regroupons dans le Tableau 7.5 l'ensemble des 52 paramètres du Hamiltonien RAM qui ont été déterminés par le présent ensemble de données. Nous citerons en parallèle les 27 paramètres qui ont été déterminés dans l'étude précédente (CARVAJAL et al. 2009) sur la base d'un ajustement de 936 transitions mesurées de l'état fondamental uniquement. La procédure de moindres carrés est le résultat de neuf itérations. Dans la dernière itération la variation relative de la déviation standard pondérée est de moins que 10^{-7} et les corrections sur les valeurs des paramètres est de moins que 10^{-4} . Ces deux critères sont le signe que la procédure d'ajustement converge très bien. Dans l'étude précédente sur l'isotopologue HCOO¹³CH₃ (CARVAJAL et al. 2009) la hauteur de la barrière valait $407,1549(147)$ cm⁻¹. Dans la présente étude le paramètre V_3 vaut $369.93168(395)$ cm⁻¹ et a ainsi varié de 9,1 %. Cette variation est relativement grande et met en évidence les effets correctifs que peut apporter un tel ajustement avec plusieurs états de torsion. Le paramètre ρ de couplage entre la torsion et la rotation globale de la molécule est de $0.084337567(345)$ dans cette étude tandis que la valeur reporté dans CARVAJAL et al. 2009 vaut $0.0845207(106)$. Le paramètre V_6 d'ordre deux dans le développement en série de Fourier de la courbe de potentiel a été déterminé dans la présente étude et vaut $25.40353(193)$ cm⁻¹.

La rotation autour de l'axe c d'un angle θ_{RAM} qui transforme le système d'axes PAM en RAM induit des éléments non diagonaux D_{ab} et D_{bc} dans le tenseur d'inertie. Par l'usage de l'Équation 4.117 le calcul de l'angle θ_{RAM} donne -23,8 deg comme résultat :

$$\tan 2\theta_{RAM} = \frac{2D_{ab}}{A_{RAM} - B_{RAM}} \quad (7.2)$$

Enfin, les paramètres de rotation A, B et C sont directement liés aux moments d'inertie suivant les axes a, b et c respectivement. Nous avons utilisé dans la présente étude trois différents programmes d'analyse qui ont produit trois différents ensembles de constantes rotationnelles. Il est intéressant de comparer les valeurs de ces paramètres. Les constantes A_{RAM} , B_{RAM} et C_{RAM} dans les systèmes d'axes RAM peuvent être transformés en A_{PAS} , B_{PAS} et C_{PAS} par la diagonalisation du tenseur d'inertie RAM :

$$\begin{pmatrix} A_{RAM} & D_{ab} & 0 \\ D_{ab} & B_{RAM} & 0 \\ 0 & 0 & C_{RAM} \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

Cette diagonalisation est possible par l'usage du programme ABC présent sur le site PROSPE (Z. Kisiel). Les valeurs expérimentales des constantes de rotation-vibration peuvent être calculées en tenant compte de la relation suivante :

$$\alpha_{\tau}^{\beta} = \beta(v_{\tau} = 0) - \beta(v_{\tau} = 1) \quad (7.4)$$

Où $\beta = A, B$ et C pour un état v_t donné. Dans le programme BELGI les états de vibration sont inclus dans la matrice Hamiltonienne jusqu'au huitième état comme expliqué dans la sous-section 4.8.5. Pour cette raison BELGI est efficace dans le traitement de la rotation interne pour des molécules dont la barrière de potentiel est moyenne ou faible. La rotation interne du groupe méthyle est quant à elle traitée séparément. Ainsi dans BELGI 3N-7 états de vibration (dont l'amplitude est faible) sont considérés au lieu de 3N-6. Pour cette raison la diagonalisation du tenseur d'inertie dans le système d'axes RAM dérive des constantes rotationnelles dans le système d'axes PAS qui ne contiennent pas la contribution de la torsion du groupe méthyle. Les constantes de rotation de $v_t = 1$ peuvent être calculées à partir des constantes RAM transformées dans le système PAS en appliquant la relation suivante.

$$\beta_{v_t=1}^{g,BELGI} = \beta_{PAS}^{g,BELGI} - \frac{3}{2} \alpha_{\tau}^{\beta} \quad (7.5)$$

Le Tableau 7.4 regroupe les résultats des transformations décrites ci-dessus. Les constantes de rotation-vibration sont celles calculées pour la molécule mère du formiate de méthyle en utilisant les paramètres publiés dans MAEDA, DE LUCIA et HERBST 2008a. Nous remarquons que les constantes de rotation B et C ainsi calculées sont en bon accord avec les constantes B et C résultant de la procédure d'ajustement par ERHAM. Les constantes A quant-à-elles diffèrent considérablement. Ceci peut être expliqué par le fait que l'ajustement par ERHAM est "forcé". Le programme ERHAM traite chaque état de vibration séparément des autres états et ainsi il a été moins efficace que BELGI à analyser $v_t=1$. Cependant pour inclure des données jusqu'à $J=50$ et $K_a=19$ nous avons dû libérer 39 paramètres dont plusieurs n'étaient pas très bien déterminés et dont les valeurs sont probablement effectives. Ces termes d'ordre supérieur "polluent" l'ajustement. Aussi les 1396 transitions correspondent à des branches R de type a et b . À cause de ces règles de sélection sélectives l'ensemble de données ne peut pas être jugé comme riche. Pour toutes ces raisons, la valeur de la constante A est effective.

La Figure 7.7 présente une vue globale des spectres prédits jusqu'à $J=63$ avec l'ensemble des paramètres Hamiltonien RAM qui ont été déterminés.

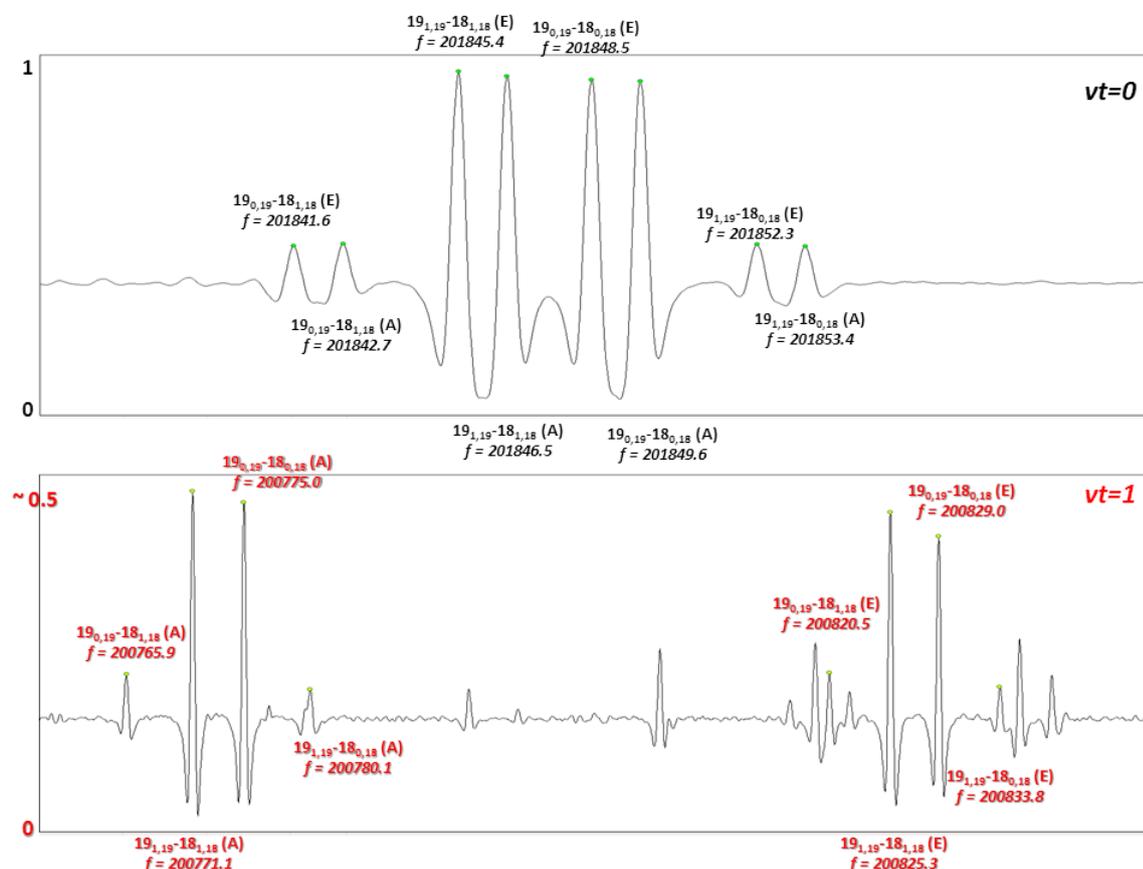


FIGURE 7.5 – Dédoublément en fréquence des transitions E et A du formiate de méthyle dans l'état fondamental et le premier état excité du mode de torsion du groupe méthyle. Sur la figure sont représentés les quadruplets $J + 1_{K_a=0, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=0, K_c=J}$, $J + 1_{K_a=0, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=1, K_c=J}$, $J + 1_{K_a=1, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=0, K_c=J}$ et $J + 1_{K_a=1, K_c=J+1} \leftarrow J_{K_a=1, K_c=J}$ des branches R type a et b pour $J+1 = 19$. Nous remarquons que pour l'état fondamental les transitions de symétrie A sont à plus haute fréquence que celles de symétrie E. Cette situation est inversée dans le cas du premier état excité. Pour les branches R de type a le dédoublement A-E est de 1,1 et 3,9 MHz dans le cas de l'état fondamental et du premier état excité respectivement.

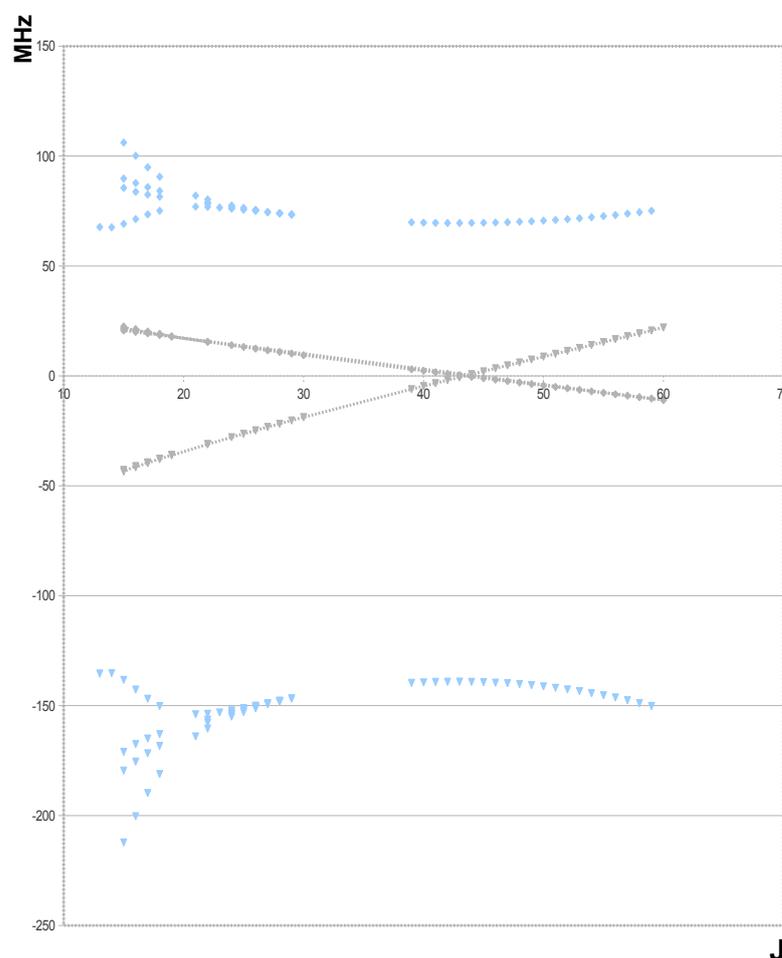


FIGURE 7.6 – Dédoublé des transitions E et A de $\nu_t = 1$ en fonction du nombre quantique J pour les branches R de type *a* et *b* correspondant à $K_a, K_c = 0, 1$ et $1, 2$. Les transitions de type A sont marquées par un losange et celles de type E par un carré. Les courbes linéaires en gris situées au centre du graphique correspondent aux branches $K_a, K_c = 0, 1$; celles en bleu de part et d'autre du centre correspondent aux branches $K_a, K_c = 1, 2$.

Paramètres	HCOO ¹³ CH ₃ ($\nu_t = 1$)
ρ	0.084671(20)
β	20.580(12)
A /MHz	19916.83(22)
B /MHz	6676.6408(11)
C /MHz	5161.78845(59)
Δ_J /kHz	5.70754(39)
Δ_{JK} /kHz	-14.924(21)
Δ_K /kHz	574.8(34)
δ_J /kHz	1.76856(21)
δ_K /kHz	-2.872(16)
Φ_{JK} /Hz	-0.807(10)
Φ_{KJ} /Hz	2.06(17)
Φ_K /Hz	1086.(10)
ϕ_K /Hz	-6.25(19)
L_{JK} /mHz	-2.119(72)
L_K /mHz	-247.(15)
$\epsilon_{q=1}$ /MHz	7410.1(96)
$\epsilon_{q=2}$ /MHz	41.47(15)
$[A - (B + C)/2]_{q=1}$ /kHz	-13931.(53)
$[A - (B + C)/2]_{q=2}$ /kHz	4053.(24)
$[(B + C)/2]_{q=1}$ /kHz	425.69(77)
$[(B + C)/2]_{q=2}$ /kHz	25.08(49)
$[\Delta_J]_{q=1}$ /Hz	146.3(25)
$[\Delta_{JK}]_{q=1}$ /Hz	501.(12)
$[\Delta_K]_{q=1}$ /Hz	-3283.(350)
$[\delta_J]_{q=1}$ /Hz	62.0(13)
$[\delta_K]_{q=1}$ /Hz	3541.(13)
$[\Phi_J]_{q=1}$ /mHz	-19.23(42)
$[\Phi_{JK}]_{q=1}$ /mHz	-853.0(97)
$[\Phi_{KJ}]_{q=1}$ /mHz	2173.(68)
$[\Phi_K]_{q=1}$ /mHz	-286485.(3079)
$[\phi_J]_{q=1}$ /mHz	-9.77(23)
$[\phi_K]_{q=1}$ /mHz	-18520.(195)
J_{MAX}, K_{aMAX}	42, 16
Freq _{MAX} /GHz	600
Nb lines	800 A et 596 E
Fit RMS /kHz	240

Tableau 7.3 – Ensemble des paramètres moléculaires déterminés par ERHAM pour l'état $\nu_t = 1$ de l'isotopologue ¹³C-2 de la molécule de formiate de méthyle.

	BELGI (cm ⁻¹)	BELGI (MHz)	BELGI (MHz)	α_t (MHz)	BELGI (MHz)	ERHAM (MHz)
	RAM	RAM	PAM		PAM	PAS
	$\nu_t = 0$ et $\nu_t = 1$	$\nu_t = 0$ et $\nu_t = 1$	$\nu_t = 0$ et $\nu_t = 1$		$\nu_t = 1$	$\nu_t = 1$
<i>A</i>	0.58658923(178)	17585.50271	19707.80374	-119.2242	19886.64004	19916.83(22)
<i>B</i>	0.29682136(198)	8898.48051	6776.44735	67.08217	6675.82409	6676.6408(11)
<i>C</i>	0.173496850(137)	5201.30471	5201.03716	26.30104	5161.58559	5161.78845(59)

Tableau 7.4 – Constantes rotationnelles A_{RAM} , B_{RAM} et C_{RAM} obtenues avec BELGI, puis transformées en A_{PAS} , B_{PAS} et C_{PAS} . Les paramètres rotationnels de $\nu_t = 1$ sont obtenus grâce aux constantes de rotation-vibration de la molécule mère du formiate de méthyle qui ont été calculées expérimentalement (MAEDA, DE LUCIA et HERBST 2008a). Une comparaison directe avec les constantes fournies par ERHAM est ainsi possible.

n/m	opérateur	paramètre	$v_t = 0,1$	$v_t = 0$	n/m	opérateur	paramètre	$v_t = 0,1$	$v_t = 0$
220	$(1 - \cos 3\gamma)/2$	V_3	369,33168(385)	407,1549(147)	642	$(1 - \cos 6\gamma)P_2^2$	N_v	$-0,312260(869)10^{-3}$	0,0
	P_2^2	F	5,4785214(464)	5,69168218		$(1 - \cos 6\gamma)P_a^2$	K_2	$0,84669(480)10^{-3}$	0,0
211	$P_\gamma P_a$	ρ	$0,084337567(345)$	$0,0845207(106)$		$(1 - \cos 6\gamma)(P_b^2 - P_c^2)$	c_{11}	$-0,1161265(889)10^{-3}$	0,0
202	P_2^2	A RAM	$0,58658823(178)$	$0,5857484(245)$		$(1 - \cos 6\gamma)(P_a P_b + P_b P_a)$	d_{ab}	$-0,29738(147)10^{-3}$	0,0
	P_b^2	B RAM	$0,29682136(198)$	$0,295997(182)$		$P_\gamma P_b^2$	M_v	$0,7960(365)10^{-8}$	0,0
	P_c^2	C RAM	$0,173496850(137)$	$0,172901(134)$		$2P_a^4(P_b^2 - P_c^2)$	c_3	$0,13176(197)10^{-7}$	0,0
440	$(P_a P_b + P_b P_a)$	D_{ab}	$-0,15976497(192)$	$-0,1573691(747)$	624	$(1 - \cos 3\gamma)P_a^4$	f_v	$0,91080(149)10^{-8}$	0,0
	$(1 - \cos 6\gamma)/2$	V_6	$25,40353(193)$	$25,40353(193)$		$(1 - \cos 3\gamma)P_b^2 P_c^2$	$k_5 J$	$0,4484(183)10^{-7}$	0,0
422	$P_\gamma P_a^2$	G_v	$0,27105(240)10^{-5}$	$0,4682(101)10^{-4}$		$(1 - \cos 3\gamma)P_a^4$	$k_5 K$	$-0,21242(275)10^{-6}$	0,0
	$2P_b^2(P_b^2 - P_c^2)$	c_1	0,0	0,0		$(1 - \cos 3\gamma)(P_a P_b + P_b P_a)P_c^2$	$d_{ab} J$	$0,46277(344)10^{-7}$	$0,9060(708)10^{-7}$
	$\sin 3\gamma(P_a P_c + P_c P_a)$	D_{ac}	$0,00074120(917)$	$-0,0040623(839)$		$(1 - \cos 3\gamma)(P_a^3 P_b + P_b P_a^3)$	$d_{ab} K$	$-0,83350(642)10^{-7}$	$0,3349(260)10^{-6}$
	$\sin 3\gamma(P_b P_c + P_c P_b)$	D_{bc}	$-0,00229820(140)$	$-0,0007557(425)$		$(1 - \cos 3\gamma)(P_a^2 P_b - P_b^2 P_a)$	$c_2 K$	$0,47452(372)10^{-7}$	0,0
	$(1 - \cos 3\gamma)P_2^2$	F_v	$0,01046256(804)$	$0,0124250(566)$		$P_b^2 P_c^2 P_2^2$	$k_2 J$	$0,4462(154)10^{-9}$	0,0
	$(1 - \cos 3\gamma)(P_b^2 - P_c^2)$	k_5	$-0,3062(148)10^{-4}$	0,0		$2P_2^2(P_b^2 - P_c^2)(P_b^2 - P_c^2)$	$c_1 K$	$0,18733(536)10^{-9}$	0,0
	$P_2^2 P_a^2$	c_2	$-0,43892(170)10^{-4}$	0,0		$\sin 3\gamma(P_b P_c + P_c P_b)P_2^2$	$D_{bc} J$	$-0,12682(268)10^{-7}$	0,0
	$(1 - \cos 3\gamma)(P_a P_b + P_b P_a)$	d_{ab}	$-0,00573380(154)$	$-0,013852(236)$	606	P_6^6	H_J	$-0,755(12)10^{-12}$	$-0,31(1)10^{-13}$
	$P_b^2(P_a P_b + P_b P_a)$	Δ_{ab}	0,0	$-0,16792(565)10^{-3}$		$P_a^2 P_d^2$	H_{JK}	$0,10555(83)10^{-10}$	0,0
413	$P_\gamma P_a P_b^2$	L_v	$0,1824(134)10^{-6}$	$-0,2045(247)10^{-5}$		$P_b^2 P_d^2$	H_{KJ}	$-0,34983(244)10^{-10}$	0,0
	$P_\gamma P_b^2$	k_1	$0,127972(329)10^{-4}$	0,0		P_6^6	H_K	$0,50362(252)10^{-10}$	0,0
	$P_\gamma(P_a(P_b^2 - P_c^2))$	c_4	$0,94726(730)10^{-6}$	0,0		$2P_a^4(P_b^2 - P_c^2)$	h_J	$-0,364(6)10^{-12}$	0,0
	$P_\gamma(P_a^2 P_b)$	δ_{ab}	$-0,343262(938)10^{-5}$	$0,39452(688)10^{-5}$		$P_a^2(P_b^2 - P_c^2)$	h_{JK}	$0,1996(22)10^{-11}$	$0,1130(25)10^{-11}$
404	$-P_a^2$	ΔJ	$0,24016(201)10^{-6}$	$0,1707(107)10^{-4}$		$(P_a^2(P_b^2 - P_c^2))$	h_K	$-0,1811(68)10^{-11}$	0,0
	$-P_a^4$	$\Delta J K$	$-0,235426(785)10^{-5}$	$0,15312(163)10^{-6}$		$P_a^4(P_a P_b + P_b P_a)$	$D_{ab} J J$	$0,2077(62)10^{-11}$	0,0
	$-2P_a^2(P_b^2 - P_c^2)$	ΔK	$0,576749(422)10^{-5}$	$-0,17369(181)10^{-5}$	615	$P_a^2(P_a^2 P_b + P_b P_a^2)$	$D_{ab} J K$	$-0,10787(148)10^{-10}$	0,0
	$-P_a^2(P_b^2 - P_c^2)$	δJ	$0,8245(100)10^{-7}$	$0,39739(813)10^{-7}$		$P_\gamma P_a P_a^4$	l_v	$0,14903(634)10^{-10}$	0,0
	$P_a^2(P_a P_b + P_b P_a)$	δK	$-0,41365(637)10^{-7}$	$0,108794(621)10^{-5}$					
	$(P_a^3 P_b + P_b P_a^3)$	$D_{ab} J$	$-0,46884(361)10^{-6}$	$0,24287(221)10^{-6}$					
		$D_{ab} K$	$0,134545(843)10^{-5}$	$0,13608(491)10^{-5}$					

Tableau 7.5 – L'ensemble des 52 paramètres de rotation-vibration-torsion obtenu par l'ajustement global des transitions associées à $v_t = 0$ et $v_t = 1$ de l'isotopologue $^{13}\text{C}-2$ du formiate de méthyle. Cet ajustement a été effectué par le programme BELGI basé sur le modèle du Hamiltonien dans le système d'axes RAM de la molécule. Ce résultat est comparé à celui issu de l'étude antérieure basée sur $v_t = 0$ uniquement (CARVALAL et al. 2009) où uniquement 27 paramètres ont été déterminés suite à l'ajustement de 936 transitions de $v_t = 0$. La notation $n = J + n$ est prise de ILYUSHIN, ALEKSEEV, DYUBKO et KLEINER 2003, où n est l'ordre total de l'opérateur, J est l'ordre de la partie de torsion et m celui de la partie de rotation. La notation [A, B] $_+$ = AB + BA est de même introduite dans ILYUSHIN, ALEKSEEV, DYUBKO et KLEINER 2003. Tous les paramètres sont en cm^{-1} sauf le paramètre ρ qui est sans unité. L'écart type sur chaque paramètre est noté entre parenthèses.

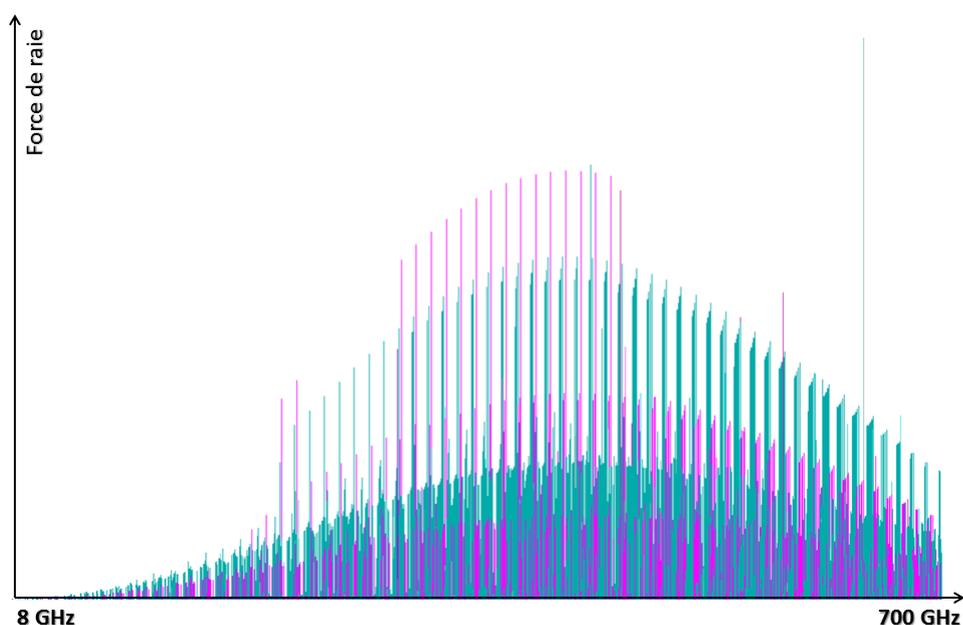


FIGURE 7.7 – Spectre théorique du formiate de méthyle ^{13}C -2 basé sur les paramètres du Tableau 7.5 et calculé jusqu'à $J=63$ à température ambiante. Les lignes en violet correspondent à l'état fondamental et celles en vert au premier état excité.

7.3.4 Détection de $\nu_t = 1$ de l'isotopologue ^{13}C -2 dans Orion KL.

Ce travail a été réalisé par J. Cernicharo et son équipe (Madrid), sur la base des raies identifiées dans ce travail de thèse. Orion KL est la source de formation d'étoiles la plus proche et est considérée comme une source chaude de température > 100 K. Elle est une des régions les plus étudiées dans l'espace dans le but d'expliquer sa complexité. Les radio-télescopes sont capables de pénétrer les nuages de poussière et de fournir d'importantes informations sur les phénomènes qui se manifestent à l'intérieur de ces nuages. Particulièrement le télescope IRAM 30-m est l'un des télescopes les plus sensibles (avec ALMA) dans le domaine millimétrique où les spectres émis par les molécules contenues dans Orion KL sont très intenses. Pour toutes ces raisons un balayage de la source Orion KL a été effectué par l'usage du télescope IRAM -30m entre septembre 2004 et janvier 2007. Depuis ces observations, plus de 3000 raies émises par 19 nouvelles espèces ont été identifiées dans le milieu interstellaire grâce aux travaux effectués en laboratoire par les spectroscopistes. En particulier, 135 transitions détectées dans Orion KL et qui correspondent au premier état excité des deux isotopologues ^{13}C ($\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ et $^{13}\text{HCOOCH}_3$) sont présentées dans la Figure 7.8. Cependant 4000 caractéristiques spectrales de ces observations restent non identifiées. Cette analyse a aussi abouti au calcul de la densité en colonne to-

tale des deux isotopologues ^{13}C qui est conforme au calcul précédent publié dans CARVAJAL et al. 2009. Dans le Tableau 7.6 sont présentés les calculs de la densité en colonne totale pour la molécule mère et les isotopologues du formiate de méthyle. Nous pouvons conclure que la densité en colonne de la molécule mère est de deux ordres de grandeur plus grande que la densité en colonne des divers isotopologues.

Espèce	Densité en colonne totale pour chaque état A et E	Source	Référence
^{12}C	$200 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$	Orion	Carvajal et al. <i>A&A</i> , 500 , 1109, (2009)
Isotopologues ^{13}C	$7,3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$	Orion	Carvajal et al. <i>A&A</i> , 500 , 1109, (2009)
Isotopologues ^{18}O	$1 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$	Orion	Tercero et al. <i>A&A</i> , 538 , A119, (2012)
DCOOCH_3	$7,8 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$	Orion	Margulès et al. <i>ApJ</i> , 714 , 1120, (2010)
(A/S) HCOOCH_2D	$5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$	Orion	Coudert et al. (Soumis dans ApJ)
Isotopologues ^{13}C	$6.6 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$	Orion	Basé sur le travail actuel de thèse

Tableau 7.6 – La densité de colonne totale dans les divers composantes interstellaires de la source Orion pour la molécule mères et les isotopologues du formiate de méthyle.

La publication résultante de ce travail a été récemment soumise dans la revue scientifique "Astronomy and Astrophysics". L'Appendice C contient une première version de l'article.

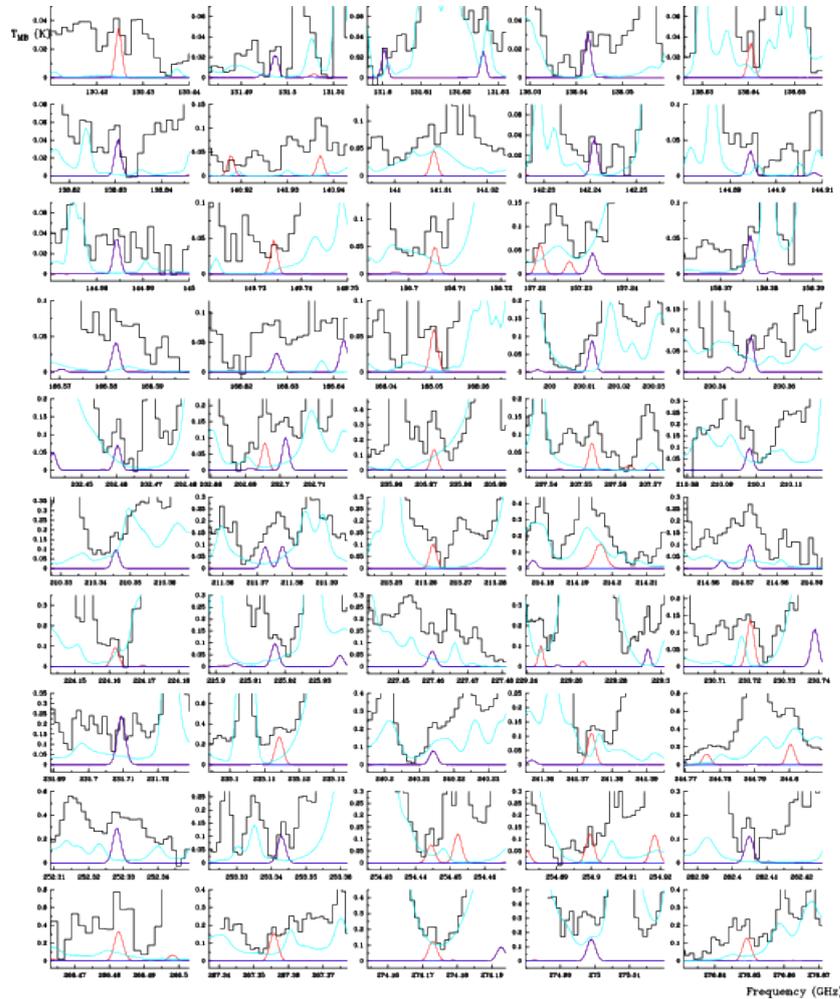


FIGURE 7.8 – Résultat de l'analyse des spectres astronomiques de Orion KL enregistrés avec le télescope IRAM-30m. Les raies en rouge pointent sur la détection du premier état excité de l'isotopomère $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$, celles en bleu reportent la détection de $\nu_t = 1$ de l'isotopomère $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$. Les raies en turquoise représentent un modèle global de toutes les molécules déjà détectées dans le spectre. Ce travail a été effectué par le programme MADEx de José Cernicharo avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local.

Chapitre 8

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

8.1 Conclusion

*L*a présente thèse a été menée dans le cadre d'un projet dont l'objectif est relié à l'étude de l'origine de la vie dans l'univers. Cette dernière est un problème scientifique très complexe qui exige la contribution de domaines variés dont la spectroscopie moléculaire. À notre niveau nous avons observé, au laboratoire, la signature spectrale de trois molécules organiques d'intérêt astrophysique. Particulièrement, le glycolaldéhyde est une molécule pré-biotique possible qui peut être reliée à l'origine de la vie. Ces molécules forment des cibles visées par des radio-télescopes comme IRAM-30m, ALMA, HERSCHEL et SOFIA dans le but de détecter leur présence dans les sources interstellaires. Au laboratoire nous modélisons les spectres de rotation par un ensemble de paramètres moléculaires apte de reproduire rigoureusement le spectre expérimental jusqu'à une limite supérieure des nombres quantiques J et K_a . Nous avons ainsi étudié divers problèmes théoriques complexes reliées à des effets de non-rigidité comme la rotation interne du groupement méthyle CH_3 dans le cas de la molécule du formiate de méthyle. Nous étions aussi fascinées par l'analyse des niveaux d'énergie excités surtout ceux présentant des perturbations causées par des interactions de rotation-vibration telles que les interactions de Coriolis. Nous avons enrichi les bases de données astrophysiques par des milliers de transitions mesurées au laboratoire à l'erreur expérimentale du spectromètre millimétrique et submillimétrique de Lille. Nous avons aussi fourni des ensembles de jeux moléculaires caractéristiques pour chaque niveaux de vibration étudié. Dans le cas d'interactions de rotation-vibration, plusieurs niveaux excités ont été modélisés par un seul jeu de constantes comme dans le cas du formiate de méthyle et du conformère *Cis* de l'isocyanure d'allyle. Ces jeux moléculaires sont de grande utilité car ils peuvent servir aussi à construire les fichiers d'entrée de programmes astronomiques sophistiqués comme le programme MADEX pour ensuite faciliter la tâche de modélisation des spectres astronomiques. En conclusion, l'analyse au laboratoire des spectres de rotation des molécules, sujet de la présente thèse, a résulté en un nombre d'informations indispensables aux astronomes qui ont effectivement abouti à des détections astronomiques.

1. Glycolaldéhyde :

Le glycolaldéhyde est le sucre le plus simple. 37 raies de l'état fondamental de la molécule mère ont été détectées dans la source Sagittarius B2. Le glycolaldéhyde et ses deux isomères, le formiate de méthyle et l'acide acétique, représentent une exception au principe d'énergie minimale qui a été particulièrement vérifié dans les nuages gazeux (LATTELAIS, PAUZAT, ELLINGER et CECCARELLI 2009). La chimie interstellaire à la base de la formation du glycolaldéhyde reste controversée. Cependant l'argumentation de sa formation sur les grains solides se renforce considérablement. L'analyse spectroscopique a concerné

les deux isotopologues ^{13}C dont les échantillons ont été achetés commercialement et ensuite déshydratés. Plus de 10000 raies ont été mesurées expérimentalement pour chaque isotopologues. Ces raies ont été publiées dans la 'Base de Donnée astronomique de Strasbourg' (CDS)¹. Les spectres ont été enregistrés avec le spectromètre mm et submm de Lille de 150 à 945 GHz. J'ai analysé les niveaux fondamentaux dans la totalité de la gamme enregistrée, quant aux trois premiers modes de vibration excités j'ai analysé les spectres jusqu'à 630 GHz. Chaque état était modélisé par le modèle théorique du Hamiltonien de Watson, ainsi huit jeux de paramètres ont résulté de l'analyse des deux isotopomères. Ces analyses ont abouti au calcul de la fonction de partition rotationnelle et vibrationnelle pour l'état fondamental, ν_1 , ν_2 , et ν_1 à différentes températures pour les deux isotopomères.

2. Isocyanure d'allyle :

Les hypothèses sur les processus chimiques à la base de la formation des molécules dans le milieu interstellaire sont basées sur les molécules qui ont déjà été détectées. Les bases de données astronomiques sont par conséquent pleines de raies relatives à de telles molécules. Cependant, peu de données existent sur les molécules qui n'ont pas encore été détectées et qui probablement ne vérifient pas les conditions du milieu interstellaire ainsi déduites. Ceci montre que non seulement la détection astronomique est importante mais aussi la non-détection qui peut intervenir dans la compréhension du milieu interstellaire. La molécule d'isocyanure d'allyle a été synthétisée au laboratoire par Dr. J.-C. Guillemin. Nous avons étudié en premier les états fondamentaux des deux conformères *Cis* et *Gauche* les plus stables. La différence d'énergie entre le conformère *Cis* et le conformère *Trans* empêche la conversion du conformère *Trans* le moins stable vers la forme la plus stable du conformère *Cis*. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine micro-onde de 4 à 18 GHz avec le spectromètre à transformée de Fourier de nos collaborateurs en Espagne et de 150 à 904 GHz avec le spectromètre mm et submm de Lille. J'ai analysé les spectres enregistrés à Lille et effectué un ajustement global des données micro-onde, mm et submm pour l'état fondamental de chacun des deux conformère. Le Hamiltonien théorique de Watson a été adopté dans l'analyse des états fondamentaux. J'ai aussi effectué un ajustement global des deux premiers niveaux de vibration $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 1$ du conformère *Cis* sur la base des données mm et submm. Cet ajustement est basé sur le modèle théorique du Hamiltonien de Watson additionné au Hamiltonien d'interaction de Coriolis. En effet, des interactions de Coriolis de type a et b existent entre les niveaux $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 1$. 7167 raies ont été analysées pour l'état fondamental du conformère *Cis*, 2972 raies pour l'état fondamental du conformère *Trans* et 3527 raies pour les ni-

1. <http://cdsarc.u-strasbg.fr/viz-bin/qcat?J/A+A/549/A96>

veaux $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 1$ en interaction. Nous avons calculé les fonctions de partition rotationnelles et vibrationnelles à différentes températures. Nous avons cherché l'isocyanure d'allyle dans Orion-KL. Cette molécule n'a pas été détectée dans les spectres astronomiques de balayage de cette source par le télescope IRAM-30m, néanmoins les limites supérieures de la densité en colonne ont été déterminées.

3. Formiate de méthyle :

Le formiate de méthyle est très abondant dans le milieu interstellaire et particulièrement dans la source Orion-KL. En effet, le milieu interstellaire est riche de molécules comportant un groupement de méthyle CH_3 . Orion-KL est caractérisée par la présence de molécules à une température suffisamment élevée pour que leurs premiers niveaux excités puissent être peuplés. En particulier, les états de torsion $\nu_t = 0, 1$ et 2 et éventuellement 3 du groupe méthyle sont peuplés à la température d'Orion KL. Ainsi, des raies relatives à l'état fondamental, à $\nu_t = 0, 1$ et 2 de la molécule mère du formiate de méthyle ont été détectées dans Orion KL. Les isotopologues du formiate de méthyle ont aussi été sujets d'études et leur détection a été reportée. La détection des isotopologues est indispensable dans le calcul du rapport isotopique qui permet à son tour de suivre l'évolution chimique du milieu galactique. Nous avons étudié au laboratoire les états $\nu_t = 0$ et 1 de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ du formiate de méthyle. La molécule a été synthétisée par la Dr J.-C. Guillemin. Les spectres ont été enregistrés sur le spectromètre mm et submm à Lille, de 50 à 100 GHz et de 150 à 940 GHz avec la chaîne à multiplication de fréquence et de 100 à 150 GHz avec le carcinotron. L'analyse de l'état fondamental était une continuation d'un travail antérieur publié par CARVAJAL et al. 2009. J'ai utilisé les prédictions générés à la base des 27 paramètres déterminés précédemment par un ajustement avec le modèle théorique du Hamiltonien RAM implémenté dans le programme BELGI. L'analyse du premier état de torsion $\nu_t = 1$ du groupement méthyle était plus difficile à cause du doublement par effet tunnel des niveaux de rotation qui est plus accentué pour $\nu_t = 1$ par rapport à $\nu_t = 0$. Cette analyse est passée par plusieurs étapes et a nécessité l'usage de plusieurs programmes d'ajustement : ASFIT, ERHAM puis BELGI. Ainsi, j'ai analysé en premier les raies type A et effectué un ajustement avec le programme ASFIT, ensuite j'ai analysé les raies type E et utilisé le programme ERHAM pour ajuster les raies type A et E de $\nu_t = 1$. Finalement, nous avons effectué un ajustement global avec le programme BELGI de $\nu_t = 0$ et 1 de 9455 raies qui a nécessité la libération de 52 paramètres pour atteindre une déviation standard de 40 kHz. L'ordre de grandeur de la limite supérieure des nombres quantiques est resté le même par comparaison à la précédente étude, cependant la qualité de l'ajustement s'est améliorée et la valeur du paramètre V_3 a changé considérablement grâce

à la levée de corrélations entre les paramètres. L'état $\nu_t = 1$ de l'isotopologue $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ du formiate de méthyle a été détecté dans les spectres astronomique d'IRAM-30m qui balayaient Orion KL et l'analyse a été effectuée avec le programme MADEX par l'équipe de José Cernicharo.

8.2 Perspectives

Un nombre significatif de molécules ont été sujet de détection dans le milieu interstellaire grâce à la procédure d'analyse spectroscopique au laboratoire. Nous avons présenté l'étude de trois molécules interstellaires mais d'autres molécules restent toujours exotiques et devront être analysées au laboratoire pour ensuite mener à de futures détections. Cette continuation de l'analyse spectroscopique est motivée par de continuelles détections de molécules interstellaires. Particulièrement, les molécules organiques complexes présentent un réel potentiel de détection et très récemment la molécule d'acétate de méthyle a été détectée dans les spectres astronomiques du télescope IRAM-30m balayant la source Orion-KL (TERCERO, KLEINER, CERNICHARO, NGUYEN, LÓPEZ et CARO 2013). D'autre part, l'analyse des spectres moléculaires est motivée par la complexité des problèmes physiques rencontrés. Par exemple, l'abondance de la molécule de formiate de méthyle a conduit à la détection d'un grand nombre de transitions associées à la molécule mère mais aussi à ses isotopologues qui sont moins abondants d'un facteur 100 approximativement. Ce fait augmente généralement le poids sur d'éventuelle détection interstellaire des états excités de la molécule mère du formiate de méthyle. Tout particulièrement l'état de torsion $\nu_t = 3$ n'a pas encore été sujet de détection mais sa détection est prometteuse par comparaison aux isotopologues du formiate de méthyle. L'analyse spectroscopique de l'état $\nu_t = 3$ est compliquée à cause d'une interaction avec le mode de torsion C-O et le mode de pliage COC et son analyse nécessite la construction d'un modèle approprié au traitement de cette interaction. Il est aussi important d'indiquer qu'au niveau astrophysique une non-détection est également importante et incite divers points d'interrogations. Par exemple dans le cas des molécules nitriles ou bien de ses isomères leur absence dans la source Orion-KL permet de comprendre les propriétés de ce nuage qui sont non favorables à la composition de telles molécules. A ce titre le laboratoire PhLAM est partenaire de l'ANR IMOLABS qui vise l'étude en laboratoire de nitriles. Ce projet démarrera en janvier 2014.

Première partie

Bibliographie

Bibliographie

- ALEKSEEV E. A., MOTIYENKO R. A. et MARGULÈS L. (2012). « MILLIMETER- AND SUBMILLIMETER- WAVE SPECTROMETERS ON THE BASIS OF DIRECT DIGITAL FREQUENCY SYNTHESIZERS ». *R&R* vol. 3, p. 75–88 (cf. p. 27).
- BECKE A. D. (2009). « Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange ». *J. Mol. Spectrosc.* vol. 156, p. 164–189 (cf. p. 102).
- BELTRÁN M. T., CODELLA C., VITI S., NERI R. et CESARONI R. (2009). « FIRST DETECTION OF GLYCOLALDEHYDE OUTSIDE THE GALACTIC CENTER ». *ApJ* vol. 690, p. L93–L96 (cf. p. 79, 80).
- BLAKE A. G., SUTTON E. C., MASSIN C. R. et PHILLIPS T. G. (1987). « MOLECULAR ABUNDANCES IN OMC-1 : THE CHEMICAL COPMPOSITION OF INTERSTELLAR MOLECULAR CLOUDS AND THE INFLUENCE OF MASSIVE STAR FORMATION ». *ApJ* vol. 315, p. 621–645 (cf. p. 121).
- BOUCHEZ A., MARGULÈS L., MOTIYENKO R. A., GUILLEMIN J.-C., WALTERS A., BOTTINELLI S. et CECCARELLI C. (2012). « The submillimeter spectrum of deuterated glycolaldehydes ». *A & A* vol. 540, A51–A55 (cf. p. 82).
- BROWN P. D., CROFTS J. G., GARDNER F. F., GODFREY P. D., ROBINSON B. J. et WHITEOAK J. B. (1975). « DISCOVERY OF INTERSTELLAR METHYL FORMATE ». *ApJ* vol. 197, p. L9–L31 (cf. p. 118).
- BUNKER P. R. et JENSEN P. (1984). *MOLECULAR SYMMETRY AND SPECTROSCOPY*. ed. Cavers, P. B., NRC Research Press (cf. p. 30, 32–35, 37, 45, 49–51).
- BURKHARD D. G. et DENNISON D. M. (1951). « THE MOLECULAR STRUCYURE OF METHYL ALCOHOL ». *Phys. Rev.* vol. 84, p. 408–417 (cf. p. 66).
- BUTLER R. A. H., DE LUCIA F. C., PETKIE D. T. et AL. et (2001). « THE MILLIMETER- AND SUBMILLIMETER-WAVE SPECTRUM OF GLYCOLALDEHYDE (CH₂OHCHO) ». *ApJS* vol. 134, p. 319–321 (cf. p. 82).
- CARBONNIERE P. et POUCHAN P. (2012). « MODELISATION OF VIBRATIONAL SPECTRA BEYOND THE HARMONIC APPROXIMATION FROM AN ITERATIVE VARIATION-

- PERTURBATION SCHEME : THE FOUR CONFORMERS OF THE GLYCOLALDEHYDE. » *Theor. Chem. Acc.* vol. 131, 1183–1190 (cf. p. 88).
- CARROLL P. B., DROUIN B. J. et WIDICUS WEAVER S. L. (2010). « THE SUBMILLIMETER SPECTRUM OF GLYCOLALDEHYDE ». *ApJ* vol. 723, p. 845–849 (cf. p. 82).
- CARVAJAL M., KLEINER I. et DEMAISON J. (2010). « GLOBAL ASSIGNMENT AND EXTENSION OF MILLIMETER-AND SUBMILLIMETER-WAVE SPECTRAL DATABASE OF $^{13}\text{C}_1$ -METHYL FORMATE ($\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$) IN THE GROUND AND FIRST EXCITED STATES ». *ApJS* vol. 190, p. 315–321 (cf. p. 60).
- CARVAJAL M., KLEINER I., SENENT M. L., HAYKAL I., MARGULÈS L., MOTIYENKO R. A., HUET T. R., TERCERO B. et CERNICHARO J. « MOLECULAR CHARACTERIZATION AND INTERSTELLAR IDENTIFICATION OF MOLECULAR SPECIES WITH LARGE AMPLITUDE TORSIONAL MODES. » *ASTROMOL Conference, Sevilla, 14-16 November 2012* (cf. p. 4).
- CARVAJAL M. et al. (2009). « ROTATIONAL SPECTRUM OF ^{13}C -METHYL FORMATE ($\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$) AND DETECTION OF THE TWO ^{13}C -METHYL FORMATE IN ORION ». *A&A* vol. 500, p. 1109–1118 (cf. p. 121, 123, 125, 131, 137, 139, 144).
- CERNICHARO J. (2012). « LABORATORY ASTROPHYSICS AND ASTROCHEMISTRY IN THE HERSCHEL/ALMA ERA ». T. 58. European Conference on Laboratory Astrophysics - ECLA. Stehlé, C., Joblin, C. et d'Hendecourt, L., p. 251–261 (cf. p. 107).
- CHAO J., HALL K. R., MARSH K. N. et WILHOIT R. C. (1986). « THERMODYNAMIC PROPERTIES OF KEY ORGANIC OXYGEN COMPOUNDS IN THE CARBON RANGE C_1 TO C_4 . PART 2. IDEAL GAZ PROPERTIES. » *J. Phys. Chem. Ref. Data* vol. 15, p. 1369–1383 (cf. p. 124).
- CHROSTOWSKA A., MATRANE A., MAKI D., KHAYAR S., USHIKI H., GRACIAA A., BELACHEMI L. et GUILLEMIN J.-C. (2012). « ARE UNSATURATED ISOCYANIDES SO DIFFERENT FROM THE CORRESPONDING NITRILES? » *ChemPhysChem.* vol. 13, p. 226 (cf. p. 95).
- CHURCHWELL E. et WINNEWISSER G. (1975). « OBSERVATION OF METHYL FORMATE IN THE GALACTIC CENTER ». *A&A* vol. 45, p. 229–231 (cf. p. 118).
- COCINERO E. J., LESARRI A., ÉCIJA P., GRABOW J.-U., FERNÁNDEZ J. A. et CASTAÑO F. (2010). « CONFORMATIONAL EQUILIBRIA IN VANILLIN AND ETHYLVANILLIN ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* vol. 12, p. 12486 (cf. p. 95).
- COUDERT L., MARGULÈS L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A., MØLLENDAL H. et GUILLEMIN J.-C. (2012). « THE MILLIMETER AND SUBMILLIMETER-WAVE SPECTRUM OF THE DOUBLY DEUTERATED SPECIES OF METHYL FORMATE HCOOCD_2H ». *A&A* vol. 543, A46–A51 (cf. p. 121).
- CRAWFORD B. L. (1940). « THE PARTITION FUNCTION AND ENERGY LEVELS OF MOLECULES WITH INTERNAL ROTATIONAL MOTIONS ». *J. Chem. Phys.* vol. 8, p. 273–281 (cf. p. 64).

- CURL R. F. (1959). « MICROWAVE SPECTRUM, BARRIER TO INTERNAL ROTATION, AND STRUCTURE OF METHYL FORMATE ». *J. Chem. Phys.* vol. 30, p. 1529–1536 (cf. p. 120, 121, 123).
- DAHL C., GENZEL L., GOY L., GRÜNER G., KOTTHAUS J. P., KOZLOV G., NUSS M. C., ORENSTEIN J. et VOLKOV A. (1998). *MILLIMETER AND SUBMILLIMETER WAVE SPECTROSCOPY OF SOLIDS*. ed. Grüner, G., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (cf. p. 20).
- DEMAISON J, MARGULÈS L., KLEINER I. et CSÁSZÁR A. G. (2010). « EQUILIBRIUM STRUCTURE IN THE PRESENCE OF INTERNAL ROTATION : A CASE OF STUDY OF CIS-METHYL FORMATE ». *J. Mol. Spectrosc.* vol. 259, p. 70–79 (cf. p. 66).
- DEMAISON J., VOGT J., HÜTTNER W. et WŁODARCZAK G. (2011). *ASYMMETRIC TOP MOLECULES PART 2*. Springer (cf. p. 51).
- DEMYK K., BOTTINELLI S., CAUX E., VASTEL C., CECCARELLI C., KAHANE C. et CASTETS A. (2010). « TIMASSS : THE IRAS16293-2422 MILLIMETER AND SUBMILLIMETER SPECTRAL SURVEY : TENTATIVE DETECTION OF DEUTERATED METHYLE FORMATE (DCOOCH₃) ». *A&A* vol. 517, A17–A22 (cf. p. 121).
- DEMYK K., WŁODARCZAK G. et CARVAJAL M. (2008). « DETECTION OF VIBRATIONALLY EXCITED METHYL FORMATE IN W51 e2 ». *A&A* vol. 489, p. 589–600 (cf. p. 119).
- GARROD R., WEAVER S. L. W. et HERBST E. (2008). « COMPLEX CHEMISTRY IN STAR-FORMATION REGIONS : AN EXPANDED GAS-GRAIN WARM-UP CHEMICAL MODEL ». *ApJ* vol. 682, p. 283–302 (cf. p. 122).
- GORDY W. et COOK R.L. (1984). *MICROWAVE MOLECULAR SPECTRA*. JOHN WILEY & SONS (cf. p. 30, 53, 57, 59, 61, 87).
- GOUBET, M. AND HUET, T. R. AND HAYKAL, I. AND MARGULÈS, L. AND PIRALI, O. AND ROY, P. « THE THZ SPECTRUM OF GLYCOLALDEHYDE. » *66rd International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 20-24, 2011* (cf. p. 4).
- GOUBET M., HUET T. R., HAYKAL I., MARGULÈS L., PIRALI O. et ROY P. « THE THZ SPECTRUM OF GLYCOLALDEHYDE. » *HRMS DIJON 2011* (cf. p. 4).
- GRAF Urs U. et al. (2007). *GREAT : the German first light heterodyne instrument for SOFIA*. DOI : 10.1117/12.768027. URL : <http://dx.doi.org/10.1117/12.768027> (cf. p. 11).
- GRONER P. (1992). « LARGE-AMPLITUDE MOTION TUNNELING PARAMETERS IN EFFECTIVE ROTATIONAL HAMILTONIANS FROM ROTATION-INTERNAL ROTATION THEORY ». *J. of Mol. Spectrosc.* vol. 156, p. 164–189 (cf. p. 71).
- (1997). « EFFECTIVE ROTATIONAL HAMILTONIAN FOR MOLECULES WITH TWO PERIODIC LARGE-AMPLITUDE MOTIONS ». *J. Chem. Phys.* vol. 98, p. 4483–4498 (cf. p. 71).

- GRONER P., ALBERT S., HERBST E. et DE LUCIA F. C. (1993). « DIMETHYL ETHER : LABORATORY ASSIGNMENT AND PREDICTIONS THROUGH 600 GHz. » *ApJ* vol. 500, p. 5648–5652 (cf. p. 71).
- HAYKAL I., MARGULÈS L., HUET T. R. et MOTIYENKO R. A. « Spectroscopie Submillimétrique des espèces ^{13}C du glycolaldhyde. » *JFLP LILLE 2011* (cf. p. 4).
- HAYKAL I., MARGULÈS L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A., CARVAJAL M., KLEINER I., GUILLEMIN J.-C., TERCERO B. et CERNICHARO J. « MILLIMETER AND SUBMILLIMETER WAVE SPECTRA OF THE $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ ISOTOPOLOG OF METHYLFORMATE IN THE GROUND STATE AND IN THE FIRST EXCITED TORSIONAL STATE. » *IMAMPC 2013, Lille, France, July 2-5, 2013* (cf. p. 3).
- « MILLIMETER AND SUBMILLIMETER WAVE SPECTRA OF THE $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ ISOTOPOLOG OF METHYLFORMATE IN THE GROUND STATE AND IN THE FIRST EXCITED TORSIONAL STATE. » *68rd International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 17-21, 2013* (cf. p. 3).
- HAYKAL I., MARGULÈS L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A., CARVAJAL M., KLEINER I., GUILLEMIN J.-C., TERCERO B. et CERNICHARO J. « Millimeter- and submillimeter-wave spectra of $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ in $\nu_t=0$ and 1 ». *HRMS, Budapest, 25-30 august, 2013* (cf. p. 3).
- HAYKAL I., MARGULÈS L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A. et GUILLEMIN J. C. « PROSPECTIVE WORK FOR ALMA : THE MILLIMETERWAVE AND SUBMILLIMETERWAVE SPECTRUM OF ^{13}C -GLYCOLALDEHYDE. » *66rd International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 20-24, 2011* (cf. p. 4).
- HAYKAL I., MARGULÈS L., MOTIYENKO R. A. et HUET T. R. « SPECTROSCOPY OF ASTROPHYSICAL MOLECULES ». *HiResMIR summer school, Fréjus, France, June 3-7, 2013* (cf. p. 3).
- HAYKAL I., MOTIYENKO R. A., MARGULÈS L. et HUET T. R. (2013). « MILLIMETER- AND SUBMILLIMETER- WAVE SPECTRA OF ^{13}C -GLYCOLALDEHYDES. » *A&A* vol. 549, A96–A101 (cf. p. 3).
- HAYKAL I. et al. « THE CM-, MM- AND SUBMM-WAVE SPECTRUM OF ALLYL ISOCYANIDE AND RADIOASTRONOMICAL OBSERVATIONS IN ORION KL AND THE PRIMOS LINE SURVEY. » *68rd International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 17-21, 2013* (cf. p. 3).
- HAYKAL I. et al. « The cm-, mm- and submm-wave spectrum of allyl isocyanide and radioastronomical observations in Orion KL and the primos line survey ». *HRMS, Budapest, 25-30 august, 2013* (cf. p. 3).
- HAYKAL I. et al. (2013). « THE CM-, MM- AND SUBMM-WAVE SPECTRUM OF ALLYL ISOCYANIDE AND RADIOASTRONOMICAL OBSERVATIONS IN ORION KL AND THE PRIMOS LINE SURVEY. » *ApJ* vol. 777, 120–127 (cf. p. 3).

- HAYKAL I. and Margulès L., HUET T. R., MOTIYENKO R. A. et GUILLEMIN J. C. « PROSPECTIVE WORK FOR ALMA : THE MILLIMETERWAVE AND SUBMILLIMETERWAVE SPECTRUM OF ^{13}C -GLYCOLALDEHYDE. » *HRMS DIJON 2011* (cf. p. 4).
- HECHT K. T. et DENNISON D. M. (1957a). « HINDERED ROTATION IN MOLECULES WITH REALTIVELY HIGH POTENTIAL BARRIERS ». *Phys. Rev.* vol. 26, p. 31–47 (cf. p. 66).
- (1957b). « VIBRATION-HINDERED ROTATION INTERACTIONS IN METHYL ALCOHOL. THE J=0-1 TRANSITION ». *Phys. Rev.* vol. 26, p. 48–69 (cf. p. 66).
- HERBST E. et DISHOECK E. F. van (2009). « COMPLEX ORGANIC INTERSTELLAR MOLECULES ». *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* vol. 47, 427–526 (cf. p. 6).
- HERSCHACH D. R. (1959). « CALCULATION OF ENERGY LEVELS FOR INTERNAL TORSION AND OVER-ALL ROTATION. III ». *J. Chem. Phys.* vol. 31, p. 91–108 (cf. p. 65, 66).
- HOLLIS J. M. et LOVAS F. J. & Jewell P. R. (2000). « INTERSTELLAR GLYCOLALDEHYDE : THE FIRST SUGAR ». *ApJ* vol. 540, p. L107–L110 (cf. p. 78).
- HOLLIS J. M., VOGEL S. N. et SNYDER L. E. et al (2001). « THE SPATIAL SCALE OF GLYCOLALDEHYDE IN THE GALACTIC CENTER ». *ApJ* vol. 554, p. L81–L85 (cf. p. 118).
- HORN A., MØLLENDAL H., SEKIGUCHI O., UGGERUD E., ROBERTS H., HERBST E., VIGIANO A. A. et FRIDGRN T. D. (2004). « THE GAZ-PHASE FORMATION OF METHYL FORMATE IN HOT MOLECULAR CORES ». *ApJ* vol. 611, p. 605–614 (cf. p. 122).
- ILYUSHIN V., ALEKSEEV E.A., DYUBKO S.F. et KLEINER I. (2003). « THE SECOND TORSIONQL STATE OG ACETIC ACID ». *J. Mol. Spectrosc.* vol. 220, 170–186 (cf. p. 137).
- ILYUSHIN V., KRYVDA A. et ALEKSEEV E. (2009). « A NEW JOINT ANALYSIS OF THE GROUND AND FIRST EXCITED TORTIONAL STATES OF METHYLFORMATE ». *J. Mol. Spectrosc.* vol. 255, p. 32–38 (cf. p. 127, 128).
- JENSEN P. et BUNKER P. R. (2000). *COMPUTATIONAL MOLECULAR SPECTROSCOPY*. JOHN WILEY & SONS (cf. p. D-1).
- JETZKI M., LUCKHAUS D. et SIGNORELL R. (2004). « FERMI RESONANCE AND CONFORMATION IN GLYCOLADEHYDE PARTICULES ». *Can. J. Chem.* vol. 82, 915–924 (cf. p. 88).
- JØRGENSEN J. K., FAVRE C., BISSCHOP S. E. et AL. et (2012). « DETECTION OF THE SIMPLEST SUGAR, GLYCOLADEHYDE, IN A SOLAR-TYPE PROROSTAR WITH ALMA ». *ApJ* vol. 757, p. L4–L16 (cf. p. 10, 80, 81).
- KARKAWA Y., OKA K., ODASHIMA H., TAKAGI K. et TSUNEKAWA S. (2001). « THE MICRO-WAVE SPECTRUM OF METHYL FORMATE (HCOOCH_3) IN THE FREQUENCY RANGE FROM 3 TO 300 GHZ ». *J. of Mol. Spectrosc.* vol. 210, p. 196–212 (cf. p. 127).
- KAWAGUCHI K., OHISHI M., ISHIKAWA S.-I. et KAIFU N. (1992). « DETECTION OF HNCCC IN TMC-1 ». *Astrophys. J. Lett. Part 2* vol. 386, p. L51 (cf. p. 94).

- KLEINER I. (1998). « DYNAMICS OF ONE-DIMENSIONAL LARGE AMPLITUDE MOTIONS : MOLECULAR HAMILTONIANS ». *J. Chim. Phys.* vol. 95, p. 1831–1875 (cf. p. 75).
- (2010). « ASYMMETRIC-TOP MOLECULES CONTAINING ONE METHYL-LIKE INTERNAL ROTOR : METHODS AND CODES FOR FITTING AND PREDICTING SPECTRA ». *J. Mol. Spectrosc.* vol. 260, p. 1–18 (cf. p. 64, 68, 73).
- KOBAYASHI K., OGATA K., TSUNEKAWA S. et TAKANO S. (2007). « TORSIONALLY EXCITED METHYL FORMATE IN ORION KL ». *ApJ* vol. 657, p. L17–L19 (cf. p. 119).
- LARSON H. P., DAVIS D. S., BLACK J. H. et FINK U. (1985). « INTERSTELLAR ABSORPTION FEATURES TOWARD THE COMPACT INFRARED SOURCE W33A ». *Astrophys. J.* vol. 299, p. 873 (cf. p. 94).
- LATTELAIS M., PAUZAT F., ELLINGER Y. et CECCARELLI C. (2009). « INTERSTELLAR COMPLEX ORGANIC MOLECULES AND THE MINIMUM ENERGY PRINCIPLE ». *ApJ* vol. 696, p. L133–L133 (cf. p. 80, 95, 118, 142).
- LAVRICH R. J., PLUSQUELLIC D. E., SUENRAM R. D., FRASER G. T., HIGHT A. R. et TUBERGEN M. J. (2003). « EXPERIMENTAL STUDIES OF PEPTIDE BONDS : IDENTIFICATION OF THE C_7^{EQ} CONFORMATION OF THE ALANINE DIPEPTIDE ANALOG N-ACETYL-ALANINE N'-METHYLAMIDE FROM TORSION-ROTATION INTERACTION ». *J. Chem. Phys.* vol. 118, p. 1253–1264 (cf. p. 66).
- LIN C. C. et SWALEN J. D. (1959). « INTERNAL ROTATION AND MICROWAVE SPECTROSCOPY ». *Rev. Mod. Phys.* vol. 31, p. 841–892 (cf. p. 63, 68, 130).
- MAEDA A., DE LUCIA F. C. et HERBST E. (2008a). « SUBMILLIMETER-WAVE SPECTRA OF $H^{12}COOH_3$ AND $H^{13}COOH_3$ IN EXCITED CH_3 TORSIONAL STATES ». *J. of Mol. Spectrosc.* vol. 251, p. 293–300 (cf. p. 120, 132, 136).
- (2008b). « SUBMILLIMETER-WAVE SPECTRUM OF $H^{12}COOCH_3$ AND $H^{13}COOCH_3$ IN THE CH_3 TORSIONAL STATES ». *J. Mol. Spectrosc.* vol. 251, p. 293–300 (cf. p. 127).
- MAEDA A., MEDVEDEV I. R., DE LUCIA F. C., HERBST E. et GRONER P. (2008). « THE MILLIMETER- AND SUBMILLIMETER-WAVE SPECTRUM OF $^{13}C_1$ -METHYL FORMATE ($H^{13}COOCH_3$) IN THE GROUND STATE ». *ApJ* vol. 175, p. 138–146 (cf. p. 71, 127).
- MARGULÈS L., COUDERT L. H., MØLLENDAL H., GUILLEMIN J.-C., HUET T. R. et JANEČKOVÀ R. (2009). « THE MICROWAVE SPECTRUM OF THE MONO DEUTERATED SPECIES OF METHYL FORMATE $HCOOCH_2D$ ». *J. of Mol. Spectrosc.* vol. 254, p. 55–68 (cf. p. 121).
- MARGULÈS L., HUET T. R., DEMAISON J., CARVAJAL M., KLEINER I., MØLLENDAL H., TERCERO B., MARCELINO N. et CERNICHAO J. (2010). « ROTATIONAL SPECTRUM AND TENTATIVE DETECTION OF $DCOOCH_3$ -METHYL FORMATE IN ORION ». *ApJ* vol. 714, p. 1120–1130 (cf. p. 121, 124).

- MARSTOKK K. M. et MØLLENDAL H. (1970). « MICROWAVE SPECTROM AND DIPOLE MOMENT OF GLYCOLALDEHYDE ». *J. Mol. Struct.* vol. 5, p. 205–213 (cf. p. 82).
- MILAM S. N., SAVAGE C., BREWSTER M. A., ZIURYYS L. M. et AL. et (2005). « THE $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ISOTOPIC GRADIENT DERIVED FROM MILLIMETER TRANSITIONS OF CN : THE CASE FOR GALACTIC CHEMICAL EVOLUTION ». *ApJ* vol. 634, p. 1126–1126 (cf. p. 82).
- MØLLENDAL H. (1973). « MICROWAVE SPECTRA OF ISOTOPIC GLYCOLALDEHYDES, SUBSTITUTION STUCTURE, INTERMOLECULAR HYDROGEN BOND AND DIPOLE MOMENT ». *J. Mol. Struct.* vol. 16, p. 259–270 (cf. p. 82, 84, 86).
- MOTIYENKO R. A., MARGULÈS L., HAYKAL I., HUET T. R., COCINERO E. J., ÉCIJA P., FERNÁNDEZ J. A., F. Lessari A. Castaño. et GUILLEMIN J.-C. « ROTATIONAL SPECTROSCOPY OF ISOCYANIC MOLECULES : ALLYL ISOCYANIDE AND DIISO-CYANOMETHANE. » *67rd International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 18-21, 2012* (cf. p. 4).
- MOTIYENKO R.A., MARGULÈS L., ALEKSEEV E.A., GUILLEMIN J.-C. et DEMAISON J. (2010). « Centrifugal distortion analysis of the rotational spectrum of aziridine : Comparison of different Hamiltonians ». *J. of Mol. Spectrosc.* vol. 264, p. 94–99 (cf. p. 56).
- NEILL J. L., MUCKLE M. T., ZALESKI D. P., STEBER A. L., PATE B. H., LATTANZI V., SPEZANO S., MCCARTHY M. C. et REMIJAN A. (2012). « LABORATORY AND TENTATIVE INTERSTELLAR DETECTION OF TRANS-METHYL FORMATE USING THE PUBLICITY AVAILABLE GREEN BANK TELESCOPE PROMOS SYRVEY ». *ApJ* vol. 755, p. 153–163 (cf. p. 120).
- OESTERLING L. C., ALBERT S., DE LUCIA F. C., SASTRY K. V. L. N. et HERBST E. (1999). « OBSERVATION OF METHYL FORMATE IN THE GALACTIC CENTER ». *ApJ* vol. 521, p. 255–260 (cf. p. 118).
- OGATA K., ODASHIMA H., TAKAGI K. et TSUNEKAWA S. (2004). « GLOBAL FIT OF ROTATIONAL TRANSITIONS OF METHYL FORMATE (HCOOCH_3) IN THE GROUND AND FIRST EXCITED TORTIONAL STATES ». *J. of Mol. Spectrosc.* vol. 225, p. 14–32 (cf. p. 119, 127).
- PARK Y. et KENNEY J. S. (2003). « ADAPTIVE DIGITAL PREDISTORTION LINEARIZATION OF FREQUENCY MULTIPLIERS ». *IEEE* vol. 51, p. 2516–2522 (cf. p. 17, 18).
- PICKETT H. M. (1991). « THE FITTING AND PREDICTION OF VIBRATION-ROTATION SPECTRA WITH SPIN INTERACTIONS ». *J. Mol. Spectrosc.* vol. 148, p. 371–377 (cf. p. 70).
- RÄISÄNEN A. V. (1992). « FREQUENCY MULTILIERS FOR MILLIMETER AND SUBMILLIMETER WAVELENGTHS ». *IEEE* vol. 80, p. 1842–1852 (cf. p. 16, 17).

- REY M., AVILES-MORENO J.R. et HUET T.R. (2006). « THE HYPERFINE STRUCTURE OF SUGARS INVESTIGATED BY MICROWAVE SPECTROSCOPY AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS ». *Chem. Phys. Lett.* vol. 430, p. 121–126 (cf. p. 82).
- SEMENT M. L. (2004). « Ab Initio Study of the Torsional Spectrum of Glycolaldehyde ». *TJ. Phys. Chem. A* vol. 108, p. 6286–6293 (cf. p. 86, 88).
- SEMENT M. L., VILLA M., MELÉNDEZ F. J. et DOMÍNGUEZ-CÓMEZ R. (2005). « AB INITIO STUDY OF THE ROTATIONAL-TORSIONAL SPECTRUM OF METHYL FORMATE ». *ApJ* vol. 627, p. 567–576 (cf. p. 120, 123–125).
- SORRELL W. H. (2001). « ORIGIN OF AMINO ACIDS AND ORGANIC SUGARS IN INTERSTELLAR CLOUDS ». *ApJ* vol. 555, p. 129–132 (cf. p. 79).
- TAKANO S., SAKAI Y., KAKIMOTO S., SASAKI M. et KOBAYASHI K. (2012). « DETECTION OF METHYL FORMATE IN THE SECOND TORSIONALLY EXCITED STATE ($\nu_t = 2$) IN ORION KL ». *PASJ* vol. 64, p. 89–97 (cf. p. 120).
- TERCERO B., KLEINER I., CERNICHARO J., NGUYEN H. V. N, LÓPEZ A. et CARO G. M. Muñoz (2013). « Discovery of Methyl Acetate and Gauche Ethyl Formate in Orion ». *Astrophysical Journal Letters* vol. 770, p. L13–L19 (cf. p. 145).
- TERCERO B., MARGULÈS L., CARVAJAL M., MOTIYENKO R. A., HUET T. R., ALEKSEEV E. A., KLEINER I., GUILLEMIN J. C., MØLLENDAL H. et CERNICHARO J. (2012). « MICROWAVE AND SUBMILLIMETER SPECTROSCOPY AND FIRST ISM DETECTION OF ^{18}O -METHYL FORMATE ». *A&A* vol. 538, A119–A131 (cf. p. 120).
- TUDORIE M., ILYUSHIN V., AUWERA J. V., PIRALI O., ROY P. et HUET T. R. (2012). « SYNCHROTRON FTIR SPECTROSCOPY OF WEAK TORSIONAL BANDS : A CASE STUDY OF CIS-METHYL FOMATE ». *J. Chem. Phys.* vol. 137, p. 064304–064313 (cf. p. 60, 61, 124).
- WATSON J. K. G. (1977). *ASPECTS OF QUARTIC AND SEXTIC CENTRIFUGAL EFFECTS ON ROTATIONAL ENERGY LEVELS*. T. 6. ed. Durig, J. M., Elsevier, Amsterdam (cf. p. 54, 55).
- WIDICUS WEAVER S. L., BUTLER R. A. H., DROUIN B. J. et AL. et (2005). « MILLIMETER-WAVE AND VIBRATIONAL STATE ASSIGNMENTS FOR THE ROTATIONAL SPECTRUM OF GLYCOLALDEHYDE ». *ApJ* vol. 362, p. 188–192 (cf. p. 82, 84, 87).
- WILSON E. B. (1940). « THE PRESENT STATUS OF THE STATISTICAL METHODE OF CALCULATING THERMODYNAMIC FUNCTIONS ». *Chem. Rev.* vol. 27, p. 17–38 (cf. p. 64).
- WOODS P. M., KELLY G., VITI S. et SLATER B. et al. (2012). « ON THE FORMATION OF GLYCOLALDEHYDE IN DENSE MOLECULAR CORES ». *ApJ* vol. 750, p. 19–26 (cf. p. 79).
- YURCHENKO S. N., THIEL W., CARVAJAL M., LIN H. et JENSEN P. (2005). « ROTATION-VIBRATION MOTION OF PYRAMIDAL XY_3 MOLECULES DESCRIBED IN THE

ECKART FRAME : THE CALCULATION OF INTENSITIES WITH APPLICATION TO NH_3 ». *Adv. Quantum Chem.* vol. 48, p. 209–238 (cf. p. 46).

Annexes

Annexe **A**

THE MILLIMETER AND
SUBMILLIMETER WAVE SPECTRA OF
¹³-C GLYCOLALDEHYDES

Millimeter and submillimeter wave spectra of ^{13}C -glycolaldehydes^{*}

I. Haykal, R. A. Motiyenko, L. Margulès, and T. R. Huet

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Bâtiment P5, CNRS, UMR 8523, Université Lille 1,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France
e-mail: Therese.Huet@univ-lille1.fr

Received 25 October 2012 / Accepted 9 November 2012

ABSTRACT

Context. Glycolaldehyde (CH_2OHCHO) is the simplest sugar and an important intermediate in the path toward forming more complex biologically relevant molecules. Astronomical surveys of interstellar molecules, such as those available with the very sensitive ALMA telescope, require preliminary laboratory investigations of the microwave and submillimeter-wave spectra of molecular species including new isotopologs – to identify these in the interstellar media.

Aims. To achieve the detection of the ^{13}C isotopologs of glycolaldehyde in the interstellar medium, their rotational spectra in the millimeter and submillimeter-wave regions were studied.

Methods. The spectra of $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ and $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ were recorded in the 150–945 GHz spectral range in the laboratory using a solid-state submillimeter-wave spectrometer in Lille. The observed line frequencies were measured with an accuracy of 30 kHz up to 700 GHz and of 50 kHz above 700 GHz. We analyzed the spectra with a standard Watson Hamiltonian.

Results. About 10 000 new lines were identified for each isotopolog. The spectroscopic parameters were determined for the ground- and the three lowest vibrational states up to 945 and 630 GHz. Previous microwave assignments of $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ were not confirmed.

Conclusions. The provided line-lists and sets of molecular parameters meet the needs for a first astrophysical search of ^{13}C -glycolaldehydes.

Key words. ISM: molecules – submillimeter: ISM – methods: laboratory – line: identification

1. Introduction

Glycolaldehyde (Fig. 1), the smallest sugar, is considered as a probable prebiotic molecule since its first detection in the interstellar medium (ISM) by (Hollis et al. 2000). In a recent paper (Jørgensen et al. 2012) the first detection of 13 transitions of glycolaldehyde around a solar-type young star was presented, which were made with the Atacama Large Millimeter Array (ALMA) observations of the Class 0 protostellar binary IRAS 16293-2422 at 220 GHz (six transitions) and 690 GHz (seven transitions). The order of magnitude increase in line density in these early ALMA data illustrates its huge potential to reveal the full chemical complexity associated with the formation of solar system analogs. Especially the constraints on the chemical formation of glycolaldehyde and other organic species have been discussed. According to Jørgensen et al. (2012), the relative abundances appear to be consistent with UV photochemistry of a $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$ mixed ice that has undergone mild heating. This conclusion is consistent with previous published results (Bennett & Kaiser 2007) even if possible gas-phase pathways have also been proposed (Jalbout et al. 2007) and discussed (Simakov et al. 2011). In their article, Bennett & Kaiser (2007) paid special attention to the investigation of the glycolaldehyde formation process and its isomers (methyl formate and acetic acid), which obey the same empirical formula $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Their relative abundance, for example, was reported by Hollis et al. (2001) to be 52:2:1 (methyl formate:acetic acid:glycolaldehyde) in Sgr B2.

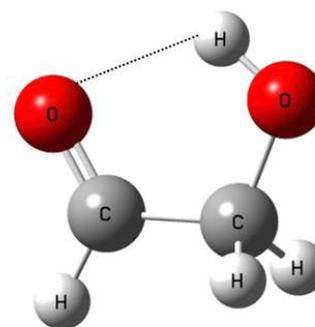


Fig. 1. Schematic view of the most stable conformer of glycolaldehyde, stabilized by a weak hydrogen bond $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}$ binding the two functional groups.

In addition to the ability of this hydroxyaldehyde diose to become involved in the production of important biomolecules (glycolaldehyde phosphates, amino acids, etc), the ^{13}C isotopologs of glycolaldehyde are of special importance to astrophysicists. Detecting them in the future will enable us to measure the abundance ratio of ^{12}C over ^{13}C isotopes by measuring the ratio of the abundance of their respective isotopomers. Observing isotopic abundances in the interstellar medium provides an avenue for quantitatively assessing stellar nucleosynthesis and therefore Galactic chemical evolution. The $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotope ratio is also considered an important tracer because it reflects the relative degree of primary to secondary processing in stars (Milam et al. 2005).

The present study investigates the rotational structure of the ground states and the three lowest vibrational modes for the

* Full Tables 3 and 4 are only available at the CDS via anonymous ftp to cdsarc.u-strasbg.fr (130.79.128.5) or via <http://cdsarc.u-strasbg.fr/viz-bin/qcat?J/A+A/549/A96>

two ^{13}C isotopomers of glycolaldehyde. Although they are so important on the astrophysical scale, the two ^{13}C -isotopologs of glycolaldehyde, $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ and $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$, were studied only once in the past 40 years. Indeed, [Marstokk & Møllendal \(1973\)](#) reported the analysis of spectra recorded in the microwave range (12.4–36.3 GHz) with a spectral accuracy of 0.25 MHz. Ten and eighteen lines were observed in natural abundance and were identified to be $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ and $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$, respectively. The data were fitted to a standard Watson Hamiltonian, providing a set of molecular parameters including the principal rotational constants and the quartic centrifugal distortion parameters. [Marstokk & Møllendal \(1973\)](#) also re-measured the permanent dipole moment of the parent species: $\mu_a = 0.2620 \pm 0.002$ D, $\mu_b = 2.330 \pm 0.01$ D, and $\mu_{\text{tot}} = 2.340 \pm 0.01$ D. Glycolaldehyde is a fairly light molecule ($M = 60$) whose typical μ_b type spectra have their maximum absorption at 820 GHz (at 300 K) and extend far beyond 1 THz. If glycolaldehyde and its isotopic species are interesting objects for highly sensitive terahertz radio telescopes such as ALMA or Herschel, the results of [Marstokk & Møllendal \(1973\)](#) are insufficient to provide reliable frequency predictions in the terahertz range. Moreover, as we show below, the previous assignment of one of the ^{13}C species is most probably erroneous and could not be used for astrophysical observations. The deuterated isotopologs of glycolaldehyde have recently been studied in the millimeter-wave region (150–630 GHz) by [Bouchez et al. \(2012\)](#). This spectroscopic study was motivated by a future comparison of the D/H ratios for better understanding the formation of glycolaldehyde in hot cores and hot corinos. According to the relative abundance of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H ratios observed in the ISM, it is probably useful to be able to also identify in the future the two ^{13}C -isotopologs of glycolaldehyde in the future. To this end we studied the spectroscopy of $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ and $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ in the laboratory in the millimeter-wave and submillimeter-wave ranges. Precise molecular parameters were obtained for the ground and first three excited vibrational states of the two species, providing a line-list for a future detection, with an absolute frequency accuracy better than 30 kHz in the spectral ranges covered by the ALMA and Herschel telescopes.

2. Experiment

The millimeter- and submillimeter-wave spectra of ^{13}C -glycolaldehydes were recorded using the Lille spectrometer based on solid-state sources. The frequency source is a 20 GHz synthesizer (Agilent, model E8257D) that is stabilized on a global positioning system. The output frequency (12.5–18.4 GHz) is multiplied by six and amplified by an active sextupler (Spacek), providing an output power of +15 dBm in the W-band range (75–110 GHz). Passive Schottky multipliers ($\times 2$, $\times 3$, $\times 5$, $\times 3 \times 2$, $\times 3 \times 3$, Virginia Diodes Inc.) are used in the last stage of the frequency multiplication chain to provide a useful signal in the 150–990 GHz spectral range. The commercial samples of $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ and $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ (Omicron Biochemicals, Inc., 99% purity, in aqueous solution) were dehydrated and used without additional purification. It was found later that the two dehydrated commercial samples contained a mixture of the two ^{13}C -glycolaldehydes in a ratio equal to $^{13}\text{CHO}/^{13}\text{CH}_2\text{O} = 0.59$ and $^{13}\text{CH}_2\text{O}/^{13}\text{CHO} = 0.67$, but without impurity. The absorption cell is a stainless-steel tube (6 cm diameter, 220 cm long). The sample pressure was equal to 20×10^{-6} bars, and slightly increased up to 40×10^{-6} bars in the 700–945 GHz region. To improve the signal sensitivity, the sources were frequency modulated at 10 kHz and lock-in

detection with the second harmonic was used. Absorption signals were detected by an InSb liquid He-cooled bolometer (QMC Instruments Ltd.) and processed on a computer. Spectra of the two samples were recorded at room temperature ($T = 294$ K) in the 150–215, 230–315, 400–530, 500–630, and 700–945 GHz regions with a frequency step of 30, 36, 48, 54, and 76 kHz and with an acquisition time of 35 ms. The line frequencies were obtained by adjusting the second derivative of a Gaussian profile on the observed signals, knowing that the linewidths are limited by Doppler broadening (around 1 MHz at 600 GHz). The absolute accuracy of the line-center frequency is estimated to be better than 30 kHz (50 kHz above 700 GHz) for isolated lines, and can be as high as 100 kHz (150 kHz above 700 GHz) for blended or very weak lines.

3. Analysis

At first, the strongest lines associated with the ground state were considered for both $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ and $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$. In previous spectroscopic works as well as in the present one, a standard asymmetric-top Hamiltonian with a Watson A-reduction in the I' -representation was employed. Consequently, the rotational structure is characterized by the $J_{K_a K_c}$ quantum numbers. The spectral data were fitted by means of the ASFIT¹ and ASROT¹ suite of programs. Final results are available at the CDS, using the formats of the program suite SPFIT and SPCAT ([Pickett 1991](#)), which are commonly used by astrophysicists ([Pearson et al. 2010](#)).

At the initial stage of the line assignment, we used predictions based on the principal rotational constants from [Marstokk and Møllendal \(1973\)](#) while the value of the quartic and sextic distortion parameters were fixed to the corresponding values of the CH_2OHCHO parent molecule ([Widicus Weaver et al. 2005](#)). We first searched for the intense R-branch lines of the low K_a quantum number ($K_a = 0, 1$) with respect to the selection rule associated with the μ_b type transitions ($\Delta K_a = \pm 1$, $\Delta K_c = \pm 1$). Their doublet structure helped us to recognize them, cf. [Fig. 2](#). Following the systematic decrease of the splitting within the doublets and the increase of the line intensity with the increase of the J quantum number, we collected doublets up to $J = 21$ for $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ and $J = 20$ for $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ in the 150–215 GHz frequency range. Meanwhile, the observed minus calculated frequency shift increased quickly, reaching 5.5 MHz at $J = 21$ for $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ and 43 MHz at $J = 20$ for $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$. Consequently, the new millimeter-wave lines of each isotopomer were fitted together with the microwave lines measured by [Marstokk and Møllendal \(1973\)](#). The initial set of parameters was refined and new and more accurate predictions were generated. However, we had to exclude four microwave lines from the fit for $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ because their observed-calculated residuals did not satisfy the 3σ criteria (where σ is the experimental measurement uncertainty). We found that the A rotational constant obtained by [Marstokk and Møllendal \(1973\)](#) for $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ ([Marstokk & Møllendal 1973](#)) could not be associated with the ground state. Therefore all microwave transitions ([Marstokk & Møllendal 1973](#)) were omitted from our analysis. The next step was to proceed with the assignment by increasing the K_a quantum number. In this frequency range $K'_{a\text{MAX}} = 22$ for $J'_{\text{MAX}} = 62$ ($\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$) and $K'_{a\text{MAX}} = 25$ for $J'_{\text{MAX}} = 67$ ($^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$) were reached. Afterward, we searched for the

¹ Kisiel (2012), programs are available on the <http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/asym/asym.htm#asfit>

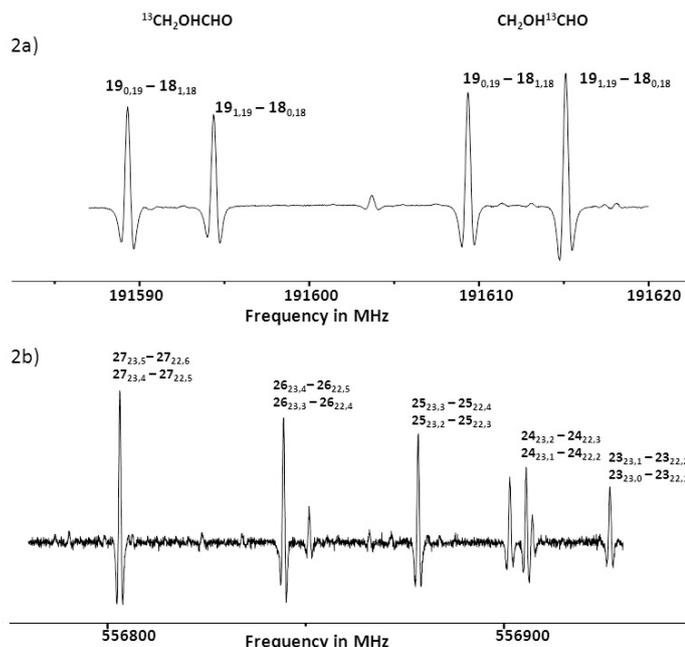


Fig. 2. a) Strong R-line doublets associated with $K_a = 0, 1$, observed in the 191 GHz range with a sample containing the two ^{13}C -glycolaldehydes and b) weak Q-lines of $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ associated with $K_a = 22$, observed in the 557 GHz range. All signals are assigned to the ground states and are labeled $(J_{K_a K_c})' \leftarrow (J_{K_a K_c})'$.

Q type transitions and gathered them up to $J', K_a' = 64, 14$ ($\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$) and $J', K_a' = 66, 15$ ($^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$), cf. Fig. 2. Pursuing the analysis up to 950 GHz, we assigned R and Q transitions up to $K_a' = 37$ and $J' = 93$ following the same strategy. At the end the weak lines associated with the μ_a type of transitions ($\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$) were assigned. We finally determined a set of 20 molecular parameters for each molecule, including centrifugal distortion parameters up to the octic terms, by fitting a total of 4218 assigned lines for $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ and 4655 for $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$, with a relevant root mean square deviation (rms) of 31 and 29 kHz. The final sets of molecular parameters are presented in Tables 1 and 2. The number of assigned lines and the maximal values of the observed quantum numbers are also given. The good quality of the spectra provided by our spectrometer and the high signal-to-noise ratio allowed us to proceed with assigning of the rotational structure of the three lowest excited vibrational modes (Fig. 3). The calculated vibrational energies for the parent molecule are approximately 213 cm^{-1} (ν_1 , the C–C torsion mode), 294 cm^{-1} (ν_2 , the C–C–O bending mode), and 426 cm^{-1} (ν_3 , the O–H torsion mode) (Senent 2004). To start the analysis of $\nu_1 = 1$, the rotational constants were roughly predicted using the vibration-rotation constants α of the parent molecule ($\beta = A, B, C$) (Widicus Weaver et al. 2005):

$$\alpha_{\tau}^{\beta} = \beta(v_{\tau} = 0) - \beta(v_{\tau} = 1).$$

This relation also served to predict the first set of rotational constants for $\nu_2 = 1$ and $\nu_3 = 1$. At the beginning of the analysis, the quartic, sextic, and octic distortion parameters values were fixed to those of the ground state (see Tables 1 and 2). This first set of parameters supplied the preliminary predictions. Taking into account the decrease of the Boltzmann distribution and following the same assignment strategy as for the ground state, we could assign the rotational structure up to 630 GHz. The rotational constants and the centrifugal distortion parameters up to the sextic terms were determined for the three lowest excited

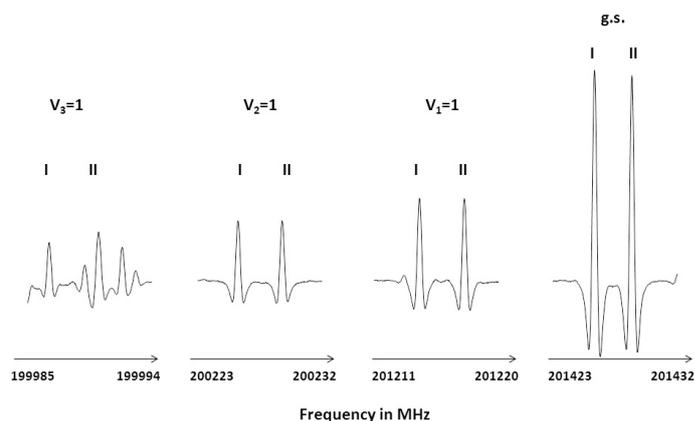


Fig. 3. Example of strong lines of $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$, i.e. $J_{K_a K_c} = 20_{0,20} - 19_{1,19}$ (I) and $J_{K_a K_c} = 20_{1,20} - 19_{0,19}$ (II), observed simultaneously in the ground state and in the first three excited vibrational states in the 200 GHz range at 294 K.

modes of the two isotopomers. They are presented in Tables 1 and 2, for $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ and $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$. Finally, a full list of assigned lines is given in Tables 3 and 4 for $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ and $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$. The tables contain the rotational assignments, the vibrational assignment, the observed frequencies, the observed-calculated frequency residuals, and the experimental uncertainties.

The tabulated values for the ^{13}C -glycolaldehydes partition function are given in Table 5, with $Q(T)_{\text{tot}} = Q(T)_{\text{vib}} Q(T)_{\text{rot}}$. Various temperatures are considered. $Q(T)_{\text{rot}}$ was calculated as

$$Q(T)_{\text{rot}} = \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{h} \right)^3},$$

where A, B , and C represent the rotational constants of the ground state in MHz. As noted by Widicus Weaver et al. (2005), the glycolaldehyde partition function increases significantly when taking into account the vibrational contribution. This is mainly because of the low-frequency vibrational modes. Unfortunately, no experimental or theoretical data are available for the ^{13}C -glycolaldehydes. Meanwhile, regarding the weak differences in atomic and molecular masses (one ^{12}C atom is replaced by one ^{13}C atom and $M_{\text{tot}} = 61$ instead of $M_{\text{tot}} = 60$), we estimated the vibrational partition function using the observed or calculated frequencies for the main species. The three lowest calculated frequencies (ν_1, ν_2, ν_3) were taken from Senent (2004), the observed band centers ($\nu_5, \nu_6, \nu_8, \nu_{10} - \nu_{18}$) in the infrared region were taken from Jetzki et al. (2004) and the others (ν_4, ν_7, ν_9) from Carbonniere & Pouchan (2012). Indeed, these last authors performed a high-level ab initio calculation limited to the mid-infrared region. Their results agree well with the few experimental data (Jetzki et al. 2004). Putting the zero energy at the ground state level, the vibrational partition function was calculated using the expression

$$Q(T)_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-E_i/kT}}.$$

4. Conclusions

The rotational structure of the two ^{13}C -isotopologs of glycolaldehyde was characterized in the laboratory for the ground

Table 1. Determined parameters for the ground state and first lowest excited modes of CH₂OH¹³CHO.

Parameter	g.s.	$\nu_1 = 1$	$\nu_2 = 1$	$\nu_3 = 1$
A/MHz	18 259.420856(138)	18 276.114890(202)	18 389.804481(207)	18 339.529892(210)
B/MHz	6472.436365(46)	6429.762469(73)	6424.945607(103)	6392.817976(96)
C/MHz	4924.607952(39)	4920.695284(68)	4894.384811(77)	4889.456137(79)
Δ_J /kHz	6.0549035(175)	6.109038(42)	6.025532(66)	6.195241(59)
Δ_{JK} /kHz	-20.074050(144)	-19.706090(265)	-21.22054(32)	-22.859886(298)
Δ_K /kHz	47.14390(34)	47.73743(55)	51.24159(52)	52.62572(56)
δ_J /kHz	1.7923852(60)	1.7928296(138)	1.8035355(281)	1.8204557(221)
δ_K /kHz	8.594098(171)	7.414565(295)	10.48764(49)	8.68613(42)
Φ_J /Hz	-0.00672850(261)	-0.006.6487(82)	-0.0085328(189)	-0.0028636(150)
Φ_{JK} /Hz	0.165951(41)	0.093486(187)	0.22492(32)	0.176211(259)
Φ_{KJ} /Hz	-0.792121(172)	-0.58880(63)	-1.09705(102)	-0.80421(89)
Φ_K /Hz	1.06114(42)	0.95730(69)	1.37584(90)	1.16269(86)
ϕ_J /Hz	-0.00209800(116)	-0.0018600(35)	-0.0033456(93)	-0.0003544(68)
ϕ_{JK} /Hz	-0.020704(70)	0.007253(110)	-0.070693(256)	-0.011349(209)
ϕ_K /Hz	0.26838(50)	-0.39595(192)	0.8892(32)	0.28761(286)
L_{JK} /mHz	-0.0046785(260)	(a)	(a)	(a)
L_{KKJ} /mHz	0.022324(74)	(a)	(a)	(a)
L_K /mHz	-0.028327(177)	(a)	(a)	(a)
l_{JK} /mHz	-0.0005629(72)	(a)	(a)	(a)
l_{KJ} /mHz	0.001660(101)	(a)	(a)	(a)
J_{MAX}, K_{aMAX}	93, 37	62, 25	63, 25	64, 25
Freq _{MAX} /GHz	945	630	630	630
Nb lines	4218	1982	1629	1571
Fit rms/kHz	31	27	25	26

Notes. The uncertainties (one standard deviation) are reported between parentheses. ^(a) Fixed to the corresponding value of the ground state.

Table 2. Determined parameters for the ground state and first lowest excited modes of ¹³CH₂OHCHO.

Parameter	g.s.	$\nu_1 = 1$	$\nu_2 = 1$	$\nu_3 = 1$
A/MHz	18 142.347585(137)	18 158.665788(189)	18 271.186559(194)	18 220.212215(189)
B/MHz	6486.371688(42)	6443.512178(68)	6439.195622(82)	6407.190316(87)
C/MHz	4924.025217(38)	4920.138890(64)	4893.909288(70)	4889.259376(73)
Δ_J /kHz	6.0421246(160)	6.097184(40)	6.013999(53)	6.184484(49)
Δ_{JK} /kHz	-19.380210(145)	-18.993301(247)	-20.566390(242)	-22.150861(233)
Δ_K /kHz	46.29710(35)	46.87797(51)	50.43534(50)	51.70740(52)
δ_J /kHz	1.7971024(49)	1.7981212(141)	1.8087097(176)	1.8270081(195)
δ_K /kHz	8.739649(166)	7.562799(303)	10.64113(35)	8.83449(43)
Φ_J /Hz	-0.00680317(217)	-0.0067594(82)	-0.0087018(117)	-0.002.8859(105)
Φ_{JK} /Hz	0.164691(42)	0.090129(219)	0.225627(234)	0.17676(33)
Φ_{KJ} /Hz	-0.776215(181)	-0.56439(72)	-1.08403(82)	-0.79714(115)
Φ_K /Hz	1.03579(46)	0.92577(70)	1.35118(78)	1.13950(97)
ϕ_J /Hz	-0.00216263(90)	-0.0019296(35)	-0.0034482(50)	-0.0003940(50)
ϕ_{JK} /Hz	-0.021306(70)	0.006333(134)	-0.071921(150)	-0.009.972(156)
ϕ_K /Hz	0.27266(44)	-0.39518(217)	0.89508(262)	0.3040(37)
L_{JK} /mHz	-0.004671(34)	(a)	(a)	(a)
L_{KKJ} /mHz	0.022005(72)	(a)	(a)	(a)
L_K /mHz	-0.027932(191)	(a)	(a)	(a)
l_{JK} /mHz	-0.0005147(75)	(a)	(a)	(a)
l_{KJ} /mHz	0.002144(85)	(a)	(a)	(a)
J_{MAX}, K_{aMAX}	93, 37	62, 25	63, 25	64, 25
Freq _{MAX} /GHz	945	630	630	630
Nb lines	4655	2204	1884	1779
Fit rms/kHz	29	22	23	23

Notes. The uncertainties (one standard deviation) are reported between parentheses. ^(a) Fixed to the corresponding value of the ground state.

Table 3. List of the assigned lines for the rotation spectrum of $\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ in the ground state and the three first excited vibrational states ($\nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \nu_3 = 1$).

State	J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	Frequency (MHz)	Obs-Calc. (MHz)	Uncertainty (MHz)	Intensity weighting for blended lines
g.s.	20	17	4	20	16	5	412885.509	0.00708	0.030	5.00E-01
g.s.	20	17	3	20	16	4	412885.509	0.00708	0.030	5.00E-01
g.s.	21	17	5	21	16	6	412812.621	-0.01769	0.030	5.00E-01
g.s.	21	17	4	21	16	5	412812.621	-0.01769	0.030	5.00E-01
...
...
$\nu_1 = 1$	20	17	4	20	16	5	414244.956	0.00293	0.030	5.00E-01
$\nu_1 = 1$	20	17	3	20	16	4	414244.956	0.00293	0.030	5.00E-01
$\nu_1 = 1$	21	17	5	21	16	6	414177.132	0.02522	0.030	5.00E-01
$\nu_1 = 1$	21	17	4	21	16	5	414177.132	0.02522	0.030	5.00E-01
...
...
$\nu_2 = 1$	20	17	4	20	16	5	418450.873	-0.00046	0.030	5.00E-01
$\nu_2 = 1$	20	17	3	20	16	4	418450.873	-0.00046	0.030	5.00E-01
$\nu_2 = 1$	21	17	5	21	16	6	418382.619	0.01600	0.030	5.00E-01
$\nu_2 = 1$	21	17	4	21	16	5	418382.619	0.01600	0.030	5.00E-01
...
...
$\nu_3 = 1$	20	17	4	20	16	5	417434.648	0.03930	0.030	5.00E-01
$\nu_3 = 1$	20	17	3	20	16	4	417434.648	0.03930	0.030	5.00E-01
$\nu_3 = 1$	21	17	5	21	16	6	417372.346	0.00343	0.030	5.00E-01
$\nu_3 = 1$	21	17	4	21	16	5	417372.346	0.00343	0.030	5.00E-01
...
...

Notes. The complete table is available at the CDS.

Table 4. List of the assigned lines for the rotation spectrum of $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$ in the ground state and the three first excited vibrational states ($\nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \nu_3 = 1$).

State	J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	Frequency (MHz)	Obs-Calc. (MHz)	Uncertainty (MHz)	Intensity weighting for blended lines
g.s.	20	17	4	20	16	5	408 776.594	0.01085	0.030	5.00E-01
g.s.	20	17	3	20	16	4	408 776.594	0.01085	0.030	5.00E-01
g.s.	21	17	5	21	16	6	408 699.835	0.01356	0.030	5.00E-01
g.s.	21	17	4	21	16	5	408 699.835	0.01356	0.030	5.00E-01
...
...
$\nu_1 = 1$	20	17	4	20	16	5	410 127.655	0.00671	0.030	5.00E-01
$\nu_1 = 1$	20	17	3	20	16	4	410 127.655	0.00671	0.030	5.00E-01
$\nu_1 = 1$	21	17	5	21	16	6	410 056.011	-0.00882	0.030	5.00E-01
$\nu_1 = 1$	21	17	4	21	16	5	410 056.011	-0.00882	0.030	5.00E-01
...
...
$\nu_2 = 1$	20	17	4	20	16	5	414 284.402	-0.02642	0.030	5.00E-01
$\nu_2 = 1$	20	17	3	20	16	4	414 284.402	-0.02642	0.030	5.00E-01
$\nu_2 = 1$	21	17	5	21	16	6	414 212.368	0.00509	0.030	5.00E-01
$\nu_2 = 1$	21	17	4	21	16	5	414 212.368	0.00509	0.030	5.00E-01
...
...
$\nu_3 = 1$	20	17	4	20	16	5	413 240.435	0.01363	0.030	5.00E-01
$\nu_3 = 1$	20	17	3	20	16	4	413 240.435	0.01363	0.030	5.00E-01
$\nu_3 = 1$	21	17	5	21	16	6	413 174.371	0.00898	0.030	5.00E-01
$\nu_3 = 1$	21	17	4	21	16	5	413 174.371	0.00898	0.030	5.00E-01
...
...

Notes. The complete table is available at the CDS.

state and the first three excited vibrational modes up to 945 and 630 GHz. High-quality spectra were continuously recorded with an absolute frequency accuracy better than 30 kHz. The sets of molecular parameters we determined can be used to generate

predictions in the range of one to several hundred GHz at the experimental accuracy, without bias. These isotopologs of glycolaldehyde are relevant targets for the ALMA interferometers owing to their high sensitivity and spatial resolution.

Table 5. Rotational and vibrational partition functions at various temperatures for the ^{13}C isotopomers of glycolaldehyde ($\text{CH}_2\text{OH}^{13}\text{CHO}$ and $^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$) and for their parent molecule. $Q(T)_{\text{tot}} = Q(T)_{\text{vib}} Q(T)_{\text{rot}}$.

	$\text{CH}_2\text{OH } ^{13}\text{CHO}$	$^{13}\text{CH}_2\text{OHCHO}$	CH_2OHCHO
Temperature (K)	$Q(T)_{\text{rot}}$	$Q(T)_{\text{rot}}$	$Q(T)_{\text{vib}}$
300	36 355.02	36 435.08	2.612
200	19 789.16	19 832.75	1.542
150	12 853.44	12 881.75	1.245
50	2473.65	2479.10	1.002
10	221.25	221.74	1.000

Acknowledgements. The authors gratefully acknowledge Jean-Claude Guillemin (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, France) for his help in conditioning the samples. This work was supported by the French ANR agency under contract ANR-08-BLAN-0054, by the French CNRS-INSU programme “Action sur Projet Physico-Chimie du Milieu Interstellaire” and by the Centre National d’Etudes Spatiales (CNES).

References

- Bennett, C. J., & Kaiser, R. I. 2007, ApJ, 661, 899
 Bouchez, A., Margulès, L., Motiyenko, R. A., et al. 2012, A&A, 540, A51
 Carboniere, P., & Pouchan, P. 2012, Theor. Chem. Acc., 131, 1183
 Hollis, J. M., Lovas, F. J., & Jewell, P. R. 2000, ApJ, 540, 107
 Hollis, J. M., Vogel, S. N., Snyder, L. E., et al. 2001, ApJ, 554, 81
 Jalbout, A. F., Abrell, L., Adamowicz, L., et al. 2007, Astrobiol., 7, 43
 Jetzki, M., Luckhaus, D., & Signorell, R. 2004, Can. J. Chem., 82, 915
 Jørgensen, J. K., Favre, C., Bisschop, S. E., et al. 2012, ApJ, 757, L4
 Marstokk, K. M., & Møllendal, H. 1973, J. Mol. Struct., 16, 259
 Milam, S. N., Savage, C., Brewster, M. A., Ziurys, L. M., et al. 2005, ApJ, 634, 1126
 Pearson, J. C., Müller, H. S. P., Pickett, H. M., Cohen, E. A., & Drouin, B. J. 2010, J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 111, 1614
 Pickett, H. M. 1991, J. Mol. Spectrosc., 148, 371
 Senent, M. L. 2004, J. Phys. Chem. A., 108, 6286
 Simakov, A., Sekiguchi, O., Bunkan, A., C., J., & Uggerud, E. 2011, J. Am. Chem. Soc., 133, 20816
 Widicus Weaver, S. L., Butler, R. A. H., Drouin, B. J., et al. 2005, ApJ, 158, 188

Annexe

B

THE CM-, MM- AND SUBMM-WAVE
SPECTRUM OF ALLYL ISOCYANIDE
AND RADIOASTRONOMICAL
OBSERVATIONS IN ORION KL AND
THE PRIMOS LINE SURVEY

THE CM-, MM-, AND SUB-MM-WAVE SPECTRUM OF ALLYL ISOCYANIDE AND RADIOASTRONOMICAL OBSERVATIONS IN ORION KL AND THE SgrB2 LINE SURVEYS

I. HAYKAL¹, L. MARGULÈS¹, T. R. HUET¹, R. A. MOTYIENKO¹, P. ÉCJIA², E. J. COCINERO², F. BASTERRETXEA²,
J. A. FERNÁNDEZ², F. CASTAÑO², A. LESARRI³, J. C. GUILLEMIN⁴, B. TERCERO⁵, AND J. CERNICHARO⁵

¹ Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes, et Molécules, UMR CNRS 8523, Université de Lille 1,
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France; laurent.margules@univ-lille1.fr

² Departamento de Química Física, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Barrio Sarriena s/n, E-48940 Leioa, Spain

³ Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, E-47011 Valladolid, Spain

⁴ Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, UMR 6226,
Allée de Beaulieu, CS 50837, F-35708 Rennes Cedex 7, France

⁵ Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), Laboratory of Molecular Astrophysics, Department of Astrophysics,
Ctra. De Ajalvir, km 4, E-28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain

Received 2013 March 28; accepted 2013 June 23; published 2013 October 22

ABSTRACT

Organic isocyanides have an interesting astrochemistry and some of these molecules have been detected in the interstellar medium (ISM). However, rotational spectral data for this class of compounds are still scarce. We provide laboratory spectra of the four-carbon allyl isocyanide covering the full microwave region, thus allowing a potential astrophysical identification in the ISM. We assigned the rotational spectrum of the two *cis* (synperiplanar) and *gauche* (anticlinal) conformations of allyl isocyanide in the centimeter-wave region (4–18 GHz), resolved its ¹⁴N nuclear quadrupole coupling (NQC) hyperfine structure, and extended the measurements into the millimeter and submillimeter-wave (150–900 GHz) ranges for the title compound. Rotational constants for all the monosubstituted ¹³C and ¹⁵N isotopologues are additionally provided. Laboratory observations are supplemented with initial radioastronomical observations. Following analysis of an extensive dataset (> 11000 rotational transitions), accurate ground-state molecular parameters are reported for the *cis* and *gauche* conformations of the molecule, including rotational constants, NQC parameters, and centrifugal distortion terms up to octic contributions. Molecular parameters have also been obtained for the two first excited states of the *cis* conformation, with a dataset of more than 3300 lines. The isotopic data allowed determining substitution and effective structures for the title compound. We did not detect allyl isocyanide either in the IRAM 30 m line survey of Orion KL or in the PRIMOS survey toward SgrB2. Nevertheless, we provided an upper limit to its column density in Orion KL.

Key words: ISM: molecules – line: identification – methods: laboratory: molecular –
methods: observational – submillimeter: ISM

Online-only material: color figures, machine-readable tables

1. INTRODUCTION

The discovery of new complex organic molecules in the interstellar medium (ISM) is an exciting challenge for astronomers and chemists to obtain a better understanding of the composition and chemistry of the ISM (Guillemin 2010). However, the low number of molecules still detected in the ISM leads one to wonder about candidates that may not satisfy all the chemistry rules imagined for the ISM on the basis of previously observed species.

Isocyanides are isomers of the corresponding cyanides that differ in terms of their connection via the nitrogen atom. The preparation of the first isocyanide, the four-carbon allyl compound ($H_2C=CH-CH_2NC$), was reported by Lieke (1859). The first detection in the ISM of an organo isocyanide, methyl isocyanide (CH_3NC), was obtained 28 yr ago (Larson et al. 1985). Up until now, only the ethynyl derivative ($HC\equiv C-NC$) has been added to the list (Kawaguchi et al. 1992), although the microwave spectra of several isocyanides isomeric of detected nitriles have been recorded (Gripp et al. 2000; Chang et al. 1988; McNaughton et al. 1988; Møllendal et al. 2011). Isocyanides are thermodynamically less stable than the corresponding nitrile isomers, so *the minimum energy principle* (Lattelais et al. 2009) would imply that they are less populated in the ISM unless different routes of formation can be found. As an example, in laboratory experiments, the flash vacuum thermolysis of

allyl isocyanide leads in very good yields to the corresponding allyl cyanide, in good agreement with theoretical calculations (Lattelais et al. 2010), providing evidence for the higher thermodynamic stability of cyanide by about 90 kJ mol⁻¹. On the other hand, the photolysis of some nitriles results in the corresponding isocyanides being the main products (Coupeaud et al. 2007).

Among the compounds with a C_4H_5N formula, only attempts to detect the pyrrole have been reported (Myers et al. 1980; Kutner et al. 1980), but this most stable isomer was never found in the flash vacuum thermolysis products of many other isomers including allyl cyanide and allyl isocyanide. The presence of huge amounts of hydrogen isocyanide and some inorganic isocyanides (AINC, MgNC, SiNC) in the ISM prompted us to imagine the formation in this medium of organic isocyanides that are not isomers of more stable detected isomers. In this hypothesis, and following a previous report on diisocyanomethane (Motiyenko et al. 2012), we present the microwave (MW) spectrum of this allyl isocyanide synthesized long ago. The laboratory observations have been followed by initial radioastronomical observations.

2. EXPERIMENT

Allyl isocyanide was synthesized on the gram scale, as recently reported (Chrostowska et al. 2012). The sample was first

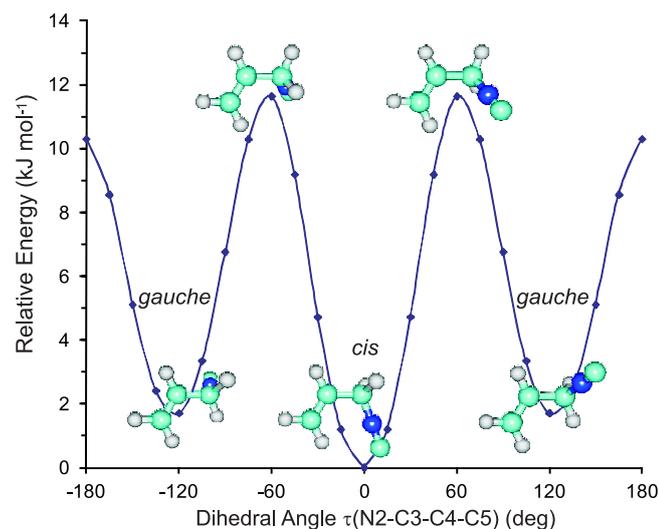


Figure 1. Potential curve along the torsion path of allyl isocyanide, showing the two most stable *cis* (synperiplanar, global minimum) and *gauche* (antiplanar) molecular conformations.

(A color version of this figure is available in the online journal.)

analyzed in the 4–18 GHz centimeter-wave region using a supersonic jet Fourier-transform microwave spectrometer (Grabow & Caminati 2009) built at the University of the Basque Country. This spectrometer has been described elsewhere (Cocinero et al. 2010), so only some experimental details are given here. Briefly, the sample was vaporized in a heating pulsed-nozzle and near-adiabatically expanded with a carrier gas (Ne, 1–3 bar), achieving strong rovibrational cooling ($T_{\text{rot}} < 5$ K, ground state) and sub-Doppler resolution. The molecules in the jet were polarized with short (μs), low-power (< 150 mW) microwave pulses, recording the microwave transient emission in the time domain. The frequency-domain spectrum is later obtained after a Fourier transformation. Because of the use of a Fabry-Pérot microwave resonator to interact with the jet, the bandwidth of the spectrometer is limited to approximately 1 MHz, so cavity tuning is necessary to achieve long frequency scans. The supersonic jet is injected coaxially into the resonator axis, so the rotational transitions finally appear as a Doppler doublet. The frequency accuracy is below 3 kHz.

The millimeter- and submillimeter-wave spectra of allyl isocyanide were recorded using the Lille spectrometer based on solid-state sources. The spectrometer has been recently described in detail in Haykal et al. (2013). The sample pressure was in the range of $20\text{--}30 \times 10^{-6}$ bars. Spectra were recorded at room temperature ($T = 294$ K) in the 150–204, 225–315, 400–500, 500–600, and 780–905 GHz regions with a frequency step of 30, 36, 48, 54, and 76 kHz, respectively, with an acquisition time of 35 ms. Absorption signals were detected either by a Schottky Diodes detector (Virginia Diodes Inc.) below 315 GHz or by an InSb liquid He-cooled bolometer (QMC Instruments Ltd.) above 400 GHz, and processed on a computer. The absolute accuracy of the line center’s frequency is estimated to be better than 30 kHz (50 kHz above 700 GHz) for isolated lines and can be as poor as 100 kHz (150 kHz above 700 GHz) for blended or very weak lines.

3. THEORETICAL MODELS

The experiment was supplemented with several quantum chemical calculations using Density-functional theory (DFT)

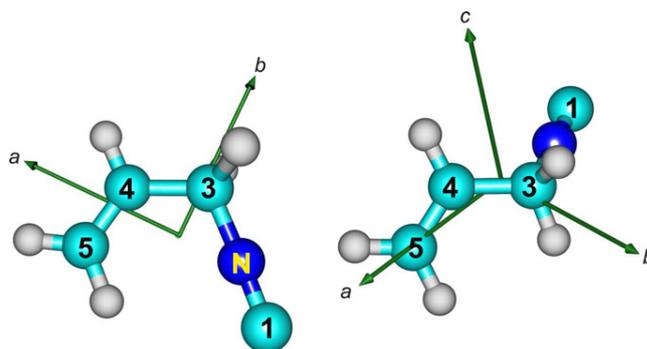


Figure 2. Principal inertial axes and atom labeling for the *cis* (left) and *gauche* (right) conformations of allyl isocyanide.

(A color version of this figure is available in the online journal.)

and ab initio methods. Initial geometry optimizations used the recent Truhlar’s M06-2X functional (Zhao & Truhlar 2008), empirically accounting for dispersion interactions, and the Pople 6-311++G(d,p) and 6-311++G(3df,2pd) triple- ζ basis set. These calculations were extended to the second-order MP2 (frozen core) perturbation method and the same basis set. Finally, additional calculations used MP2 and Dunning’s (Peterson & Dunning 2002) augmented correlation-consistent (aug-cc) double- (pVDZ), triple- (pVTZ) and quadruple- ζ (pVQZ) basis sets in order to check the consistency of the theoretical predictions and the efficiency of the computational methods in terms of cost benefit efforts. All calculations used Gaussian09 (Frisch et al. 2009).

4. RESULTS

4.1. Ground-state Rotational Spectra and Structure

The potential energy surface (PES) of allyl isocyanide is determined by a single torsion around the only sp^3 C–C bond in the molecule, namely the $\tau(\text{N}_2\text{--C}_3\text{--C}_4\text{--C}_5)$ dihedral. This torsion obviously results in three most stable staggered structures, either the plane-symmetric (C_s) *cis* (synperiplanar: $\tau(\text{N}_2\text{--C}_3\text{--C}_4\text{--C}_5) = 0^\circ$) conformation or two equivalent *gauche* (antiplanar: $\tau(\text{N}_2\text{--C}_3\text{--C}_4\text{--C}_5) \sim \pm 120^\circ$) conformations. The previous detection of two different conformations for related allyl compounds (Jaman & Bangal 2009), in particular allyl cyanide (Demaison et al. 1991; Sastry et al. 1968), suggests that interconversion barriers are relatively high, so two distinct conformations may be observable too for allyl isocyanide either in a jet or in a static sample. In order to estimate the conformational abundances the PES was scanned at torsion intervals of 15° . Figure 1 shows the trace of the PES using MP2, which suggests the *cis* conformation to be the global minimum by an energy difference of approximately 2 kJ mol^{-1} . The orientation of the principal inertial axes and atom labeling for the two conformations are shown in Figure 2. Following the conformational search, spectroscopic predictions were completed for the two stable species, including electric properties (dipole moment, electric field gradients) and vibrational analysis within the harmonic and anharmonic approximations.

The ground-state microwave spectrum was first recorded in the centimeter-wave region (4–18 GHz) at jet-cooled temperatures. A set of strong transitions was initially identified as belonging to an *R*-branch ($J+1 \leftarrow J$) μ_a -type series from a near-prolate asymmetric rotor denoted conformer1. The assignment was confirmed by the detection of additional *R*- and *Q*-branch

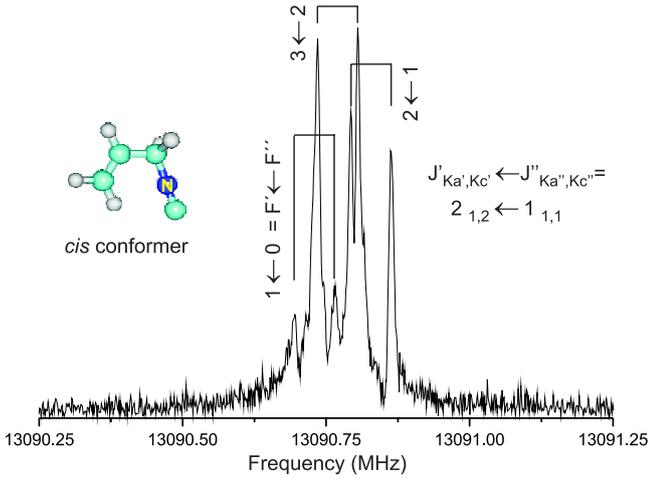


Figure 3. 1 MHz section of the microwave spectrum of allyl isocyanide, illustrating the ^{14}N nuclear quadrupole coupling hyperfine structure of the syn-periplanar conformation (hyperfine components labeled with quantum numbers $F = I + J$).

(A color version of this figure is available in the online journal.)

($J \leftarrow J$) μ_b transitions, but no μ_c lines were observed. As illustrated in Figure 3, all transitions exhibited small (<0.5 MHz) hyperfine splittings associated with the interaction of the ^{14}N (spin $I = 1$) electric quadrupole moment with the molecular electric field gradient, coupling the nuclear spin and the molecular rotation ($\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$). The Watson semi-rigid rotor Hamiltonian (Watson 1977) was thus supplemented with nuclear quadrupole coupling (NQC) terms, resulting in the determination of the diagonal elements of the coupling tensor (χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc}), linearly related to the electric field gradient (\mathbf{q}) at the quadrupolar nucleus according to $\chi = eQ\mathbf{q}$, where Q is the ^{14}N quadrupole moment (Gordy & Cook 1984). Following

this assignment, new sets of μ_a - and μ_b -type transitions were similarly resolved and identified as a second conformation of the cyanide or conformer2.

Once initial rotational constants were available, the experimental measurements were extended into the millimeter (>150 GHz) and submillimeter region up to 940 GHz in order to derive accurate centrifugal distortion parameters and astrophysically relevant data. As illustrated in Figure 4, the room-temperature spectrum is very crowded. Strong lines associated with the ground state of the two conformers and with the first excited states of the most stable conformer are clearly observed. Extensive spectral measurements were then compiled for the ground state of both conformations. For conformer1, the experimental dataset comprised more than 7100 rotational transitions, spanning angular momentum quantum numbers between $J = 6$ and $J = 99$. In the case of conformer2, more than 2900 transitions ($J = 5$ –100) were assigned. The final analysis of the rotational transitions proceeded in two steps. Since the ^{14}N hyperfine effects collapse for the high- J millimeter-wave transitions, this dataset was fit to a semi-rigid rotor Hamiltonian with no nuclear quadrupolar terms excluding the centimeter-wave transitions. Following several tests with both the asymmetric (A) and symmetric (S) reductions, we collect in Table 1 the results for the A-reduction (I' representation). For both conformers, all quartic and sextic centrifugal distortion constants were determined. Some of the octic constants, accounting for minor centrifugal contributions, could also be additionally determined. In a second step, the centimeter-wave transitions were refit alone to determine final values of the NQC tensor, fixing all rotational and centrifugal distortion constants to the values of the millimeter-wave fit. In this process, the diagonal tensor elements were accurately determined but the off-diagonal terms were constrained to zero. The resulting hyperfine constants are also collected in Table 1. The complete list of measurements is given in Tables 2 and 3.

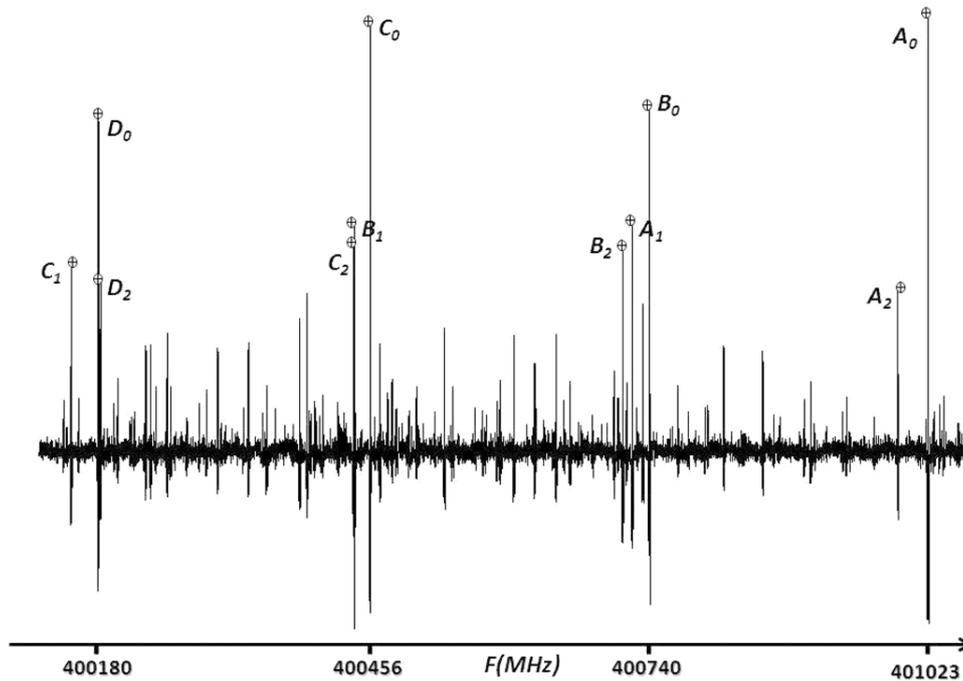


Figure 4. Section of the millimeter-wave spectrum of allyl isocyanide. The strongest signals are associated with four degenerate a- and b-type transitions of allyl isocyanide in the *cis* conformation for the ground state (subscript 0), for $v_1 = 1$ (subscript 1), and for $v_2 = 1$ (subscript 2). $J_{Kc} = 6666 \leftarrow 6565$ (A lines), $6564 \leftarrow 6463$ (B lines), $6462 \leftarrow 6361$ (C lines), and $6360 \leftarrow 6259$ (D lines).

Table 1
Ground State Spectroscopic Parameters of Allyl Isocyanide

Parameters	Experimental	ab initio ^a <i>cis</i>	Experimental	ab initio ^a <i>gauche</i>
A (in MHz)	11464.93735(12) ^b	11413.16	20315.57813(54)	19504.13
B (in MHz)	4012.913285(37)	4067.67	2769.99659(17)	2808.14
C (in MHz)	3025.944146(31)	3055.28	2636.65895(17)	2673.06
Δ_J (in kHz)	3.611727(11)	3.56	1.857409(36)	1.88
Δ_{JK} (in kHz)	-22.927602(83)	-22.12	-80.58668(38)	-73.00
Δ_K (in kHz)	64.14252(31)	58.63	1278.9313(41)	1036.44
δ_J (in kHz)	1.2576313(44)	1.24	0.166091(36)	0.13
δ_K (in kHz)	5.12962(14)	4.55	-22.915(12)	-18.34
H_J (in Hz)	0.0097894(13)		0.0100992(57)	
H_{JK} (in Hz)	-0.025955(30)		-0.31627(16)	
H_{KJ} (in Hz)	-0.37172(14)		-5.79860(99)	
H_K (in Hz)	1.33601(32)		172.014(14)	
h_J (in Hz)	0.00479870(59)		0.0034682(54)	
h_{JK} (in Hz)	-0.008721(51)		-0.5648(17)	
h_K (in Hz)	0.57674(31)		-0.420(17)	
L_J (in mHz)			-0.00007383(24)	
L_{JK} (in mHz)			0.0007180(92)	
L_{JK} (in mHz)	0.001843(12)			
L_{KKJ} (in mHz)	-0.002385(54)		0.1050(11)	
L_K (in mHz)	-0.02021(11)		-21.165(15)	
l_J (in mHz)			-0.00003923(27)	
l_{JK} (in mHz)	0.0003540(42)			
l_{KJ} (in mHz)	0.009311(28)			
χ_{aa} (in MHz)	0.1863(24)	0.2003	0.2704(35)	0.24
χ_{bb} (in MHz)	-0.0254(41)	-0.0220	-0.0890(89)	-0.062
χ_{cc} (in MHz)	-0.1609(41)	-0.1782	-0.1814(89)	-0.18
Number of lines Bilbao (4–18 GHz)		25		26
Standard deviation of Bilbao data (in kHz)		2.9		3.7
Number of lines Lille (150–990 GHz)		7167		2972
Standard deviation of Lille data (in kHz)		32.5		40.7
$J_{\text{Max}}, K_{a,\text{Max}}$				99, 56
Weighted deviation of fit		0.78		0.91

Notes.^a Harmonic force field calculated at the level MP2/6-311++G(d,p).^b The numbers in parentheses are one-time standard deviations on the two last digits of the parameters obtained from the fit.

Table 2
Result of the Fit for the Ground State and the Excited Vibrational States of *cis* Allyl Isocyanide

vt''	J''	K_a''	K_c''	F''	vt'	J'	K_a'	K_c'	F'	Obs. Freq. (MHz)	Obs-Calc (MHz)	Uncertainty (MHz)
Upper State					Lower State							
0	66	28	38		0	65	27	39		898749.6580	-0.0277	0.050
0	66	28	39		0	65	27	38		898749.6580	-0.0277	0.050
0	55	33	22		0	54	32	23		899971.4110	0.0064	0.050
0	55	33	23		0	54	32	22		899971.4110	0.0064	0.050
0	69	27	42		0	68	26	43		903146.3980	-0.0600	0.050
0	69	27	43		0	68	26	42		903146.3980	-0.0600	0.050
0	47	37	10		0	46	36	11		903969.1140	-0.0679	0.050
0	47	37	11		0	46	36	10		903969.1140	-0.0679	0.050
0	60	31	29		0	59	30	30		904304.7910	0.0210	0.050
0	60	31	30		0	59	30	29		904304.7910	0.0210	0.050

(This table is available in its entirety in a machine-readable form in the online journal. A portion is shown here for guidance regarding its form and content.)

Since the rotational transitions were intense, we tried later the assignment in the centimeter-wave region of the monosubstituted ¹³C and ¹⁵N isotopic species in natural abundance (~1% and 0.4%, respectively). All isotopologues could be positively identified for the dominant conformer1, but intensity reasons prevented this detection for the less stable conformation. For the analysis of the isotopic species, the centrifugal distortion and

NQC parameters (except for ¹⁵N: $I = 1/2$) were constrained to the values of the parent species. The resulting rotational constants are presented in Table 4 (and the measured transitions in Table 5).

The conformational assignment relied on different arguments. First of all, absolute atomic substitution coordinates (Rudolph 1995) were derived using Kraitchmann equations for the

Table 3
Result of the Fit for the Ground State of *gauche* Allyl Isocyanide

vt''	J''	Upper State		F''	vt'	Lower State		F'	Obs. Freq. (MHz)	Obs-Calc (MHz)	Uncertainty (MHz)
0	28	21	7		0	27	20	8	836975.1810	0.0268	0.0500
0	28	21	8		0	27	20	7	836975.1810	0.0268	0.0500
0	29	21	9		0	28	20	8	842604.8260	0.0412	0.0500
0	29	21	8		0	28	20	9	842604.8260	0.0412	0.0500
0	31	21	11		0	30	20	10	853878.1100	0.1316	0.0500
0	31	21	10		0	30	20	11	853878.1100	0.1316	0.0500
0	32	21	12		0	31	20	11	859521.5300	0.1092	0.0500
0	32	21	11		0	31	20	12	859521.5300	0.1092	0.0500
0	33	21	12		0	32	20	13	865169.4630	0.1167	0.0500
0	33	21	13		0	32	20	12	865169.4630	0.1167	0.0500

(This table is available in its entirety in a machine-readable form in the online journal. A portion is shown here for guidance regarding its form and content.)

Table 4
Rotational Parameters of the Monosubstituted ^{13}C and ^{15}N Isotopologues of *cis* Allyl Isocyanide

Parameters ^a	$^{13}\text{C-1}$	$^{15}\text{N-2}$	$^{13}\text{C-3}$	$^{13}\text{C-4}$	$^{13}\text{C-5}$
A (MHz)	11347.57(28) ^b	11461.940(23)	11197.50(19)	11431.53(20)	11245.27(23)
B (MHz)	3894.64035(96)	3974.976590(82)	4013.1137(20)	3958.72323(62)	3939.72140(89)
C (MHz)	2950.27435(96)	3004.115470(82)	3007.06832(90)	2992.75052(62)	2968.98013(89)
N^c	10	4	10	13	15
σ (kHz)	7.9	0.1	1.8	5.4	4.7

Notes.

^a Centrifugal distortion constants and NQC constants (except in ^{15}N) are constrained to the values of the parent species (Table 1) for all isotopic species.

^b Numbers in parentheses are standard deviations.

^c Number of transitions.

Table 5
Rotational Transitions for the Isotopologues of *cis* Allyl Isocyanide in Natural Abundance

J''	K''_a	K''_c	F''	J'	K'_a	K'_c	F'	$^{13}\text{C-1}$		$^{13}\text{C-3}$		$^{13}\text{C-4}$		$^{13}\text{C-5}$	
								Obs. Freq.	Obs-Calc	Obs. Freq.	Obs-Calc	Obs. Freq.	Obs-Calc	Obs. Freq.	Obs-Calc
1	0	1	0	0	0	0	1	6844.7997	-0.0074	7020.0729	-0.0014	6951.3642	-0.0019	6908.5968	0.0028
1	0	1	2	0	0	0	1	6844.8906	-0.0003	7020.1582	0.0000	6951.4531	0.0031	6908.6804	0.0026
1	0	1	1	0	0	0	1	6844.9464	-0.0004	7020.2156	0.0014	6951.5085	0.0026	6908.7311	-0.0026
2	0	2	3	1	0	1	2	13605.5490	0.0035	13941.8309	0.0049	13815.1196	0.0033	13726.8397	-0.0026
2	0	2	2	1	0	1	1	13941.8309	-0.0015	13815.1196	-0.0029	13726.8397	0.0089		
2	0	2	1	1	0	1	1	13605.4515	-0.0035	13941.7367	0.0011	13726.8959	0.0043		
2	0	2	1	1	0	1	0	13605.5845	-0.0102	13941.8723	-0.0028	13815.0257	-0.0001	13726.7501	-0.0017
2	1	2	1	1	1	1	0	13034.3055	0.0028	12936.9554	-0.0033	12846.6481	0.0022		
2	1	2	3	1	1	1	2	12745.4861	-0.0013	13034.3409	-0.0018	12937.0023	0.0033	12846.6881	0.0022
2	1	2	2	1	1	1	1	12745.5503	0.0034	13034.4011	-0.0010	12937.0573	-0.0010	12846.7362	-0.0014
2	1	1	1	1	1	0	0	14868.7473	-0.0015	14787.9758	0.0028				
2	1	1	3	1	1	0	2	14634.1009	0.0000	14868.8294	0.0036	14788.0536	0.0036		
2	1	1	2	1	1	0	1	14634.1594	0.0020	14868.8791	-0.0030	14788.0990	-0.0072		
									$^{15}\text{N-2}$						
1	0	1		0	0	0		6979.0774	-0.0002						
2	0	2		1	0	1		13869.6534	0.0000						
2	1	2		1	1	1		12987.3599	0.0000						
2	1	1		1	1	0		14928.9607	0.0000						

heavy-atom skeleton of the molecule. The comparison with the ab initio coordinates unequivocally identified species 1 as the *cis* conformation. A comparison with the predicted rotational constants and NQC constants (Table 1 for MP2/6311++G(d,p), showed that other methods were also conclusive. The ab initio results, not published here, can be obtained upon request to the authors. Finally, the predicted magnitude of the electric dipole moment components was in qualitative agreement with the observed spectral intensities. The structural properties of the *cis*

conformer were first derived from the substitution coordinates, yielding the bond parameters in Table 6. This kind of calculation is hampered for atoms close to some inertial axis, as in C_3 . For this reason, an effective structure was also determined by a least squares method of fitting selected structural parameters to the ground-state rotational constants. Both structures are compared with the near-equilibrium ab initio structure in Table 6.

The conformational energies were estimated from the relative intensity of the centimeter-wave rotational transitions.

Table 6Molecular Structure of the Most Stable *cis* Conformation of Allyl Isocyanide

	Substitution	Effective ^a	ab initio ^b
	r_s	r_0	r_e
$r(\text{C1-N2})$ (Å)	1.175(12) ^c	1.179	1.179
$r(\text{N2-C3})$ (Å)	1.441(11)	1.418	1.418
$r(\text{C3-C4})$ (Å)	1.4789(36)	1.501	1.501
$r(\text{C4-C5})$ (Å)	1.3290(60)	1.331	1.331
$\angle(\text{C1-N2-C3})$ (deg)	176.6(11)	180.0	177.8
$\angle(\text{N2-C3-C4})$ (deg)	113.31(71)	111.08(45)	112.5
$\angle(\text{C3-C4-C5})$ (deg)	126.00(35)	127.8(11)	125.1
$\angle(\text{C1-N2-C3-C4})$ (deg)	180.0	180.0	181.0
$\angle(\text{N2-C3-C4-C5})$ (deg)	180.0	180.0	180.0

Notes.^a Bond distances constrained to the ab initio values.^b MP2/6-311++G(d,p).^c Numbers in parentheses are standard deviations.**Table 7**Rotational and Vibrational Partition Functions at Various Temperatures for the *cis* and *gauche* Conformers of Allyl Isocyanide

T in K	<i>cis</i>		<i>gauche</i>	
	$Q(T)_{\text{rot}}$	$Q(T)_{\text{vib}}$	$Q(T)_{\text{rot}}$	$Q(T)_{\text{vib}}$
300	74242	7.625	71915	12.261
200	40412	2.961	39145	4.449
150	26249	1.908	25426	2.712
50	5052	1.025	4893	1.135
10	452	1.000	438	1.000

We checked first the influence of different carrier gases (He, Ne, and Ar) on the intensity of four μ_a rotational transitions in order to exclude the possibility of conformational relaxation (Ruoff et al. 1990) between the two *cis* and *gauche* species. This experiment yielded consistent population ratios for the different noble gases, excluding relaxation. On the basis of this result, we estimated the relative energy of the two conformations assuming that the populations are effectively cooled down in the expansion to the ground state of each conformational well; we also assume a Boltzmann distribution (Fraser et al. 2000). The results bracket the conformational energy separation between 6.1(8) kJ mol⁻¹ (Ar) and 7.0(6) kJ mol⁻¹ (Ne).

The tabulated values for the partition function are given in Table 7, with $Q_{\text{tot}}(T) = Q_{\text{vib}}(T)Q_{\text{rot}}(T)$. Various temperatures are considered. Q_{rot} has been approximated as

$$Q_{\text{rot}} = \sqrt{\frac{\prod}{ABC} \left(\frac{kT}{h}\right)^3}.$$

The vibrational partition function was calculated respect to the zero-point level using the expression:

$$Q(T)_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-E_i/kT}}.$$

The experimental rotational constants and the calculated anharmonic frequencies were used.

4.2. Rotational Spectra of Excited States

The anharmonic frequencies of the first four vibrationally excited states in the *cis* conformation were calculated using the B3LYP/6-311++G(3df,2pd) level of theory: 152 cm⁻¹-219 K ($v_1 = 1$), 154 cm⁻¹-222 K ($v_2 = 1$), 273 cm⁻¹-393 K ($v_3 = 1$),

Table 8Molecular Parameters for the Vibrational States $v_i = 1$, $i = 1-2$ of the *cis* Conformer of Allyl Isocyanide

	$v_1 = 1$	$v_2 = 1$
	A (in MHz)	11560.190(36) ^a
B (in MHz)	4005.1848(46)	4005.0148(47)
C (in MHz)	3023.403965(164)	3025.763632(131)
Δ_J (in kHz)	3.45837(122)	3.68089(108)
Δ_{JK} (in kHz)	-21.552(57)	-23.140(63)
Δ_K (in kHz)	62.84(47)	58.14(43)
δ_J (in kHz)	1.19360(61)	1.28664(54)
δ_K (in kHz)	5.5335(286)	5.5890(282)
H_J (in Hz)	0.004373(78)	0.006004(69)
H_{JK} (in Hz)	0.06443(157)	0.05099(143)
H_{KJ} (in Hz)	-0.6184(53)	-0.4142(54)
H_K (in Hz)	8.516(132)	8.556(124)
h_J (in Hz)	0.002136(39)	0.002902(35)
h_{JK} (in Hz)	-0.008721	-0.008721
h_K (in Hz)	0.57674	0.57674
ΔE_{12} (in MHz)		80556.265(224)
G_a (in mHz)		7319.379(296)
G_{ka} (in mHz)		-0.2667(62)
G_b (in mHz)		2700.438(101)
G_{Jb} (in mHz)		-0.007158(88)
G_{Kb} (in mHz)		0.1396(34)
Number of lines		3527
Standard deviation (kHz)		31.4
$J_{\text{Max}}, K_{a,\text{Max}}$		99, 12

Note. ^a Numbers in parentheses are standard deviations.

and 342 cm⁻¹-492 K ($v_4 = 1$). Therefore, their pure rotational spectrum was expected to display strong signals for the ground state of the *gauche* conformation at room temperature. Indeed, more than 3000 new lines associated with $v_1 = 1$ and $v_2 = 1$ of the *cis* species were assigned in the millimeter-wave spectra. Most of these lines were found to be perturbed and were consequently fit with a model that took into account a- and b-type Coriolis interactions between these two states, according to the Hamiltonian:

$$H_{v_1, v_2}^{\text{Cor}} = i(G_\alpha + G_\alpha^J \vec{J}^2 + G_\alpha^K J_z^2)J_\alpha$$

with $\alpha = a, b$, and

$$G_\alpha = \xi_{v_1, v_2}^\alpha = \sqrt{2}B_e^\alpha \zeta_{v_1, v_2}^\alpha \left[\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^{1/2} \right],$$

where ζ_{v_1, v_2}^α is the Coriolis zeta constant, B_e^α are the rotational constants A and B , and ω_1, ω_2 are the harmonic wave numbers of the participating modes. G_α^J and G_α^K are centrifugal distortion corrections to the Coriolis constant. The molecular parameters were determined using the SPFIT/SPCAT suite of programs and are presented in Table 8. Full frequency listings with all the measured transitions are presented as supplementary information.

4.3. Radioastronomical Observations

We searched for the studied species in a molecular line survey toward Orion KL performed with the IRAM 30 m telescope from 80 to 280 GHz (Tercero et al. 2010, 2011). Neither allyl isocyanide nor allyl cyanide have been detected in this line survey above the line confusion limit. Nevertheless, we can provide upper limits to their column density using

the MADEX code (Cernicharo 2012) and assuming the same physical conditions as those derived from CH₂CHCN (A. López et al. 2013, in preparation): $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (for *cis* allyl isocyanide) and $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (for *cis/gauche* allyl cyanide and *gauche* allyl isocyanide). The difference in those values is mostly due to the high line overlap with other species for *cis*-allyl isocyanide transitions. We have not found differences in the upper column density for the *cis* and *gauche* configurations of allyl cyanide. We also can derive molecular abundance ratios between the studied species and ethyl and vinyl cyanide (A. López et al. 2013, in preparation; Daly et al. 2013) in Orion KL. We assume that the emission of all these molecules mainly comes from the hot core component of our source.

The derived column density ratios are $N(\text{CH}_2\text{CHCN})/N(\text{cis-CH}_2\text{CHCH}_2\text{CN}) \geq 100$ (the same value we obtained for the ratio with *gauche*-allyl cyanide and *gauche*-allyl isocyanide), $N(\text{CH}_2\text{CHCN})/N(\text{cis-CH}_2\text{CHCH}_2\text{NC}) \geq 35$, $N(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})/N(\text{cis-CH}_2\text{CHCH}_2\text{CN}) \geq 370$ (the same value we obtained for the ratio with *gauche*-allyl cyanide and *gauche*-allyl isocyanide), and $N(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})/N(\text{cis-CH}_2\text{CHCH}_2\text{NC}) \geq 125$. We note that the abundance of ethyl and vinyl cyanide is at least two orders of magnitude larger than that of the allyl species. Only for *cis-CH}_2\text{CHCH}_2\text{NC}* we found a lower ratio due to large overlap problems in our spectra.

In order to check all available possibilities to find these molecules in the ISM, we also looked for these allyl species in the public data of the PRIMOS line survey toward SgrB2 with the Green Bank Telescope in the frequency range from 500 MHz to 50 GHz.⁶ In contrast with our line survey, PRIMOS data are not limited by line confusion. Therefore, looking for weak lines of rare species is easier with these data. Nevertheless, we did not find evidence for allyl species in these data.

5. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

We reported a comprehensive analysis of the rotational spectrum of allyl isocyanide in the ground state and several vibrational excited states using both time-domain and frequency-scanning microwave techniques. Accurate rest frequencies and rotational parameters are provided for the two *cis* and *gauche* molecular conformations covering both low- and high-*J* (<100) angular momentum quantum numbers. NQC hyperfine effects caused by the ¹⁴N nucleus were resolved at centimeter-wave frequencies and satisfactorily accounted for by the diagonal elements of the coupling tensor. Centrifugal distortion parameters include high-order sextic and octic contributions.

The combination of theoretical and experimental data yields an accurate description of the conformational and structural parameters of allyl isocyanide. Substitution and effective structures were determined for the most stable *cis* species from the isotopic information. The structural data are in line with previously investigated isocyanides. In particular, the short N≡C bond distance of 1.175(2) Å is close to similarly determined bond lengths (Krüger et al. 1991; Howard et al. 1989; Chang et al. 1988). The C–N bond has slightly larger discrepancies with the theoretical model, partly attributed to the proximity of C₃ to the *a* inertial axis. A comparison of six different theoretical models is collected in Tables 1 and S9, including both DFT and MP2 methods and Pople and Dunning basis sets.

The spectroscopic information available constitutes a firm basis for the eventual identification of the title compound in

the ISM. Additionally, transition frequencies not included in the measured dataset are expected to be accurately extrapolated from the present Hamiltonian, thus fulfilling the most basic criteria for identification of new ISM molecules (Snyder et al. 2005). However, no evidence has yet been found for the interstellar presence of the title compound. Taking into account that our IRAM 30 m data are in the line confusion limit, we think that it is difficult to improve the millimeter observations in order to detect these species in Orion KL. Other frequency domains such as centimeter waves could help in the search of these species in this source that shows high abundances of methyl, ethyl, and vinyl cyanide species (Bell et al. 2013; A. López et al. 2013, in preparation; Daly et al. 2013).

This work was supported by the Programme National “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” and the Centre National d’Etudes Spatiales (CNES). E.J.C., P.E., J.A.F., F.J.B., F.C., and A.L. thank the Spanish MICINN (2010/CSD2007-00013, CTQ2011-22923), MINECO (CTQ2012-39132), the Basque Government (Consolidated Groups, IT520-10), and the UPV/EHU (UFI11/23) for funds. E.J.C. also acknowledges a Ramón y Cajal contract. Computational resources and laser facilities of the UPV-EHU were used in this work (SGIker and I2Basque). J.C. and B.T. thank MINECO Consolider project ASTROMOL CSD2009-00038 and AYA2009-07304.

REFERENCES

- Bell, T. A., Cernicharo, J., Viti, S., et al. 2013, *A&A*, submitted
- Cernicharo, J. 2012, in *ECLA-2011: Proceedings of the European Conference on Laboratory Astrophysics*, European Astronomical Society Publications Series, ed. C. Stehle, C. Joblin, & L. d’Hendecourt (Cambridge: Cambridge Univ. Press), 251
- Chang, T. A., Harmony, M. D., & Staley, S. W. 1988, *JMoSt*, **190**, 17
- Chrostowska, A., Matrane, A., Maki, D., et al. 2012, *ChemPhysChem*, **13**, 226
- Cocinerio, E. J., Lesarri, A., Écija, P., et al. 2010, *PCCP*, **12**, 12486
- Coupeaud, A., Turowski, M., Gronowski, M., et al. 2007, *JChPh*, **126**, 164301
- Daly, A. M., Bermúdez, M. C., López, A., et al. 2013, *ApJ*, **768**, 81
- Demaison, J., Burie, J., Boucher, D., & Włodarczak, G. 1991, *JMoSp*, **146**, 455
- Fraser, G. T., Suenram, R. D., & Lugez, C. L. 2000, *JPCA*, **104**, 1141
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., et al. 2009, *Gaussian 09*, Revision A.02 (Wallingford CT: Gaussian, Inc.)
- Gordy, W., & Cook, R. L. 1984, *Microwave Molecular Spectra* (New York: Wiley)
- Grabow, J.-U., & Caminati, W. 2009, in *Microwave Spectroscopy: Experimental Techniques in Frontiers of Molecular Spectroscopy*, ed. J. Laane (Amsterdam: Elsevier), chap. 14
- Gripp, J., Guarnieri, A., Stahl, W., & Lentz, D. J. 2000, *Mol. Struct.*, **526**, 81
- Guillemin, J.-C. 2010, in *Mechanism of Organic Reactions in the Interstellar Medium*, in *Astrobiology: Emergence, Search and Detection of Life*, ed. V. A. Basiuk (American Scientific Publishers), chap. 4, 81
- Haykal, I., Motiyenko, R. A., Margulès, L., & Huet, T. R. 2013, *A&A*, **549**, A96
- Howard, N. W., Legon, A. C., Rego, C. A., & Wallwork, A. L. 1989, *JMoSt*, **197**, 181
- Jaman, A. I., & Bangal, P. R. 2009, *JMoSp*, **255**, 134
- Kawaguchi, K., Ohishi, M., Ishikawa, S.-I., & Kaifu, N. 1992, *ApJL*, **386**, L51
- Krüger, M., Dreizler, H., Preugschat, D., & Lentz, D. 1991, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **30**, 1644
- Kutner, M. L., Machnik, D. E., Tucker, K. D., & Dickman, R. L. 1980, *ApJ*, **242**, 541
- Larson, H. P., Davis, D. S., Black, J. H., & Fink, U. 1985, *ApJ*, **299**, 873
- Lattalais, M., Ellinger, Y., Matrane, A., & Guillemin, J.-C. 2010, *PCCP*, **12**, 4165
- Lattalais, M., Pauzat, F., Ellinger, Y., & Ceccarelli, C. 2009, *ApJL*, **696**, L133
- Lieke, W. A. 1859, *Chem. Pharm.*, **112**, 316
- McNaughton, D., Romeril, N. G., Lappert, M. F., & Kroto, H. W. 1988, *JMoSp*, **132**, 407
- Møllendal, H., Samdal, S., Matrane, A., & Guillemin, J.-C. 2011, *JPCA*, **115**, 7978

⁶ Hollis, J. M.; Remijan, A. J.; Jewell, P. R.; Lovas, F. J.; Corby, J. F. <http://www.cv.nrao.edu/~aremijan/PRIMOS/index.html>

- Motiyenko, R. A., Margulès, L., & Guillemin, J.-C. 2012, [A&A](#), **544**, A82
- Myers, P. C., Thaddeus, P., & Linke, R. A. 1980, [ApJ](#), **241**, 155
- Peterson, K. A., & Dunning, T. H., Jr. 2002, [JChPh](#), **117**, 10548
- Rudolph, H. D. 1995, in *Advances in Molecular Structure Research*, ed. M. Hargittai & I. Hargittai (Greenwich-Connecticut: JAI Press), chap. 3, Vol. 1, 63
- Ruoff, R. S., Klots, T. D., Emilsson, T., & Gutowsky, H. S. 1990, [JChPh](#), **93**, 3142
- Sastry, K. V. L. N., Rao, V. N., & Dass, S. C. 1968, [Can. J. Phys.](#), **49**, 4160
- Snyder, L. E., Lovas, F. J., Hollis, J. M., et al. 2005, [ApJ](#), **619**, 914
- Tercero, B., Pardo, J. R., Cernicharo, J., & Goicoechea, J. R. 2010, [A&A](#), **517**, 96
- Tercero, B., Vincent, L., Cernicharo, J., Viti, S., & Marcelino, N. 2011, [A&A](#), **528**, 26
- Watson, J. K. G. 1977, *Vibrational Spectra and Structure* (Amsterdam: Elsevier), 1
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G. 2008, [Theor. Chem. Acc.](#), **41**, 157

Annexe **C**

THZ SPECTROSCOPY AND FIRST ISM
DETECTION OF EXCITED TORSIONAL
STATES OF ^{13}C -METHYL FORMATE

THz spectroscopy and first ISM detection of excited torsional states of ^{13}C -methyl formate

I. Haykal¹, M. Carvajal², B. Tercero³, I. Kleiner⁴, A. López³, J. Cernicharo³, R. A. Motiyenko¹, T. R. Huet¹, J.C. Guillemin⁵, and L. Margulès¹

¹ Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes, et Molécules, UMR CNRS 8523, Université de Lille I, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France e-mail: laurent.margules@univ-lille1.fr

² Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, Spain

³ Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Department of Astrophysics. Ctra de Ajalvir, E-28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain

⁴ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS/IPSL 7583, Université Paris 7 et Université Paris Est, 61 av. Charles de Gaulle, F-94010 Créteil Cédex, France

⁵ Sciences Chimiques de Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, UMR 6226, 11 Alle de Beaulieu, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7, France

Received ..., 2013; accepted ... , 2013

ABSTRACT

Context. Astronomical survey of interstellar molecular clouds needs a previous analysis of the spectra in the microwave and sub-mm energy range of organic molecules to be able to identify them. We obtained very accurate spectroscopic constants in a comprehensive laboratory analysis of rotational spectra. These constants can be used to predict those transitions frequencies very precisely that were not measured in the laboratory.

Aims. We present the experimental study and its theoretical analysis for two ^{13}C -methyl formate isotopologues to detect for the first time both isotopologues in their excited torsional states lying at 130 cm^{-1} (200 K) in Orion-KL.

Methods. New spectra of $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ ($^{13}\text{C}_2$) methylformate were recorded with the mm- and submm- wave spectrometer in Lille from 50 to 940 GHz. A global fit for $\nu_t = 0$ and 1 was accomplished with the BELGI program in order to reproduce with greater accuracy the experimental spectra.

Results. 5728 and 2881 new lines for $\nu_t = 0$ and 1 respectively were analysed for the $^{13}\text{C}_2$ -methylformate. These new lines were globally fitted with 846 previously published lines for $\nu_t = 0$. In consequence, 52 parameters of the RAM Hamiltonian were accurately determined and the value of barrier height ($V_3 = 369.93168(395)\text{ cm}^{-1}$) has been improved. We report the detection of the first excited torsional states ($\nu_t = 1$) in Orion-KL for the $^{13}\text{C}_2$ and $^{13}\text{C}_1$ methylformate based on the actual, analysis and previously published data respectively. New column densities will be provided.

Conclusions. Following this work, accurate prediction could be provided. This permits the detection of 135 features of the first excited torsional states of both ^{13}C -methyl formate isotopologues in Orion-KL in the 80-280 GHz, with no missing lines.

Key words. Line: identification – Astronomical databases: miscellaneous – ISM: molecules – Submillimeter: ISM – ISM: individual objects: Orion KL – Astrochemistry

1. Introduction

Methyl formate is one of the most important complex organic molecules in the interstellar medium (ISM). It was identified in different sources since 1975 (Brown et al. 1975; Churchwell et al. 1975), nearly one thousand lines were detected in the ground torsional state $\nu_t = 0$. Its abundance is particularly high in Orion-KL: it was detected up to 900 GHz (Comito et al. 2005) far from the maximum of absorption situated around 300 GHz; some lines from the first (Kobayashi et al. 2007) and more recently lines from the second torsional state were detected (Takano et al. 2012). Abundance is also fairly high in W51e2, where lines from methyl formate in its first torsional states were found (Demyk et al. 2008). Molecules in the ISM could be used to probe the physical conditions of sources as illustrated recently by Favre et al. (2011) used methyl formate to probe the temperature and distribution of Orion-KL. These molecules are often call "weeds", methyl formate is one of them. Its important to identify all the lines from these weeds in order to discover without ambiguity new species in the ISM. Most of the times, accurate spectroscopic data in the millimeter and submillimeter-

wave domain are not available. The normal species of methyl formate was extensively studied (Ilyushin et al. 2009) and references therein. Concerning the isotopologues, the two commercial $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ (Maeda et al. 2008a,b) and DCOOCH_3 (Oesterling et al. 1995) were studied in the millimeter-wave region. We decided to investigate, all the mono-isotopic species of methyl formate in the submillimeter-wave domain. For each of them, this permits to generate a new accurate prediction and allows the detection in Orion-KL: the ^{13}C species (Willaert et al. 2006; Carvajal et al. 2007, 2009, 2010), DCOOCH_3 (Margulès et al. 2010), ^{18}O species (Tercero et al. 2012) and recently HCOOCH_2D (Coudert et al. 2013). The lines detected for the ^{18}O species gave us the idea that it should also be possible to find lines related to the first excited torsional states lying at 130 cm^{-1} (200 K) of the most abundant isotopologues: ^{13}C .

Our motivations concerning the study of the first excited torsional state of $^{13}\text{C}_2$ -methyl formate ($\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$) is also linked to spectroscopic interest. Methyl formate, like other complex molecules, exhibits large amplitude motion: torsion of the methyl group related to the rest of the molecule. Specific code

which take into account the interaction of the torsion and the overall rotation of the molecule is needed. Most of the codes were developed to treat data in the centimeter, millimeter-wave domain. Recent effort from different theoretical groups were recently done to improve the codes in order to reproduce the experimental accuracies with high quantum numbers reached at submillimeter frequencies. As shown about the normal species (Ilyushin et al. 2009) and the $^{13}\text{C}_1$ species (Carvajal et al. 2010), the global treatment of the ground and the first torsional states permits to remove high correlation between torsional parameters. This improves the quality of the fit, and finally the accuracy of the predictions for both states.

These works permit the first detection of the excited torsional state of ^{13}C -methyl formate. Like in Carvajal et al. (2009), we publish together the spectroscopic work about $^{13}\text{C}_2$ and the detection of both ^{13}C isotopologues in Orion. In the previous paper about $^{13}\text{C}_2$ (Carvajal et al. (2009)), our measurements were limited to 660 GHz for the ground torsional states. In order to provide an accurate prediction of this state in ALMA range, we also reinvestigated this state up to 940 GHz.

2. Experiments

2.1. Synthesis of Formic- ^{13}C acid, methyl ester and Formic acid, methyl- ^{13}C ester (^{13}C -2 methyl formate)

The details about synthesis and the identification by NMR spectroscopy was described yet in Carvajal et al. (2009).

2.2. Lille - Submillimeter Spectra

The millimeter- and submillimeter-wave spectra were recorded using the Lille spectrometer based on solid-state sources (Motiyenko et al. 2010). The sample pressure was in the range $20\text{--}30 \cdot 10^{-6}$ bars. Spectra were recorded at room temperature ($T = 294$ K) in the 150–210, 225–315, 400–500, 500–630 and 780–940 GHz regions with a frequency step of 30, 36, 48, 54, and 76 kHz, respectively and with an acquisition time of 35 ms per point. Absorption signals were detected either by a Schottky Diodes detector (Virginia Diodes Inc.) below 315 GHz or by an InSb liquid He-cooled bolometer (QMC Instruments Ltd.) above 400 GHz, and processed on a computer. The absolute accuracy of the line-center's frequency is estimated to be better than 30 kHz (50 kHz above 700 GHz) for isolated lines, and can be as worst as 100 kHz (150 kHz above 700 GHz) for blended or very weak lines.

3. Assignments and fit $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ spectrum

The theoretical model and the so-called RAM method (rho-axis method) used for the present spectral analyses and fits of the ground and first torsional excited states of $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ species have also been used previously for a number of molecules containing an internal methyl rotor (see for example Ilyushin et al. 2003, 2008) and in particular for the normal species of the cis-methyl formate (Carvajal et al. 2007; Ilyushin et al. 2009), ^{13}C species (Carvajal et al. 2009, 2010), for DCOOCH_3 (Margulès et al. 2010) and ^{18}O species (Tercero et al. 2012). The RAM Hamiltonian used in the present study is based on previous works (Kirtman 1962; Lees and Baker 1968; Herbst et al. 1984). This method takes its name from the choice of the axis system that allows one to minimize the coupling between internal rotation and global rotation in the Hamiltonian, at least to zeroth order. Because this method has been presented in great details in

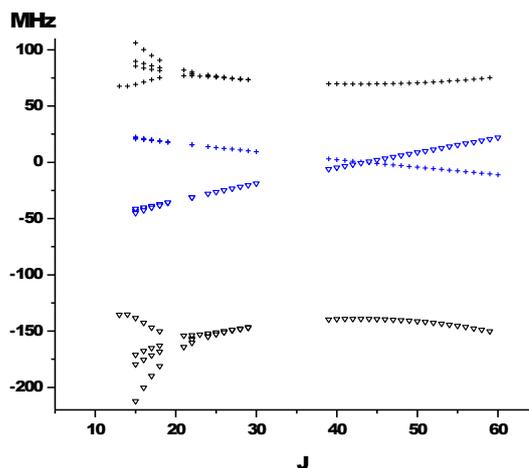


Fig. 1. A-E splitting of for selected branches (R branches for $K_a=0;1$ in blue and 1;2 in black) for $\nu_t = 1$. The y axis represents the situation of no perturbation. The A transitions ("v" signs) are far as twice as the E transitions ("+" signs). For $K_a=0;1$ the A-E splitting changes sign at $J = 44$ (Ilyushin et al. 2009).

the literature (Lin and Swalen 1959; Hougen et al. 1994; Kleiner 2010), we will not describe it here. The principal advantage of the RAM general approach used in our code BELGI, which is publicly available¹, is its general approach that simultaneously take into account in our fit the A- and E-symmetry states. All the torsional levels up to a truncation limit of $\nu_t = 8$ carefully tested and the interactions within those rotation-torsion energy levels are also included in the rotation-torsion Hamiltonian matrix elements (Kleiner et al 1996). The various rotational, torsional and coupling terms between rotation and torsion that we used for the fit of the $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ species were defined previously for the normal methyl formate species (Carvajal et al. 2007). The labelling scheme of the energy levels and transitions used for methyl formate was also described in the same reference, as was the connection with the more traditional J_{K_a, K_c} labelling.

We started with the assignment of the ground state. Predictions were provided by the BELGI program based on the set of 27 parameters previously determined in Carvajal et al. (2009). In this reference, only 658 lines were assigned from 150 to 700 GHz. Our new spectrometer have a higher coverage range than the one used in 2009. Based on the previous work, we assigned easily the spectra up to $J = 63$ and $K_a = 34$ in the range 75-630 GHz. In the highest frequency range of the mm- and submm- wave spectrometer (700-940 GHz), the assignment was tentative due the shift of the predicted lines from the experimental lines. In fact, the upper limit in frequency of the 936 previously fitted lines was 700 GHz. As a result, we assigned for the ground state 5728 lines up to $J = 60$ and $K_a = 35$ from 50 to 940 GHz. Next, we started upo again but includig simultaneously data of both states $\nu_t = 0$ and $\nu_t = 1$. The fit is carried out in these two steps in order to avoid any possible misassignments. The improvement of the fit is then based on the variety and richness of the data set and the addition of lines belonging to $\nu_t = 1$

¹ The source code for the fit, an example of input data file and a readme file are available at the web site (<http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/introt/introt.htm#belgi>) managed by Dr. Zbigniew Kisiel. Extended versions of the code made to fit transitions with higher J and K are also available the authors (I. Kleiner and M.C.).

1 is crucial. The analysis of the first excited torsional state was challenging due to a larger splitting of the A and E component by the tunnelling effect. In a recent work by Tudorie et al. (2012) the band origins ($E_A = 132.4303 \text{ cm}^{-1}$ and $E_E = 131.8445 \text{ cm}^{-1}$) for $\nu_t = 1$ of the parent molecule were precisely determined by a combination of micro-wave, mm-wave, submm-wave, and far infra-red data. The value of height of the barrier was as well improved and V_3 was determined to be equal to $370.7398 (58) \text{ cm}^{-1}$. In this work, for ^{13}C -2 methylformate, the first torsional excited substates are predicted to be $E_A = 131.0565 \text{ cm}^{-1}$ and $E_E = 130.4856 \text{ cm}^{-1}$. We estimated the rotational parameters using the same difference of the ground and the first torsional excited states rotational parameters of the ^{12}C species. In the assignment procedure, the a-type transitions with A symmetry of R-branches were firstly analysed, in particular, the most intense lines with $K_a = 0$ and 1.

Methyl formate is a fairly asymmetric near-prolate top for which the dipole moment is non zero along the a and b principle axis. For the parent specie μ_a and μ_b were measured by Margulès et al. (2010) and their values are 1.648(8) and 0.706(12) D respectively. We tracked these transitions based on the intensity criterion. Next we assigned the E type of transitions having the same benchmarks as those adopted for the A type of transitions. For K_a the splitting between the A transitions, as well as between the E transitions, decreases with the increase of the J quantum number. Four μ_a and μ_b rotational transitions having the same symmetry (A or E) become blended at $J = 24$. Furthermore, in the mm- wave ranges the splitting between the A and E transitions decreases with the increase of J and at a specific value of J in the submm- wave ranges this splitting changes sign (Figures 1). Following this strategic behaviour of the A and E type of transition for $K_a = 0$ and 1, we assigned them up to $J = 50$ at $\sim 520 \text{ GHz}$. We fitted these for $\nu_t = 1$ with the ERHAM (Groner (1997), Groner (2012)) program. The predictions based on this first fit were accurate enough to continue and to search for higher quantum number's lines and we collected 800 A lines and 596 E lines with $K_{a,MAX} = 19$ and 11 respectively up to $J = 50$ for both A and E lines. ERHAM² treats each torsional state separately and in order to proceed with the global analysis of $\nu_t = 0$ and 1 we used BELGI. The final data set with the upper limits of the quantum numbers and the experimental uncertainties are summarized in Table 1. The 6574 belonging to $\nu_t = 0$ and 2881 lines belonging to $\nu_t = 1$ were fitted with root-mean-square deviations of 38.3 and 41.9 kHz respectively. The fit of the total of 9455 lines for $\nu_t = 0$ and 1 of A and E symmetries resulted in the determination of 52 parameters of the RAM Hamiltonian. Table 3 presents the values of the set of 52 newly determined parameters. In this table we also provide a comparison with the previous work. Principally, we notice a striking change in the value of the barrier height. The value of the parameter V_3 changed from $407.1549(147)$ to $369.93168(395) \text{ cm}^{-1}$.

The reason for this is the fact that this parameter is an effective value. In the previous fit (Carvajal et al. 2009), the data set of lines concerned only the $\nu_t = 0$ state and, therefore, neither the second order parameter (V_6) of the torsional potential function nor the kinetic parameter F could be determined. Then, F was fixed to a relatively high value estimated by ab initio methods and in the fitting procedure, the effective value of V_3 absorbed the error of F and contained the contribution of V_6 :

$$V(\gamma) = \frac{V_3}{2} \times (1 - \cos 3\gamma) + \frac{V_6}{2} \times (1 - \cos 6\gamma) + \dots$$

The new combination of data from $\nu_t = 0$ and 1 improved the quality of the fit and allowed the determination of 25 new parameters particularly F and V_6 .

² <http://www.ifpan.edu.pl/kisiel/introt/introt.htm#erham>

Table 1. Root-mean-square (rms) deviations from the global fit^a of transitions involving $\nu_t = 0$ and $\nu_t = 1$ torsional energy levels of $^{13}\text{C}_2$ -methyl formate ($\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$).

Number of parameters		52			
Number of lines		9455			
rms of the 6574 MW $\nu_t=0-0$ lines		0.0383 MHz			
rms of the 2881 MW $\nu_t=1-1$ lines		0.0419 MHz			
rms of the 5184 A symmetry lines		0.0429 MHz			
rms of the 4271 E symmetry lines		0.0349 MHz			
Source ^b	Range ^c (GHz)	ν_t, J_{max}, K_{max} ^d	Number of lines ^e	Uncertainties ^f (MHz)	rms ^g (MHz)
AA09	4-20	0,7,3	27	0.005	0.0056
AA09	150-700 ^j	0,63,35	607	0.030	0.0252
NEW	50-940 ^k	0,60,35	4864	0.030	
NEW	50-940 ^k	1,60,26	1731	0.030	
AA09	150-700 ^j	0,52,27	2	0.050	
NEW	50-940 ^k	0,52,35	577	0.050	
NEW	50-940 ^k	1,58,26	814	0.050	
AA09	8-700 ^j	0,58,29	43	0.100 ^h	0.0644
NEW	50-940 ^k	0,55,33	170	0.100 ⁱ	
NEW	50-940 ^k	1,57,26	203	0.100 ⁱ	
AA09	8-700 ^j	0,33,11	122	0.150 ^h	0.1345
NEW	50-940 ^k	0,54,33	49	0.150 ⁱ	
NEW	50-940 ^k	1,55,24	68	0.150 ⁱ	
AA09	8-700 ^j	0,58,25	45	0.200 ^h	
NEW	50-940 ^k	0,55,31	68	0.200 ⁱ	
NEW	50-940 ^k	1,55,20	65	0.200 ⁱ	

^a Parameter values are given in Table 2. The complete list of observed minus calculated residuals of $\nu_t = 0$ lines are given in Supplementary Table A.1.

^b Sources of data: AA09 stands for Carvajal et al. (2009) and NEW data come from the present work. The spectroscopic instruments are described in Section 2.2.

^c Spectral range of the measurements.

^d Torsional state ν_t , maximum J and K_a for each group of measurements.

^e Number of MW lines in each uncertainty group.

^f Uncertainty in MHz used in the fit.

^g Root mean square deviation in MHz for each group.

^h The details of the accuracy of spectral measurements are given in Carvajal et al. (2009).

ⁱ The accuracy of spectral measurements for the Lille spectrometer is about 0.030 MHz for isolated lines but some lines are either blended or present a bad S/N ratio and therefore their measurement accuracy is taken as either 0.100 MHz, 0.150 MHz or 0.200 MHz according to the broadening of the experimental line.

^j The spectrometer spectral ranges for these measurements are: 8-80 GHz, 150-245 GHz, 320-350 GHz, 510-525 GHz and 580-661 GHz (For more details, see Carvajal et al. (2009)).

^k The spectrometer spectral ranges for the measurements of present work are: 50-100 GHz and 150-940 GHz, using a multiplication chain of solid state sources, and 100-150 GHz, using a backward wave oscillator.

Table 2. Torsion-rotation parameters needed for the global fit of transitions involving $v_t = 0$ and $v_t = 1$ torsional energy levels of $^{13}\text{C}_2$ -methyl formate ($\text{H}^{12}\text{COO}^{13}\text{CH}_3$) provided in this work and comparison with the torsion-rotation parameters obtained in the former global fit of transitions only involving $v_t = 0$ torsional states (Carvajal et al. 2009).

nlm^a	operator ^b	parameter	$v_t = 0, 1^c$	$v_t = 0^d$	nlm	operator	parameter	$v_t = 0, 1^c$	$v_t = 0^d$
220	$(1 - \cos 3\gamma)/2$	V_3	369.93168(395)	407.1549(147) ^e	642	$(1 - \cos 6\gamma)P^2$	N_v	$-0.312260(869) 10^{-3}$	0.0^f
	P_γ^2	F	5.4785214(464)	5.69168218 ^e		$(1 - \cos 6\gamma)P_a^2$	K_2	$0.84669(480) 10^{-3}$	0.0^f
211	$P_\gamma P_a$	ρ	0.084337567(345)	0.0845207(106)		$(1 - \cos 6\gamma)(P_b^2 - P_c^2)$	c_{11}	$-0.161265(889) 10^{-3}$	0.0^f
202	P_a^2	A^{RAM}	0.58658923(178)	0.5857484(245)		$(1 - \cos 6\gamma)(P_a P_b + P_b P_a)$	dd_{ab}	$-0.29738(147) 10^{-3}$	0.0^f
	P_b^2	B^{RAM}	0.29682136(198)	0.2959971(182)		$P^4 P^2$	M_v	$0.7960(365) 10^{-8}$	0.0^f
	P_c^2	C^{RAM}	0.173496850(137)	0.1729010(134)		$2P_\gamma^4(P_b^2 - P_c^2)$	c_3	$0.13176(197) 10^{-7}$	0.0^f
	$(P_a P_b + P_b P_a)$	D_{ab}	$-0.15976497(192)$	$-0.1573691(747)$	624	$(1 - \cos 3\gamma)P^4$	f_v	$0.91080(149) 10^{-8}$	0.0^f
440	$(1 - \cos 6\gamma)/2$	V_6	25.40353(193)	0.0^f		$(1 - \cos 3\gamma)P_a^2 P^2$	k_{5J}	$0.4484(183) 10^{-7}$	0.0^f
422	$P_\gamma^2 P^2$	G_v	$0.27105(240) 10^{-5}$	$0.4682(101) 10^{-4}$		$(1 - \cos 3\gamma)P_a^4$	k_{5K}	$-0.21242(275) 10^{-6}$	0.0^f
	$2P_\gamma^2(P_b^2 - P_c^2)$	c_1	$0.10489(207) 10^{-5}$	0.0^f		$(1 - \cos 3\gamma)(P_a P_b + P_b P_a)P^2$	d_{abJ}	$0.46277(344) 10^{-7}$	$0.9060(708) 10^{-7}$
	$\sin 3\gamma(P_a P_c + P_c P_a)$	D_{ac}	0.0^f	$-0.0040623(839)$		$(1 - \cos 3\gamma)(P_b^2 P_b + P_b P_b^2)$	d_{abK}	$-0.83350(642) 10^{-7}$	$0.3349(260) 10^{-6}$
	$\sin 3\gamma(P_b P_c + P_c P_b)$	D_{bc}	0.00074120(917)	0.0010563(383)		$(1 - \cos 3\gamma)(P_b^2 - P_c^2)$	c_{2K}	$0.47452(372) 10^{-7}$	0.0^f
	$(1 - \cos 3\gamma)P^2$	F_v	$-0.00229820(140)$	$-0.0007557(425)$		$P^2 P^2 P^2$	k_{2J}	$0.4462(154) 10^{-9}$	0.0^f
	$(1 - \cos 3\gamma)P_a^2$	k_5	0.01046256(804)	0.0124250(566)		$2P_\gamma^2(P_a^2 - (P_b^2 - P_c^2))$	c_{1K}	$0.18733(536) 10^{-9}$	0.0^f
	$(1 - \cos 3\gamma)(P_b^2 - P_c^2)$	c_2	$-0.3062(148) 10^{-4}$	0.0^f	606	$\sin 3\gamma(P_b P_c + P_c P_b)P^2$	D_{bcJ}	$-0.12682(268) 10^{-7}$	0.0^f
	$P^2 P^2$	k_2	$-0.43892(170) 10^{-4}$	0.0^f		P^6	H_J	$-0.755(12) 10^{-12}$	$-0.31(1) 10^{-13}$
	$(1 - \cos 3\gamma)(P_a P_b + P_b P_a)$	d_{ab}	$-0.00573380(154)$	$-0.013852(236)$		$P^4 P_a^2$	H_{JK}	$0.10555(83) 10^{-10}$	0.0^f
	$P_\gamma^2(P_a P_b + P_b P_a)$	Δ_{ab}	0.0^f	$-0.16792(565) 10^{-3}$		$P^2 P_a^4$	H_{KJ}	$-0.34983(244) 10^{-10}$	0.0^f
413	$P_\gamma P_a P^2$	L_v	$0.1824(134) 10^{-6}$	$-0.2045(247) 10^{-5}$		P^6	H_K	$0.50362(252) 10^{-10}$	0.0^f
	$P_\gamma P_b^2$	k_1	$0.127972(329) 10^{-4}$	0.0^f		$2P^4(P_b^2 - P_c^2)$	h_J	$-0.364(6) 10^{-12}$	0.0^f
	$P_\gamma\{P_a^2(P_b^2 - P_c^2)\}$	c_4	$0.94726(730) 10^{-6}$	$0.39452(688) 10^{-5}$		$P^2\{P_a^2(P_b^2 - P_c^2)\}$	h_{JK}	$0.1996(22) 10^{-11}$	$0.1130(25) 10^{-11}$
	$\sin 3\gamma(P_a^2 P_b)$	δ_{ab}	$-0.343262(938) 10^{-5}$	$0.1707(107) 10^{-4}$		$\{P_a^4(P_b^2 - P_c^2)\}$	h_K	$-0.1811(68) 10^{-11}$	0.0^f
404	$-P^4$	Δ_J	$0.24016(201) 10^{-6}$	$0.15312(163) 10^{-6}$		$P^4(P_a P_b + P_b P_a)$	D_{abJJ}	$0.2077(52) 10^{-11}$	0.0^f
	$-P^2 P_a^2$	Δ_{JK}	$-0.235426(785) 10^{-5}$	$0.21223(170) 10^{-5}$		$P^2(P_a^2 P_b + P_b P_a^2)$	D_{abJK}	$-0.10787(148) 10^{-10}$	0.0^f
	$-P^4$	Δ_K	$0.576749(422) 10^{-5}$	$-0.17369(181) 10^{-5}$	615	$P_\gamma P_a P^4$	l_v	$0.14903(534) 10^{-10}$	0.0^f
	$-2P^2(P_b^2 - P_c^2)$	δ_J	$0.8245(100) 10^{-7}$	$0.39739(813) 10^{-7}$					
	$-[P_a^2(P_b^2 - P_c^2)]$	δ_K	$-0.41365(637) 10^{-7}$	$0.108794(621) 10^{-5}$					
	$P^2(P_a P_b + P_b P_a)$	D_{abJ}	$-0.48884(361) 10^{-6}$	$0.24287(221) 10^{-6}$					
	$(P_a^2 P_b + P_b P_a^2)$	D_{abK}	$0.1345545(843) 10^{-5}$	$0.13608(491) 10^{-5}$					

^a Notation from Ilyushin et al. (2003); $n = 1+m$, where n is the total order of the operator, l is the order of the torsional part and m is the order of the rotational part.^b Notation from Ilyushin et al. (2003). $\{A, B\} = AB + BA$. The product of the parameter and operator from a given row yields the term actually used in the vibration-rotation-torsion Hamiltonian, except for F , ρ and A , which occur in the Hamiltonian in the form $F(P_\gamma - \rho P_a)^2 + A^{RAM} P_a^2$.^c Values of the parameters from the present fit, for the ground torsional state $v_t = 0$ and the first excited torsional state $v_t = 1$. All parameter values are in cm^{-1} except for ρ which is unitless. Statistical uncertainties are given in parentheses in units of the last quoted digit.^d Values of the parameters from the fit for the ground torsional state $v_t = 0$ given by Carvajal et al. (2009). The 27 parameters were fitted for 936 MW lines from $v_t = 0$ with a root mean square of 97 kHz. All parameter values are in cm^{-1} except for ρ which is unitless. Statistical uncertainties are given in parentheses in units of the last quoted digit.^e The internal rotation constant F of $^{13}\text{C}_2$ methyl formate was kept fixed to the *ab initio* value calculated in the equilibrium structure (see Carvajal et al. (2009)).^f Kept fixed.^g Very large effective value obtained as a consequence of fixing F parameter to a large *ab initio* value and because F , V_3 and V_6 were not able to fit them at the same time only from the ground torsional state (Carvajal et al. 2009).

4. Line strengths

The intensity calculations for the two ^{13}C species of methyl formate were performed using the same method described in Hougen et al. (1994); Ilyushin et al. (2008), and applied for the normal species by Carvajal et al. (2007), the ^{13}C species (Carvajal et al. 2009, 2010), DCOOCH_3 (Margulès et al. 2010) and ^{18}O species (Tercero et al. 2012). For this reason we will not repeat it here. The line strength calculation for the ^{13}C species was performed using the same value for the dipole moment as for the parent methyl formate (Margulès et al. 2010). This assumption was made because the angle between the internal axis of the methyl top and the principal a-axis does not change much upon substitution (see the $\langle i, a \rangle$ angle values in Table 3). All other structural parameters such as the angle between RAM and PAM axes (θ_{RAM}) and the ρ parameter do not change much upon substitution (see Table 3). Because the changes in the structure in the various isotopomers are not important, we assumed that the dipole moment does not change considerably from one species to another. The dipole moment components of $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ (Carvajal et al. 2010) and $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ in RAM axis system that we used for the intensity calculations are $\mu_a^{\text{RAM}} = 1.792 \text{ D}$; $\mu_b^{\text{RAM}} = -0.044 \text{ D}$ and $\mu_c^{\text{RAM}} = 1.793 \text{ D}$; $\mu_b^{\text{RAM}} = -0.022 \text{ D}$, respectively. We provided Table A1, which is part of the supplementary Table S (available on CDS) in the appendix. It contains all included lines from our fit for the $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ methyl formate species. They show the line assignments, the observed frequencies with measurement uncertainty (in parenthesis), the computed frequencies, observed-calculated values, the line strength, and the lower-state energy relative to the $J = K = 0$ A-species level taken as zero-energy level.

5. Detection of ^{13}C - HCOOCH_3 $\nu_t=1$ in Orion KL

Following the procedure of our previous papers, we searched for the presented species in the molecular line survey of Orion KL performed with the IRAM 30-m telescope. We detected both ^{13}C isotopologues of methyl formate in their first vibrationally excited state. In Sect. 5.1 we summarize the observations, data reduction and overall results of this survey. We present the new detection in Sect. 5.2. In Sect. 5.3 we explain the assumed model and the excitation and radiative transfer calculations for ^{13}C and ^{12}C methyl formate vibrationally excited. We also compute our obtained $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio and the vibrational temperature for ^{13}C - HCOOCH_3 $\nu_t=1$.

5.1. Observations, data reduction, and overall results

The molecular line survey towards Orion KL-IRc2 ($\alpha(\text{J2000})=5^{\text{h}} 35^{\text{m}} 14.5^{\text{s}}$, $\delta(\text{J2000})=-5^{\circ} 22' 30.0''$) was performed between September 2004 and January 2007 in five observing sessions with the IRAM 30-m telescope. All frequencies allowed by the A, B, C, D receivers were covered (80-115.5, 130-178, and 197-281 GHz) with spectral resolution of 1-1.25 MHz. System temperatures, image side band rejections, and half power beam widths were in the ranges 100-800 K, 27-13 dB, and 29-9'', respectively, from 80 to 281 GHz. The observations were performed in the balanced wobbler-switching mode. Pointing and focus were checked every 1-2 hours on nearby quasars. The intensity scale was calibrated with two absorbers at different temperatures using the ATM package (Cernicharo 1985; Pardo et al. 2001).

The data were processed using the GILDAS software³. The data reduction consisted of removing lines from the image side band and fitting and removing baselines. Figures are shown in units of main beam antenna temperature, $T_{\text{MB}}=T_{\text{A}}^*/\eta_{\text{MB}}$, where η_{MB} is the main beam efficiency ranged from 0.82 to 0.48 from the lowest to the highest frequencies. For a detailed description about observations and data reduction procedures see Tercero et al. (2010).

Up to date we performed a deep analysis of the data (15 papers have been already published): identifying more than 15000 spectral features (Tercero et al. 2010; Tercero 2012), detecting new molecules in the space (Tercero et al. 2013; Cernicharo et al. 2013; Kolesníková et al. 2013b) (also tentative detections in Kolesníková et al. 2013a and upper limit calculations for the column density of non detected molecules in Haykal et al. 2013) and several new isotopologues and vibrationally excited states of well known molecules in this source (Demyk et al. 2007; Carvajal et al. 2009; Margulès et al. 2009, 2010; Tercero et al. 2012; Motiyenko et al. 2012; Daly et al. 2013; Coudert et al. 2013; López et al. 2013), and constraining physical and chemical parameters by means of the analysis of different families of molecules (Tercero et al. 2010, 2011; Daly et al. 2013; Esplugues et al. 2013a,b; Bell et al. 2013; López et al. 2013). Nevertheless, the study of this line survey is still open and several groups are performing parallel works based on the scope of these observations.

In agreement with numerous works of this region (see e.g. Blake et al. 1987; Schilke et al. 2001; Persson et al. 2007; Neill et al. 2013), at least four cloud components could be identified in the line profiles of our low resolution spectral lines, characterized by different radial velocities and line widths (Tercero et al. 2010, 2011). Each component corresponds to a specific region of the cloud that overlap in our telescope beam. Table 4 summarizes the kinematic and physical parameters of the different components in Orion-KL.

5.2. Results

Both ^{13}C isotopologues of HCOOCH_3 in their first vibrationally excited state ($\nu_t=1$) have been detected in Orion-KL by means of 135 spectral features (77 of them practically unblended) without missing transitions in the range 80-280 GHz. Figure 2 shows selected detected lines of both isotopologues together with our best model (see below). The black histogram line corresponds with the observed spectra. Model of the $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ $\nu_t=1$ and $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ $\nu_t=1$ lines is showed in red and dark blue, respectively. In all boxes unblended or slightly blended detected lines of these species are depicted. The cyan blue line represents the total model compiled from our already published work (see Sect. 5.1). In Table 5 we listed all detected features in our line survey. These detections are based on a whole inspection of the data and the modeled synthetic spectrum of the studied species and all the species already identified in our previous papers (see above). The main beam temperature and the radial velocity have been obtained from the peak channel of our spectra, therefore, errors in the baselines and contribution from other species could affect the T_{mb} value which has to be considered as the total intensity of the detected feature and an upper limit for the intensity of the methyl formate's species in this study. The uncertainty in the radial velocity has been adopted from the spectral resolution of our data. Most unblended detected lines show a radial velocity of $\approx 7 \text{ km s}^{-1}$, in agreement with the expected velocity for emis-

³ <http://www.iram.fr/IRAMFR/GILDAS>

Table 3. Rotational constants in the principal axis system (PAM), angles between the principal axis and the methyl top axis and internal rotation parameters upon isotopic substitution.

	HCOOCH_3^a	$\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3^b$	$\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3^c$
	Global fit ($v_t = 0,1$)	Global Fit ($v_t = 0$)	Global Fit ($v_t = 0,1$)
$A(\text{MHz})$	19924.4249(433)	19629.65(176)	19707.8000(625)
$B(\text{MHz})$	6947.9458(414)	6804.42(171)	6776.1833(660)
$C(\text{MHz})$	5318.10685(450)	5183.442(402)	5201.30471(410)
$\angle (i, a)^d$	53.06	51.68	52.18(25)
θ_{RAM}^e	24.87951(13)	23.68	23.89824(22)
ρ	0.08427227(25)	0.0845207(106)	0.084337567(345)
$F(\text{cm}^{-1})$	5.497592(59)	5.69168218 ^f	5.4785214(464)
$V_3(\text{cm}^{-1})$	370.7398(58)	407.1549(147)	369.93168(395)
σ^g	0.67	1.08	0.77
N ^o of transitions	15840	936	9455
N ^o of fitted parameters	53	27	52

^a Rotation-torsion parameters for the normal species HCOOCH_3 obtained in Tudorie et al. (2012) with the RAM-axis system, after transforming the RAM values for the A, B, C rotational parameters into PAM values following the procedure described in Carvajal et al. (2007). The RAM to PAM transformation is given in Carvajal et al. (2010).

^b Rotation-torsion parameters for $^{13}\text{C}_2$ -methyl formate from Carvajal et al. (2009) transformed to the Principal Axis System.

^c Rotation-torsion parameters for $^{13}\text{C}_2$ -methyl formate from the present work transformed to the Principal Axis System.

^d Angle in degrees between the a-principal axis and the methyl top axis (i).

^e The angle θ_{RAM} between the a-principal axis and the a-RAM axis is given in degrees and obtained from Eq. (1) from Carvajal et al. (2007), with the parameters A^{RAM} , B^{RAM} , C^{RAM} , and D_{ab} of Table 2.

^f Fixed to the *ab initio* value (Carvajal et al. 2009).

^g Unitless standard deviation.

Table 4. Kinematic parameters and physical conditions of the Orion-KL spatial components.

Parameter	Extended ridge (ER)	Compact ridge (CR)	Plateau (P)	Hot core (HC)
Source diameter (")	≈ 120	5-15	20-30	5-10
Offset (from IRc2) (")	0	7	0	2-3
$n(\text{H}_2)(\text{cm}^{-3})$	$\approx 10^5$	$\approx 10^6$	$\approx 10^6$	10^7 - 10^8
$T_k(\text{K})$	≈ 60	80-150	100-150	150-300
$\Delta v_{FWHM}(\text{km s}^{-1})$	≈ 4	3-5	≈ 25	5-15
$v_{LSR}(\text{km s}^{-1})$	8-10	7-9	6-11	3-6

Note.-Parameters compiled from different authors: Blake et al. (1987); Schilke et al. (2001); Persson et al. (2007); Tercero et al. (2010); Neill et al. (2013).

sion from the compact ridge component where organic saturated O rich molecules have the largest abundances inside the region. In addition, most detected lines of methyl formate, its isotopologues, and its first vibrationally excited state appear at the same radial velocity (see e. g. Carvajal et al. 2009; Margulès et al. 2010; Favre et al. 2011; Tercero et al. 2012, A. López et al. in preparation).

5.3. Modeling the data

For modeling the emission of ^{13}C methyl formate $v_t=1$ we used an excitation and radiative transfer code: MADEx (Cernicharo 2012). This time we applied LTE conditions due to the lack of collisional rates for these species. Two compact ridge components ($v_{LSR} = 7 \text{ km s}^{-1}$ and $\Delta v = 3 \text{ km s}^{-1}$) are enough for modeling the line profiles: one at 110 K, with a 15" of diameter, and a column density of $(6\pm 3)\times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ for each state (A and E) of each isotopologue and a hotter and inner compact ridge at 250 K with 10" of diameter, and a column density of $(6\pm 3)\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ for each state (A and E) of each isotopologue (both components are 7" offset from the pointing position). Beam dilution for each line (depending on the frequency) has been also taken into account in the calculation of the emerging line intensities.

The obtained synthetic spectra is shown in Fig. 2. Uncertainties to the column density results were estimated between 20-30% for this line survey (see Tercero et al. 2010) taking into account errors introduced by different sources such as the spatial overlap of the different cloud components, the modest angular resolution, or pointing errors. Nevertheless, high overlap problems add another source of uncertainty (rising up to 50%) for results obtained by means of weak lines such as those of ^{13}C - HCOOCH_3 $v_t=1$. All together we obtained a total column density of $(1.4\pm 0.7)\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ for each ^{13}C isotopologue of methyl formate vibrationally excited.

5.3.1. Isotope ratios

In order to obtain the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio, we include our model for A/E- HCOOCH_3 $v_t=1$ (A. López et al. in preparation). Figure 3 shows selected lines of methyl formate in its first vibrationally excited state in the 2 mm window (from 130 to 178 GHz). The model of these species has been performed assuming all components listed in Table 4 as well as the hotter and inner compact ridge described above. The differences between the considered components with respect the model of the ^{13}C isotopologues are due to that the much more stronger lines of the main isotopo-

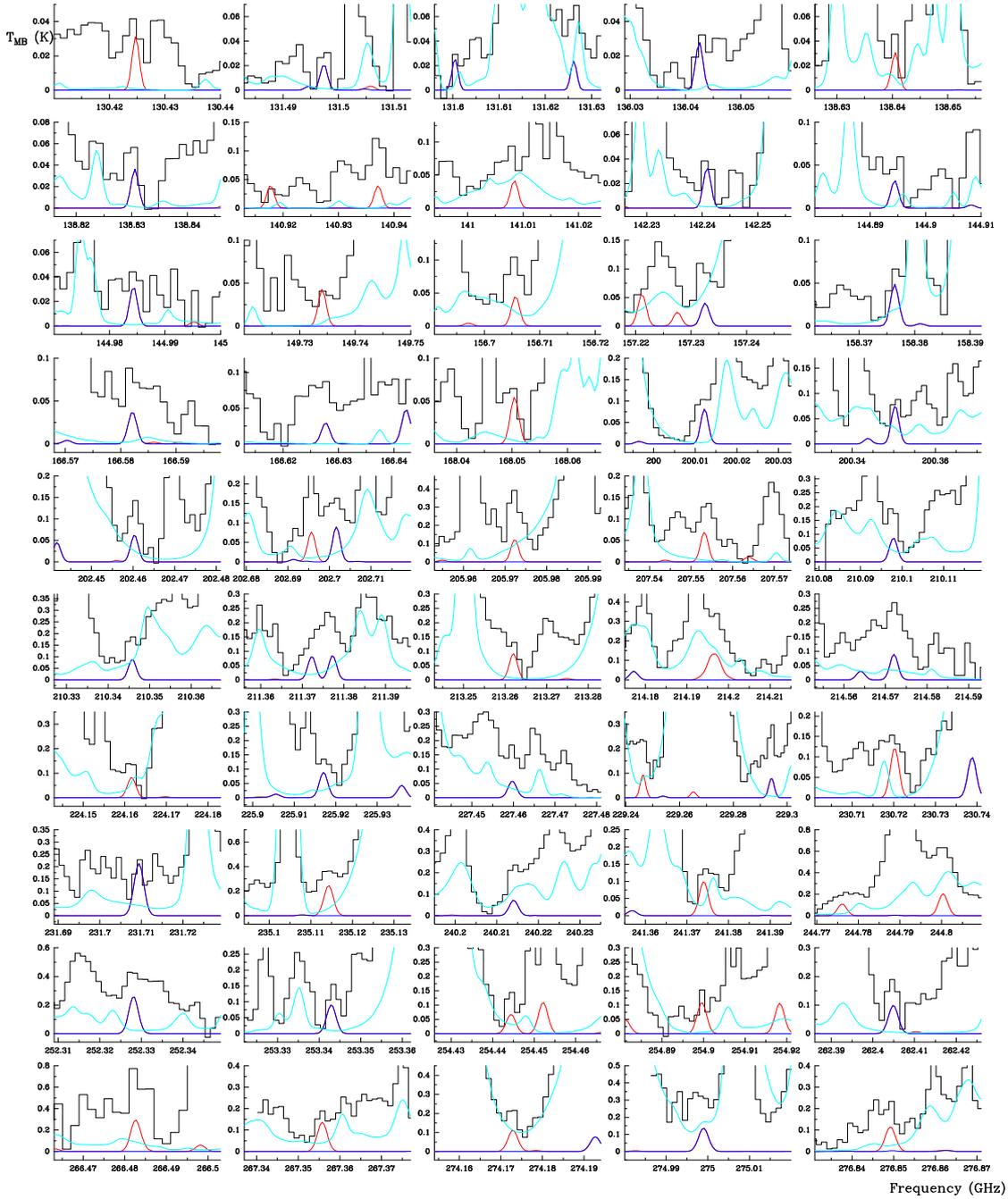


Fig. 2. Selected lines of A/E- $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ $\nu_t=1$ (modeled in red) and A/E- $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ $\nu_t=1$ (modeled in dark blue) toward Orion-IRC2. The continuous cyan line corresponds to all lines already modeled in our previous papers (see Sect. 5.1). A v_{LSR} of 7 km s^{-1} is assumed.

logue in all the spectral band (from 80 to 280 GHz) allow to distinguish the contribution of several cloud components in the line profiles although some of them, such as the plateau contribution, are very low. For HCOOCH_3 $\nu_t=1$ we have obtained a total column density of $(1.9 \pm 0.6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

The column density ratio between both vibrationally excited isotopologues (main and ^{13}C) of methyl formate yields a $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio between 6-35 (considering the error bars and assuming the same partition function for both species). This result ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = 35$) is the same that the obtained with the column density ratios between ^{13}C - HCOOCH_3 and HCOOCH_3 in the ground state (see Carvajal et al. 2009 and Margulès et al. 2010) and is in quite agreement with previous results of this ratio in Orion KL (Johansson et al. 1984; Blake et al. 1987; Demyk et

al. 2007; Tercero et al. 2010; Daly et al. 2013; Esplugues et al. 2013b).

5.3.2. Vibrational temperatures

We can estimate vibrational temperatures from

$$\frac{\exp\left(-\frac{E_{\nu_t=1}}{T_{vib}}\right)}{f_\nu} = \frac{N(^{13}\text{C} - \text{HCOOCH}_3 \nu_t=1)}{N(^{13}\text{C} - \text{HCOOCH}_3)}, \quad (1)$$

where $E_{\nu_t=1}$ is the energy of the vibrational state (187.6 K), T_{vib} is the vibrational temperature, f_ν is the vibrational partition function, $N(^{13}\text{C} - \text{HCOOCH}_3 \nu_t=1)$ is the column density of the vibrational state, and $N(^{13}\text{C} - \text{HCOOCH}_3)$ is the total col-

compact ridge component. This value is similar to the averaged kinetic temperature we adopted in this model (180 K). This result points out that collisions probably are the main mechanism to populate the vibrationally excited levels of methyl formate.

6. Conclusion

We measured the spectra of $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ from 75 to 940 GHz. 2881 lines from the first excited torsional states were analysed, 5728 new lines corresponding to the ground vibrational states were also measured and added to the previous ones from Carvajal et al. (2009). The global fit of the 9455 lines, taking into account the internal rotation motion, was made using the rho-axis-method and the BELGI code. 52 parameters could be determined, the global fit of both states permits to obtain uncorrelated values of the torsional parameters: F , V_3 , V_6 . The value of barrier height ($V_3 = 369.93168(395) \text{ cm}^{-1}$) has been significantly improved.

Owing to this work and Carvajal et al. (2009), accurate predictions of line positions and intensities were performed. In the line survey of Orion-KL with the IRAM 30-m telescope, this permits the detection of 135 spectral features in the range 80–280 GHz, there are no missing transitions in this range. This is the first detection of an excited vibrational state of a methyl formate isotopologue.

Acknowledgements. MC acknowledges the financial support the Spanish Government through grant FIS2011-28738-C02-02, and by a joint project within the framework of a CNRS (France) and CSIC (Spain) agreement (Code No.: 2011 FR0018). JC, AL and BT thank the Spanish MINECO for funding support from grants CSD2009-00038, AYA2009-07304, and AYA2012-32032. This work was supported by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) and the Action sur Projets de l'INSU, "Physique et Chimie du Milieu Interstellaire". This work was also done under the ANR-08-BLAN-0054.

References

- Bell, T. A., Cernicharo, J., Viti, S., et al. 2013, A&A, submitted
- Blake, G. A., Sutton, E. C., Masson, C. R. and Phillips, T. H. 1987, ApJ, 315, 621
- Brown, R.D., Crofts, J.G., Gardner, F.F., Godfrey, P.D., Robinson, B.J., & Whiteoak, J.B. 1975, ApJ, 197, L29
- Churchwell, E., & Winnewisser, G. 1975, A&A, 45, 229
- Carvajal, M., Willaert, F., Demaison, J. & Kleiner, I. 2007, J. Mol. Spectrosc., 246, 158
- Carvajal, M., Margulès, L., Tercero, B., Demyk, K., Kleiner, I., Guillemin, J.-C., Lattanzi, V., Walters, A., Demaison, J., Wlodarczak, G., Huet, T.R., Møllendal, H., Ilyushin, V.V. & Cernicharo, J. 2009, A&A, 500, 1109
- Carvajal, M., Kleiner, I. & Demaison, J. 2010, ApJS, 190, 315
- Cernicharo, 1985. Internal IRAM report (Granada: IRAM)
- Cernicharo, J., 2012b, in ECLA-2011: Proceedings of the European Conference on Laboratory Astrophysics, EAS Publications Series, 2012, Editors: C. Stehl, C. Joblin, & L. d'Hendecourt (Cambridge: Cambridge Univ. Press), 251
- Cernicharo, J., Tercero, B., Fuente, A., et al. 2013, ApJ, 771, L10
- Comito, C., Schilke, P., Phillips, T.G., Lis, D.C., Motte, F. & Mehringer D. 2005, ApJS, 156, 127
- Coudert, L. H., Drouin, B. J., Tercero, B., et al. 2013, ApJ, submitted
- Curl, R.F. 1959, J. Chem. Phys., 30, 1529
- Daly, A. M., Bermúdez, C., López, A., et al. 2013, ApJ, 768, 81
- Demyk, K., Mäder, H., Tercero, B., et al. 2007, A&A, 466, 255
- Demyk, K., Wlodarczak, G., & Carvajal, M. 2008, A&A, 489, 589
- Esplugues, G. B., Tercero, B., Cernicharo, J. et al. 2013, A&A, 556, 143
- Esplugues, G. B., Cernicharo, J., Viti, S. et al. 2013, A&A, accepted
- Favre, C., Despois, D., Brouillet, N., et al. 2011, A&A, 532, 32
- Groner, P. 1997, J. Chem. Phys., 107, 4483
- Groner, P. 2012, J. Mol. Spectrosc., 278, 52
- Haykal, I., Margulès, L., Motiyenko, R. A. et al. ApJ, accepted
- Herbst, E., Messer, J.K., De Lucia, F.C. & Helminger, P. 1984, J. Mol. Spectrosc., 108, 42
- Hougen, J.T., Kleiner, I. & Godefroid, M. 1994, J. Mol. Spectrosc., 163, 559
- Ilyushin, V., Alekseev, E.A., Dyubko, S.F. & Kleiner, I. 2003, J. Mol. Spectrosc., 220, 170
- Ilyushin, V., Kleiner, I., and Lovas, F.J. 2008, J. Phys. Chem. Ref. Data, 37, 97
- Ilyushin, V.V., Kryvda, A. & Alekseev, E. 2009, J. Mol. Spectrosc., 255, 32
- Johansson, L. E. B., Andersson, C., Ellder, J., Friberg, P., Hjalmarsen, Å., Höglund, B., Irvine, W. M., Olofsson, H. & Rydbeck, G. 1984, A&A, 130, 227
- Kirtman, B. 1962, J. Chem. Phys., 37, 2516
- Kleiner, I., Hougen, J.T., Grabow, J.U., et al. 1996, J. Mol. Spectr., 179, 41.
- Kleiner, I. 2010, J. Mol. Spectrosc., 260, 1
- Kobayashi, K., Ogata, K., Tsunekawa, S. & Takano, S. 2007, ApJ, 657, L17
- Kolesniková, L., Daly, A. M., Alonso, J. L., Tercero, B., & Cernicharo, J. 2013, JoMoSp, 289, 13
- Kolesniková, L., Tercero, B., Cernicharo, J. ApJ submitted
- Lees R.M. & Baker, J.G. 1968, J. Chem. Phys., 48, 5299
- Lin C.C. & Swalen, J.D. 1959, Rev. Mod. Phys., 31, 841
- López, A., Tercero, B., Daly, A. M., et al. 2013, submitted to A&A
- Maeda, A., Medvedev, I.R., De Lucia, F.C. & Herbst, E. 2008a, ApJS., 175, 138
- Maeda, A., De Lucia, F.C. & Herbst, E. 2008b, J. Mol. Spectrosc., 251, 293
- Margulès, L., Motiyenko, R. A., Demyk, K., et al. 2009, A&A, 493, 565
- Margulès, L., Huet, T.R., Demaison, J., Carvajal, M., Kleiner, I., Møllendal, H., Tercero, B., Marcelino, N. & Cernicharo, J. 2010, ApJ, 714, 1120
- Motiyenko, R.A., Margulès, L., Alekseev, E.A., Guillemin, J.-C. & Demaison, J. 2010, J. Mol. Spectrosc., 264, 94.
- Motiyenko, R. A., Tercero, B., Cernicharo, J., & Margulès, L. 2012, A&A, 548, A71
- Neill, J. L., Crockett, N. R., Bergin, E. A., Pearson, J. C. & Xu, L-H. 2013, ArXiv:1308.5203v1
- Oesterling, L.C., Ferguson, D.W., Herbst, E. & De Lucia, F.C. 1995, J. Mol. Spectrosc., 172, 469
- Pardo, J. R., Cernicharo, J. and Serabyn, E. 2001, IEEE Tras. Antennas and Propagation, 49, 12
- Persson, C. M., Olofsson, A. O. H., Koning, N., et al. 2007, A&A 476, 807
- Schilke, P., Benford, C. J., Hunter, T. R., Lis, D. C. & Phillips, T. G. 2001, ApJS, 132, 281
- Tercero, B., Pardo, J. R., Cernicharo, and Goicoechea, J. R. 2010, A&A, 517, 96
- Tercero, B., Vincent, L., Cernicharo, J., Viti, S. & Marcelino, N. 2011, A&A, 528, 26
- Tercero, B. 2012, PhD, Univ. Complutense de Madrid
- Tercero B., Margulès L., Carvajal, M., et al. 2012, A&A, 538, A119
- Tercero, B., Kleiner, I., Cernicharo, J., et al. 2013, ApJ, 770, L13
- Tudorie, M., Ilyushin, V., Vander Auwera, J., Pirali, O., Roy, P. and Huet, T.R. 2012, J. Chem. Phys. 137, 064304
- Willaert, F., Møllendal, H., Alekseev, E., Carvajal, M., Kleiner, I. & Demaison, J. 2006, J. Mol. Struct., 795, 4
- Takano, S., Sakai, Y., Kakimoto, S., Sasaki, M. & Kobayasho, K. 2012, Publ. Astron. Soc. Japan, 64, 89

Table 5. Detected lines of $^{13}\text{C}\text{-HCOOCH}_3$ $\nu_t=1$

Spec.	J	K_a	K_c	p	J'	K'_a	K'_c	p'	Calc. freq. (MHz)	E_u (K)	$S_{ij}\mu^2$ (D^2)	Obs. freq. (MHz)	v_{LSR} (km s^{-1})	T_{mb} (K)	Blend
A- $^{13}\text{C}_1$	12	1	12	1	11	1	11	1	130348.229	229.4	32.1	130349.3	4.6±1.2	0.06	
E- $^{13}\text{C}_1$	12	-1	12		11	-1	11		130424.730	229.5	32.2	130424.3	8.1±1.2	0.04	
A- $^{13}\text{C}_2$	11	3	9	1	10	3	8	1	130674.060	231.2	26.8	130673.6	8.0±1.1	0.07	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{15}\text{N}$
E- $^{13}\text{C}_2$	11	5	6		10	5	5		131497.371	340.9	23.2	131497.9	5.7±1.1	0.03	
E- $^{13}\text{C}_2$	11	-3	9		10	-3	8		131600.450	329.8	26.6	131600.6	6.6±1.1	0.03	
A- $^{13}\text{C}_2$	11	4	8	-1	10	4	7	-1	131626.157	235.9	25.2	131626.6	6.0±1.1	0.07	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
A- $^{13}\text{C}_2$	11	4	7	1	10	4	6	1	132401.079	236.0	25.2	132400.5	8.3±1.1	0.04	CH_3CHDCN
A- $^{13}\text{C}_1$	11	3	9	1	10	3	8	1	132807.823	231.8	27.4	132806.7	9.6±1.1	0.07	
A- $^{13}\text{C}_1$	11	9	2	-1	10	9	1	-1	132945.107	279.3	9.86	132946.6	3.7±1.1	0.07	CCCS
A- $^{13}\text{C}_1$	11	9	3	1	10	9	2	1	132945.107	279.3	9.86	†	3.7±1.1		
E- $^{13}\text{C}_2$	11	3	8		10	3	7		136042.486	330.6	26.8	136042.9	6.2±1.1	0.03	
E- $^{13}\text{C}_1$	11	3	8		10	3	7		138640.538	232.8	27.6	138640.6	6.9±1.1	0.04	
A- $^{13}\text{C}_2$	13	1	13	1	12	1	12	1	138830.565	235.5	34.0	138829.7	8.9±1.1	0.06	
E- $^{13}\text{C}_1$	12	-2	11		11	-2	10		139241.862	234.5	31.5	139239.2	12.6±1.1	0.06	$\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{CN}$
E- $^{13}\text{C}_1$	13	-1	13		12	-1	12		140917.742	236.2	35.0	140918.6	5.3±1.1	0.04	
A- $^{13}\text{C}_1$	13	0	13	1	12	0	12	1	140937.135	236.2	34.8	140937.6	6.1±1.1	0.13	CH_2DOH
E- $^{13}\text{C}_1$	13	0	13		12	0	12		141008.471	236.2	35.0	141007.8	8.3±1.1	0.09	
E- $^{13}\text{C}_1$	12	1	11		11	1	10		141542.530	234.2	31.6	141543.0	6.1±1.1	0.05	
A- $^{13}\text{C}_2$	12	3	10	1	11	3	9	1	142240.894	238.0	29.5	142240.3	8.2±1.1	0.04	
E- $^{13}\text{C}_2$	12	4	8		11	4	7		144894.428	341.8	28.2	144895.6	4.6±1.0	0.06	
E- $^{13}\text{C}_2$	12	-4	9		11	-4	8		144984.322	341.4	28.2	144983.7	8.4±1.0	0.05	
E- $^{13}\text{C}_1$	12	7	5		11	7	4		145262.992	266.0	21.5	145262.9	7.1±1.0	0.07	U
A- $^{13}\text{C}_1$	12	7	6	1	11	7	5	1	145282.393	265.1	21.5	145282.9	5.9±1.0	0.07	
A- $^{13}\text{C}_1$	12	7	5	-1	11	7	4	-1	145282.519	265.1	21.5	†	6.2±1.0		
E- $^{13}\text{C}_1$	12	5	7		11	5	6		146170.669	250.0	27.0	146170.3	7.7±1.0	0.15	$\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$
E- $^{13}\text{C}_1$	12	4	8		11	4	7		147500.782	244.1	28.9	147501.6	5.4±1.0	0.15	
E- $^{13}\text{C}_1$	12	-4	9		11	-4	8		147501.246	243.7	28.7	†	6.3±1.0		
A- $^{13}\text{C}_1$	13	2	12	-1	12	2	11	-1	149734.053	241.5	34.0	149734.5	6.0±1.0	0.05	
A- $^{13}\text{C}_1$	12	2	10	1	11	2	9	1	150951.028	237.3	31.4	150950.6	7.9±1.0	0.04	
E- $^{13}\text{C}_1$	14	0	14		13	-1	13		151328.687	243.5	6.07	151331.6	1.3±1.0	0.11	U
A- $^{13}\text{C}_1$	14	1	14	1	13	1	13	1	151329.124	243.4	37.5	†	2.2±1.0		
E- $^{13}\text{C}_1$	14	0	14		13	0	13		151452.158	243.5	37.7	151451.6	8.1±1.0	0.04	
E- $^{13}\text{C}_2$	13	-3	11		12	-3	10		154267.593	344.1	32.4	154267.7	6.8±1.0	0.08	CH_3CHO
A- $^{13}\text{C}_2$	13	7	7	1	12	7	6	1	154902.510	272.0	24.4	154902.4	7.2±1.0	0.24	SO_2 $\nu_2=1$
A- $^{13}\text{C}_2$	13	7	6	-1	12	7	5	-1	154902.822	272.0	24.4	†	7.8±1.0		
A- $^{13}\text{C}_1$	13	3	11	1	12	3	10	1	156106.621	246.2	33.2	156107.9	4.6±1.0	0.15	HCOOCH_3 $\nu_t=1$
E- $^{13}\text{C}_1$	13	-3	11		12	-3	10		156705.635	246.5	33.3	156705.5	7.3±1.0	0.11	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{15}\text{N}$
E- $^{13}\text{C}_1$	13	10	3		12	10	2		156879.965	307.6	14.4	156880.5	6.0±1.0	0.05	
E- $^{13}\text{C}_1$	13	9	4		12	9	3		157026.174	294.9	18.4	157026.5	6.4±1.0	0.09	HCOOCH_3
A- $^{13}\text{C}_1$	13	10	4	-1	12	10	3	-1	157221.146	306.4	14.4	157224.1	1.4±1.0	0.15	U
A- $^{13}\text{C}_1$	13	10	3	1	12	10	2	1	157221.146	306.4	14.4	†	1.4±1.0		
E- $^{13}\text{C}_1$	13	8	5		12	8	4		157227.514	283.6	22.0	†	13.6±1.0		
E- $^{13}\text{C}_2$	13	-4	10		12	-4	9		157232.535	348.9	30.8	157231.6	8.9±1.0	0.11	CH_3OH
A- $^{13}\text{C}_2$	13	4	9	1	12	4	8	1	158076.398	250.5	31.1	158076.5	6.9±0.9	0.10	
A- $^{13}\text{C}_1$	13	5	9	1	12	5	8	1	158310.862	257.0	30.0	158311.6	5.7±0.9	0.14	$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$
E- $^{13}\text{C}_2$	14	-2	13		13	-2	12		158376.417	346.9	36.1	158376.5	6.8±0.9	0.07	
E- $^{13}\text{C}_1$	13	-6	8		12	-6	7		158492.862	264.3	27.8	158492.8	7.1±0.9	0.13	U
E- $^{13}\text{C}_1$	13	-5	9		12	-5	8		159175.181	257.1	30.1	159175.2	6.9±0.9	0.10	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOH}$
E- $^{13}\text{C}_2$	14	1	13		13	1	12		159621.190	346.8	36.1	159620.4	8.4±0.9	0.06	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOH}$
E- $^{13}\text{C}_1$	13	-4	10		12	-4	9		159907.354	251.3	31.4	159906.5	8.6±0.9	0.10	U
E- $^{13}\text{C}_1$	13	3	10		12	3	9		165795.305	248.1	33.6	165796.4	5.1±0.9	0.15	$\text{CH}_3\text{C}^{13}\text{CH}$
A- $^{13}\text{C}_2$	14	10	4	1	13	10	3	1	166582.134	313.8	18.1	166581.5	8.2±0.9	0.08	
A- $^{13}\text{C}_2$	14	10	5	-1	13	10	4	-1	166582.134	313.8	18.1	†	8.2±0.9		
E- $^{13}\text{C}_2$	14	8	6		13	8	5		166627.702	389.3	25.0	166627.5	7.4±0.9	0.08	
A- $^{13}\text{C}_2$	14	6	9	-1	13	6	8	-1	167331.309	271.4	30.3	167330.3	8.9±0.9	0.12	U
A- $^{13}\text{C}_2$	14	6	8	1	13	6	7	1	167355.684	271.4	30.3	167356.5	5.6±0.9	0.10	
E- $^{13}\text{C}_1$	14	-3	12		13	-3	11		168050.461	254.5	36.1	168050.1	7.7±0.9	0.07	
A- $^{13}\text{C}_2$	14	5	9	-1	13	5	8	-1	168269.790	264.3	32.1	168270.3	6.1±0.9	0.16	$\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$
A- $^{13}\text{C}_1$	14	7	8	1	13	7	7	1	169803.580	280.8	28.4	169802.4	9.1±0.9	0.14	U

Table 5. continued.

Spec.	J	K_a	K_c	p	J'	K'_a	K'_c	p'	Calc. freq. (MHz)	E_u (K)	$S_{ij\mu}^2$ (D ²)	Obs. freq. (MHz)	v_{LSR} (km s ⁻¹)	T_{mb} (K)	Blend
A- ¹³ C ₁	14	7	7	-1	13	7	6	-1	169804.698	280.8	28.4	†	11.1±0.9		
A- ¹³ C ₂	16	0	16	1	15	0	15	1	169839.735	258.4	41.7	169839.4	7.6±0.9	0.22	CH ₃ ¹³ CH ₂ CN
E- ¹³ C ₂	16	-1	16		15	-1	15		169881.101	356.9	42.0	169880.5	8.1±0.9	0.10	
E- ¹³ C ₂	14	2	12		13	2	11		171156.971	351.0	35.9	171157.6	5.9±0.9	0.05	
E- ¹³ C ₂	18	-2	17		17	-2	16		200012.238	382.3	46.5	200011.0	8.9±0.7	0.11	
E- ¹³ C ₂	16	3	13		15	3	12		200350.331	372.6	40.9	200351.0	5.9±0.7	0.08	
E- ¹³ C ₁	17	-3	15		16	-3	14		201246.113	281.9	44.4	201244.8	8.9±0.7	0.21	CH ₃ CH ₂ OH
A- ¹³ C ₁	16	4	12	1	15	4	11	1	202078.548	278.5	40.7	202078.1	7.7±0.7	0.33	U
A- ¹³ C ₂	17	11	7	1	16	11	6	1	202460.334	355.2	26.1	202460.6	6.7±0.7	0.15	
A- ¹³ C ₂	17	11	6	-1	16	11	5	-1	202460.334	355.2	26.1	†	6.7±0.7		
E- ¹³ C ₁	16	4	12		15	4	11		202695.684	279.0	44.4	202695.6	7.1±0.7	0.25	U
A- ¹³ C ₂	17	9	8	-1	16	9	7	-1	202701.664	328.6	32.4	202701.7	6.9±0.7	0.16	
A- ¹³ C ₂	17	9	9	1	16	9	8	1	202701.650	328.6	32.4	†	6.9±0.7		
A- ¹³ C ₁	18	1	17	-1	17	1	16	-1	202854.699	285.1	47.6	202854.4	7.5±0.7	0.14	
E- ¹³ C ₁	18	1	17		17	1	16		203103.686	285.3	47.8	203099.3	13.5±0.7	0.04	DCOOCH ₃
A- ¹³ C ₂	17	4	14	-1	16	4	13	-1	203145.664	285.9	42.2	203146.8	5.3±0.7	0.25	SO ¹⁷ O
															HCCC ¹⁵ N
A- ¹³ C ₁	19	1	19	1	18	1	18	1	203678.875	287.3	51.0	203679.3	6.4±0.7	0.16	U
A- ¹³ C ₁	19	0	19	1	18	0	18	1	203682.196	287.3	51.0	203683.2	5.6±0.7	0.10	
E- ¹³ C ₁	19	-1	19		18	-1	18		203734.744	287.4	51.3	203733.1	9.5±0.7	0.14	U
E- ¹³ C ₁	19	0	19		18	0	18		203737.849	287.4	51.3	†	14.0±0.7		
A- ¹³ C ₁	17	2	15	1	16	2	14	1	203884.346	281.3	44.4	203884.2	7.2±0.7	0.23	HCOOCH ₃ $\nu_t=1$
															H ¹³ COOCH ₃
A- ¹³ C ₂	17	6	12	-1	16	6	11	-1	204024.731	299.0	39.3	204024.3	7.6±0.7	0.09	CH ₃ COOCH ₃
A- ¹³ C ₁	17	10	8	-1	16	10	7	-1	205972.338	342.4	30.3	205972.2	7.2±0.7	0.39	H ₂ CS
A- ¹³ C ₁	17	10	7	1	16	10	6	1	205972.338	342.4	30.3	†	7.2±0.7		
A- ¹³ C ₁	17	7	11	1	16	7	10	1	206865.964	308.8	38.3	206867.3	5.1±0.7	0.04	CH ₃ COOCH ₃
A- ¹³ C ₁	17	6	12	-1	16	6	11	-1	207553.192	300.4	40.4	207553.6	6.5±0.7	0.14	U
A- ¹³ C ₂	19	2	18	-1	18	2	17	-1	210097.941	293.7	48.9	210097.2	8.0±0.7	0.18	
E- ¹³ C ₂	19	-2	18		18	-2	17		210345.827	392.4	49.2	210346.0	6.8±0.7	0.18	
A- ¹³ C ₂	20	0	20	1	19	1	19	1	211082.205	296.0	8.83	211087.2	0.0±0.7	0.19	
A- ¹³ C ₂	20	1	20	1	19	1	19	1	211085.095	296.0	52.3	†	4.1±0.7		
A- ¹³ C ₂	20	0	20	1	19	0	19	1	211087.344	296.0	52.3	†	7.3±0.7		
A- ¹³ C ₂	20	1	20	1	19	0	19	1	211090.234	296.0	8.83	†	11.4±0.7		
E- ¹³ C ₂	20	0	20		19	-1	19		211134.083	394.5	8.60	211137.3	2.4±0.7	0.24	NH ₂ CHO
E- ¹³ C ₂	20	-1	20		19	-1	19		211136.716	394.5	52.6	†	6.1±0.7		
A- ¹³ C ₂	17	3	14	-1	16	3	13	-1	211372.277	284.0	43.3	211376.0	1.8±0.7	0.16	CH ₂ CH ¹³ CN / U
E- ¹³ C ₂	18	2	16		17	2	15		211377.266	388.8	46.0	†	8.8±0.7		
A- ¹³ C ₁	19	1	18	-1	18	1	17	-1	213261.995	295.3	50.2	213262.2	6.7±0.7	0.13	
A- ¹³ C ₁	18	2	16	1	17	2	15	1	213882.009	291.5	47.0	213884.7	3.2±0.7	0.23	¹³ CH ₃ CH ₂ CN
															CH ₂ CHCN $\nu_{11}=2$
E- ¹³ C ₁	20	0	20		19	-1	19		214193.599	297.6	9.04	214197.2	1.9±0.7	0.34	
E- ¹³ C ₁	20	-1	20		19	-1	19		214195.705	297.6	54.0	†	4.9±0.7		
E- ¹³ C ₁	20	0	20		19	0	19		214197.429	297.6	54.0	†	7.3±0.7		
E- ¹³ C ₁	20	-1	20		19	0	19		214199.535	297.6	9.04	†	10.2±0.7		
A- ¹³ C ₂	18	10	9	-1	17	10	8	-1	214572.059	351.5	32.9	214572.2	6.8±0.7	0.27	¹³ C ¹⁷ O
A- ¹³ C ₂	18	10	8	1	17	10	7	1	214572.060	351.5	32.9	†	6.8±0.7		
E- ¹³ C ₁	17	3	14		16	3	13		215322.039	286.0	44.6	215324.7	3.3±0.7	0.11	U
E- ¹³ C ₂	18	-4	15		17	-4	14		215326.475	395.1	45.2	†	9.5±0.7		
E- ¹³ C ₂	18	-6	13		17	-6	12		217440.211	408.2	42.5	217441.0	6.0±0.7	0.16	
A- ¹³ C ₁	18	4	15	-1	17	4	14	-1	218060.270	297.8	46.2	218057.1	11.4±0.7	0.20	c-C ₃ H ₂
E- ¹³ C ₁	18	8	10		17	8	9		218648.438	330.1	39.3	218647.0	8.9±0.7	0.10	U
E- ¹³ C ₁	18	-9	10		17	-9	9		219017.617	340.8	36.8	219017.2	7.6±0.7	0.10	
A- ¹³ C ₂	19	3	17	1	18	3	16	1	219092.328	300.8	48.4	219092.2	7.2±0.7	0.13	
E- ¹³ C ₂	18	5	13		17	5	12		219883.920	401.8	43.3	219885.9	4.3±0.7	0.13	CH ₂ CHCN $\nu_{11}=2$
															U
E- ¹³ C ₁	19	-3	17		18	-3	16		222753.709	302.8	49.8	222753.4	7.5±0.7	0.09	U
E- ¹³ C ₁	18	5	13		17	5	12		224161.641	305.0	44.4	224160.9	7.9±0.7	0.14	CH ₃ COOCH ₃
E- ¹³ C ₂	18	4	14		17	4	13		225917.084	397.1	45.7	225917.1	7.0±0.7	0.14	
A- ¹³ C ₂	19	10	10	-1	18	10	9	-1	226614.150	362.4	36.4	226614.6	6.4±0.7	0.42	CH ₂ CHCN $\nu_{15}=1$

Table 5. continued.

Spec.	J	K_a	K_c	p	J'	K'_a	K'_c	p'	Calc. freq. (MHz)	E_u (K)	$S_{ijl\mu}^2$ (D ²)	Obs. freq. (MHz)	v_{LSR} (km s ⁻¹)	T_{mb} (K)	Blend
A- ¹³ C ₂	19	10	9	1	18	10	8	1	226614.152	362.4	36.4	†	6.4±0.7		
E- ¹³ C ₂	19	-9	11		18	-9	10		227459.769	448.7	39.1	227459.6	7.3±0.7	0.18	
A- ¹³ C ₁	18	4	14	1	17	4	13	1	229246.345	299.9	46.5	229247.1	6.0±0.7	0.24	CH ₃ CH ₂ CN
E- ¹³ C ₂	19	6	13		18	6	12		229294.250	419.7	45.2	229294.6	6.5±0.7	0.30	U
E- ¹³ C ₂	19	-6	14		18	-6	13		229951.441	419.2	45.2	229952.1	6.2±0.7	0.11	
E- ¹³ C ₁	18	4	14		17	4	13		230063.581	300.4	46.8	230064.6	5.7±0.7	0.21	U
A- ¹³ C ₁	19	14	6	-1	18	14	5	-1	230100.629	427.4	23.6	230100.8	6.8±0.7	0.15	
A- ¹³ C ₁	19	14	5	1	18	14	4	1	230100.629	427.4	23.6	†	6.8±0.7		
E- ¹³ C ₂	19	-5	15		18	-5	14		230101.552	412.2	46.0	†	8.0±0.7		
A- ¹³ C ₁	19	9	11	1	18	9	10	1	230720.161	351.4	40.1	230719.6	7.7±0.7	0.15	
A- ¹³ C ₁	19	9	10	-1	18	9	9	-1	230720.299	351.4	40.1	†	7.9±0.7		
A- ¹³ C ₂	22	0	22	1	21	1	21	1	231708.149	317.7	9.76	231709.6	5.2±0.6	0.22	
A- ¹³ C ₂	22	1	22	1	21	1	21	1	231709.053	317.7	57.7	†	6.3±0.6		
A- ¹³ C ₂	22	0	22	1	21	0	21	1	231709.768	317.7	57.7	†	7.3±0.6		
A- ¹³ C ₂	22	1	22	1	21	0	21	1	231710.673	317.7	9.76	†	8.4±0.6		
A- ¹³ C ₁	20	2	18	1	19	2	17	1	234053.346	313.5	52.3	234054.0	6.2±0.6	0.29	
E- ¹³ C ₁	22	0	22		21	-1	21		235113.385	319.7	10.0	235114.0	6.2±0.6	0.35	
E- ¹³ C ₁	22	-1	22		21	-1	21		235114.014	319.7	59.4	†	7.0±0.6		
E- ¹³ C ₁	22	0	22		21	0	21		235114.538	319.7	59.4	†	7.7±0.6		
E- ¹³ C ₁	22	-1	22		21	0	21		235115.167	319.7	10.0	†	8.5±0.6		
E- ¹³ C ₂	20	-8	13		19	-8	12		240214.055	449.0	44.6	240213.9	7.2±0.6	0.24	
A- ¹³ C ₂	22	1	21	-1	21	1	20	-1	241080.593	327.0	56.9	241082.0	5.2±0.6	0.24	
E- ¹³ C ₁	20	-4	17		19	-4	16		241374.048	320.9	51.9	241373.5	7.7±0.6	0.12	CH ₃ CH ₂ OCOH
E- ¹³ C ₁	22	-2	21		21	-2	20		244776.097	329.3	58.6	244774.9	8.5±0.6	0.21	
E- ¹³ C ₁	22	1	21		21	1	20		244800.362	329.3	58.6	244799.9	7.5±0.6	0.68	CH ₃ CH ₂ ¹³ CN H ¹³ COOCH ₃
A- ¹³ C ₂	21	9	13	1	20	9	12	1	251115.944	373.3	45.4	251115.9	7.1±0.6	0.13	
A- ¹³ C ₂	21	9	12	-1	20	9	11	-1	251116.550	373.3	45.4	†	7.8±0.6		
A- ¹³ C ₂	24	0	24	1	23	1	23	1	252327.721	341.5	10.7	252327.2	7.6±0.6	0.44	
A- ¹³ C ₂	24	1	24	1	23	0	23	1	252328.505	341.5	10.7	†	8.5±0.6		
A- ¹³ C ₂	24	1	24	1	23	1	23	1	252328.001	341.5	63.0	†	7.9±0.6		
A- ¹³ C ₂	24	0	24	1	23	0	23	1	252328.225	341.5	63.0	†	8.2±0.6		
A- ¹³ C ₂	21	7	14	-1	20	7	13	-1	252689.210	352.5	49.4	252689.8	6.3±0.6	0.18	
E- ¹³ C ₂	21	7	14		20	7	13		252703.017	451.8	49.4	252704.8	4.8±0.6	0.14	CH ₃ COOCH ₃
A- ¹³ C ₂	21	6	16	-1	20	6	15	-1	253342.936	344.1	51.0	253343.5	6.4±0.6	0.15	
A- ¹³ C ₁	21	14	8	-1	20	14	7	-1	254444.432	451.2	25.5	254444.7	6.7±0.6	0.15	
A- ¹³ C ₁	21	14	7	1	20	14	6	1	254444.432	451.2	25.5	†	6.7±0.6		
A- ¹³ C ₁	21	14	7	1	20	14	7	-1	254444.432	451.2	6.22	†	6.7±0.6		
A- ¹³ C ₁	21	14	8	-1	20	14	6	1	254444.432	451.2	6.22	†	6.7±0.6		
E- ¹³ C ₁	21	10	11		20	10	10		254626.092	388.9	44.1	254625.8	7.4±0.6	0.22	
E- ¹³ C ₁	22	2	20		21	2	19		254899.597	337.9	58.0	254899.8	6.8±0.6	0.15	
A- ¹³ C ₁	21	9	13	1	20	9	12	1	255417.206	375.3	46.5	255417.1	7.1±0.6	0.07	
A- ¹³ C ₁	11	5	7	1	10	4	6	1	255417.848	242.4	2.44	†	7.9±0.6		
A- ¹³ C ₁	21	9	12	-1	20	9	11	-1	255418.028	375.3	46.5	†	8.1±0.6		
A- ¹³ C ₂	21	5	16	-1	20	5	15	-1	261016.105	338.3	52.3	261016.8	6.2±0.6	0.43	
A- ¹³ C ₂	22	12	10	1	21	12	9	1	262404.906	427.7	40.9	262404.6	7.3±0.6	0.18	
A- ¹³ C ₂	22	12	11	-1	21	12	10	-1	262404.906	427.7	40.9	†	7.3±0.6		
A- ¹³ C ₂	22	3	19	-1	21	3	18	-1	263026.207	342.3	56.1	263025.8	7.5±0.6	0.14	
E- ¹³ C ₂	22	3	19		21	3	18		263484.906	441.3	56.1	263484.6	7.4±0.6	0.10	
E- ¹³ C ₁	23	-3	21		22	-3	20		264936.868	350.6	60.7	264936.9	7.0±0.6	0.13	
E- ¹³ C ₁	7	-7	1		6	-6	1		264937.868	236.2	3.22	†	8.1±0.6		
A- ¹³ C ₁	24	2	23	-1	23	2	22	-1	265443.450	354.0	63.8	265442.1	8.5±0.6	0.11	D ¹³ COOCH ₃
A- ¹³ C ₂	22	6	17	-1	21	6	16	-1	265640.606	356.9	53.7	265640.8	6.8±0.6	0.14	CH ₃ COOCH ₃
E- ¹³ C ₁	25	-1	25		24	0	24		266482.702	356.6	11.5	266483.3	6.3±0.6	0.35	
E- ¹³ C ₁	25	0	25		24	0	24		266482.602	356.6	67.6	†	6.2±0.6		
E- ¹³ C ₁	25	0	25		24	-1	24		266482.416	356.6	11.5	†	6.0±0.6		
E- ¹³ C ₁	25	-1	25		24	-1	24		266482.517	356.6	67.6	†	6.1±0.6		
A- ¹³ C ₁	22	10	13	-1	21	10	12	-1	267355.733	400.6	47.3	267355.8	6.9±0.6	0.19	
A- ¹³ C ₁	22	10	12	1	21	10	11	1	267355.808	400.6	47.3	†	7.0±0.6		
E- ¹³ C ₂	23	-4	20		22	-4	19		270150.708	454.7	58.5	270152.0	5.6±0.6	0.17	

Table 5. continued.

Spec.	J	K_a	K_c	p	J'	K'_a	K'_c	p'	Calc. freq. (MHz)	E_u (K)	$S_{ij}\mu^2$ (D ²)	Obs. freq. (MHz)	v_{LSR} (km s ⁻¹)	T_{mb} (K)	Blend
A- ¹³ C ₂	23	3	20	-1	22	3	19	-1	272723.937	355.4	58.5	272723.7	7.3±0.6	0.15	
A- ¹³ C ₂	26	0	26	1	25	0	25	1	272941.805	367.2	68.3	272941.8	7.0±0.5	0.17	
A- ¹³ C ₂	26	1	26	1	25	0	25	1	272941.891	367.2	11.7	†	7.1±0.5		
A- ¹³ C ₂	26	0	26	1	25	1	25	1	272941.649	367.2	11.7	†	6.9±0.5		
A- ¹³ C ₂	26	1	26	1	25	1	25	1	272941.735	367.2	68.3	†	7.0±0.5		
A- ¹³ C ₂	23	16	8	-1	22	16	7	-1	274076.953	515.3	31.4	274077.0	7.0±0.5	0.11	
A- ¹³ C ₂	23	16	7	1	22	16	6	1	274076.953	515.3	31.4	†	7.0±0.5		
A- ¹³ C ₂	23	15	8	-1	22	15	7	-1	274124.220	494.7	35.1	274125.7	5.4±0.5	0.21	U
A- ¹³ C ₂	23	15	9	1	22	15	8	1	274124.220	494.7	35.1	†	5.4±0.5		
E- ¹³ C ₁	23	-4	20		22	-4	19		274172.892	358.8	60.0	274173.3	6.6±0.5	0.23	
A- ¹³ C ₂	23	11	12	-1	22	11	11	-1	274666.966	425.6	47.0	274666.7	7.3±0.5	0.24	
A- ¹³ C ₂	23	11	13	1	22	11	12	1	274666.961	425.6	47.0	†	7.3±0.5		
A- ¹³ C ₂	23	10	14	-1	22	10	13	-1	274998.925	411.7	49.4	274998.3	7.7±0.5	0.35	CH ₃ OCH ₃
A- ¹³ C ₂	23	10	13	1	22	10	12	1	274999.054	411.7	49.4	†	7.9±0.5		
E- ¹³ C ₁	23	3	20		22	3	19		276849.213	358.5	60.1	276849.6	6.5±0.5	0.24	
E- ¹³ C ₁	26	-1	26		25	-1	25		276936.143	369.9	70.3	276934.7	8.5±0.5	0.31	CH ₃ CH ₂ OH
E- ¹³ C ₁	26	0	26		25	0	25		276936.189	369.9	70.3	†	8.6±0.5		
E- ¹³ C ₁	26	0	26		25	-1	25		276936.089	369.9	12.0	†	8.5±0.5		
E- ¹³ C ₁	26	-1	26		25	0	25		276936.244	369.9	12.0	†	8.7±0.5		
E- ¹³ C ₂	24	-4	21		23	-4	20		280723.536	468.2	61.1	280722.7	7.9±0.5	0.22	

Note.- Emission lines of $^{13}\text{C-HCOOCH}_3$ $\nu_t=1$ present in the spectral scan of Orion-KL from the IRAM 30-m radio-telescope. Column 1 indicates the species, being A- $^{13}\text{C}_1$: A- $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ $\nu_t=1$, E- $^{13}\text{C}_1$: E- $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ $\nu_t=1$, A- $^{13}\text{C}_2$: A- $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ $\nu_t=1$, and E- $^{13}\text{C}_2$: E- $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ $\nu_t=1$, Col. 2-9 indicate the line transition, Col. 10 gives the predicted frequency obtained with the Hamiltonian parameters of this work for $^{13}\text{C}_2$ -MF and from Carvajal et al. 2010 for $^{13}\text{C}_1$ -MF, Col. 11 upper level energy, Col. 12 line strength, Col. 13 observed frequency assuming a v_{LSR} of 7 km.s^{-1} , Col. 14 the radial velocity, Col. 15 main beam temperature, and Col. 16 blends.

† Blended with previous line.

Appendix A: Part of the supplementary tables available at the CDS

Table A.1. Assignments, observed frequencies, calculated frequencies from the RAM fit, residuals, line strengths, and lower energy levels for methyl formate ($\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$) microwave transitions from $v_7 = 0$ and $v_7 = 1$ torsional states included in the fit with parameters of Table 2

Upper State ^a				Lower State ^a				Obs.Freq.(Unc.) ^b	Calc. Freq (Unc.) ^c	Obs.-Calc. ^d	S(i→f) ^e	Lower Energy ^f	Ref. ^g		
v_7'	J'	K_a'	K_c'	p'	v_7''	J''	K_a''							K_c''	p''
1	50	0	50	+	1	49	0	49	+	519745.410(30)	519745.377(5)	0.033	137.102	560.0328	NEW B
1	51	0	51	+	1	50	0	50	+	530000.398(30)	530000.382(5)	0.016	22.972	577.3696	NEW B
1	52	0	52	+	1	51	0	51	+	540252.626(30)	540252.652(5)	-0.026	153.599	595.0485	NEW B
1	53	0	53	+	1	52	0	52	+	550502.111(30)	550502.133(6)	-0.022	154.358	613.0694	NEW B
1	54	0	54	+	1	53	0	53	+	560748.773(30)	560748.773(6)	0.000	137.761	631.4322	NEW B
1	55	0	55	+	1	54	0	54	+	570992.521(30)	570992.518(7)	0.003	148.615	650.1368	NEW B
1	56	0	56	+	1	55	0	55	+	581233.298(30)	581233.318(7)	-0.020	35.289	669.1830	NEW B
1	57	0	57	+	1	56	0	56	+	591471.082(30)	591471.118(8)	-0.036	181.673	688.5709	NEW B
1	58	0	58	+	1	57	0	57	+	601705.819(30)	601705.866(9)	-0.047	184.679	708.3002	NEW B
1	59	0	59	+	1	58	0	58	+	611937.436(30)	611937.510(10)	-0.074	187.823	728.3710	NEW B
1	60	0	60	+	1	59	0	59	+	622165.944(30)	622165.996(11)	-0.052	190.689	748.7830	NEW B
1	50	0	50		1	49	0	49		519732.280(30)	519732.271(5)	0.009	159.484	559.5257	NEW B
1	51	0	51		1	50	0	50		529985.311(30)	529985.287(6)	0.024	161.679	576.8621	NEW B
1	52	0	52		1	51	0	51		540235.593(30)	540235.566(6)	0.027	122.669	594.5405	NEW B
1	53	0	53		1	52	0	52		550483.081(30)	550483.060(6)	0.021	114.755	612.5608	NEW B
1	54	0	54		1	53	0	53		560727.716(30)	560727.709(6)	0.007	172.372	630.9230	NEW B
1	55	0	55		1	54	0	54		570969.450(30)	570969.463(7)	-0.013	175.587	649.6268	NEW B
1	56	0	56		1	55	0	55		581208.238(30)	581208.268(7)	-0.030	178.795	668.6723	NEW B
1	57	0	57		1	56	0	56		591444.057(30)	591444.072(8)	-0.015	182.011	688.0593	NEW B
1	58	0	58		1	57	0	57		601676.811(30)	601676.819(9)	-0.008	185.223	707.7878	NEW B
1	59	0	59		1	58	0	58		611906.456(30)	611906.456(9)	0.000	188.431	727.8576	NEW B
1	60	0	60		1	59	0	59		622132.891(30)	622132.935(10)	-0.044	191.656	748.2686	NEW B

^a Upper and lower state quantum numbers are indicated by ' and '' respectively. Torsion-rotation levels of A species have a "parity" label; levels of E species have a signed K_c value (Herbst et al. 1984).^b Observed $v_7 = 0$ and 1 microwave transitions in MHz, with estimated uncertainties in parentheses (in MHz).^c Calculated line frequency in MHz with calculated uncertainty in MHz.^d Differences among the experimental and computed frequencies.^e Calculated line strengths in D**2 (for details of the calculation procedure, see Section 4).^f Lower state energy (cm^{-1}) referred to the $J = K_a = 0$ A-species energy level taken as the zero of the energy (zero-point torsional energy : 71.0704 cm^{-1})^g Sources of data are explained in footnote b of Table 1. Blended lines are indicated with a capital letter B.

Définition de la Matrice I'

La présente annexe est extraite du manuscrit JENSEN et BUNKER 2000 dans le but de développer l'expression de la matrice μ qui figure dans l'Équation 4.13 du chapitre 4. C'est une matrice 3×3 inverse à la matrice d'inertie I :

$$\mu = (I')^{-1} I (I')^{-1} \quad (\text{D.1})$$

I ; est le tenseur d'inertie exprimé dans l'Équation 4.14 . Une autre expression du tenseur d'inertie est la suivante :

$$I_{\alpha\beta} = \sum_i m_i [\delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma r_{i\gamma}^2 - r_{i\alpha} r_{i\beta}] \quad (\text{D.2})$$

où;

$$r_k^{\alpha\beta} = r_k^{\beta\alpha} = 2 \sum_i m_i^{1/2} [\delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma r_{i\gamma} l_{i\gamma,k} - r_{i\alpha} l_{i\beta,k}] \quad (\text{D.3})$$

La matrice I' est reliée à la matrice I par l'équation :

$$I'_{\alpha\beta} = I'_{\beta\alpha} = I_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_k r_k^{\alpha\beta} Q_k \quad (\text{D.4})$$

et les Q_i sont les coordonnées normales, introduites par les deux relations qui suivent :

1.

$$\Delta r_i = \sum_{j=1}^{3N-6} m_i^{-1/2} l_{\alpha i,j} Q_j \quad (\text{D.5})$$

2.

$$\sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N l_{\alpha i, j} l_{\alpha i, s} = \delta_{js} \quad (\text{D.6})$$

3. où

$$r_i = x_i, y_i, z_i \quad (\text{D.7})$$

Une sélection des diagrammes de résidus obs-calc

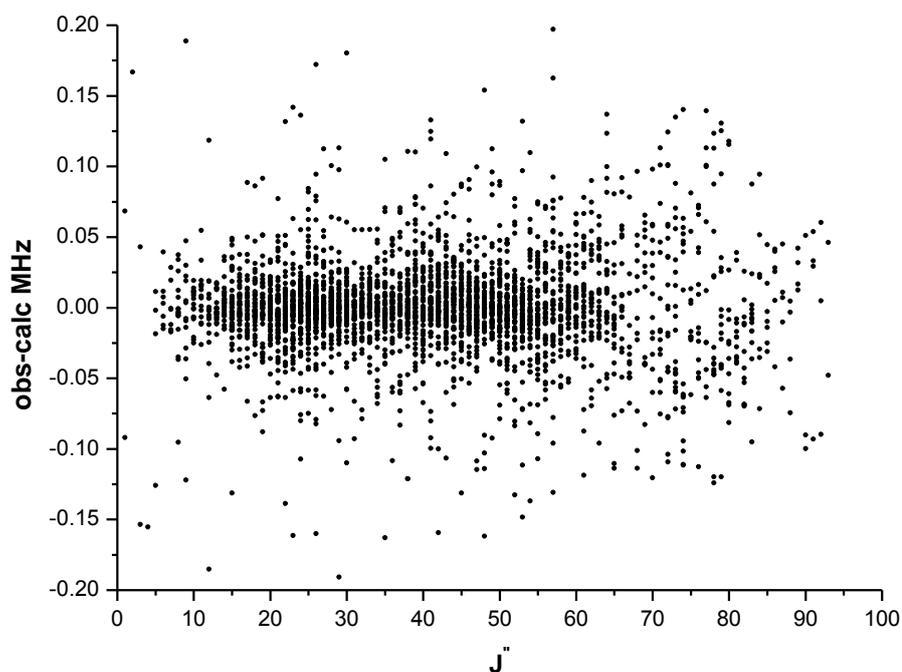


FIGURE E.1 – Figure des résidus résultant de l'analyse de l'état fondamental de l'isotopologue ^{13}CHO du glycolaldéhyde en fonction du nombre quantique J'' du niveau supérieur. L'ensemble des données de cet état a été par le Hamiltonien de Watson dans la réduction A.

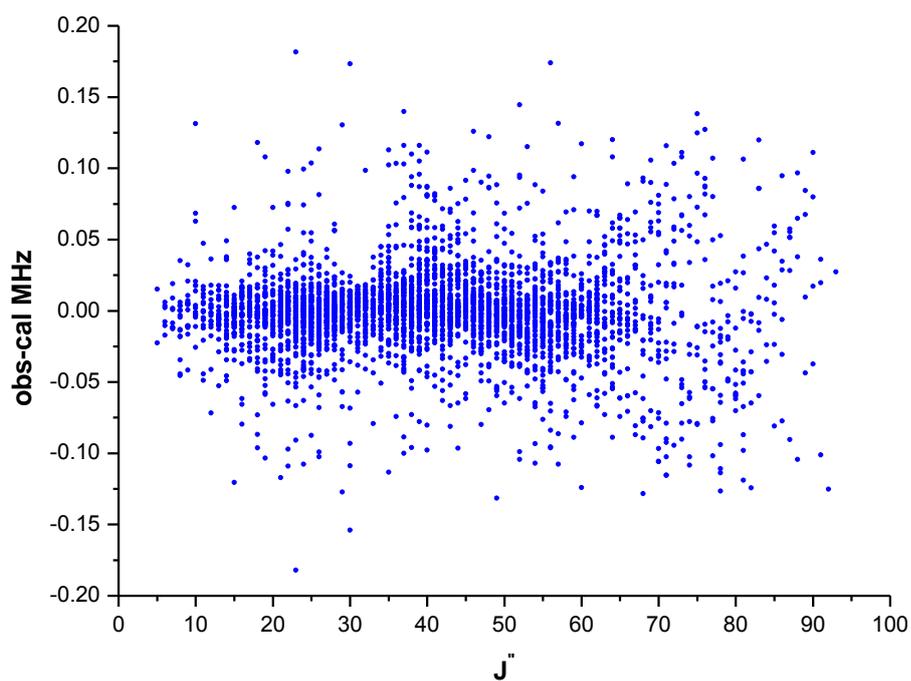


FIGURE E.2 – Figure des résidus résultant de l'analyse de l'état fondamental de l'isotopologue $^{13}\text{CH}_2$ du glycolaldéhyde en fonction du nombre quantique J'' du niveau supérieur. L'ensemble des données de cet état a été par le Hamiltonien de Watson dans la réduction A.