



UNIVERSITÉ LILLE 1

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité de recherche : Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

THESE

Présentée par : ZAKHARENKO Olena

Soutenue le 1^{er} mars 2016

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Lille 1

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

**Spectroscopie THz de molécules
atmosphériques. Application à l'étude de
composés organiques volatils.**

Jury

M. L. Coudert	Directeur de Recherche CNRS, Université Paris 11	Rapporteur
Mme T. Huet	Professeur, Université de Lille 1	Directrice de thèse
M. R. Motiyenko	Maître de Conférences, Université de Lille 1	Co-encadrant de thèse
M. G. Mouret	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	Examineur
Mme M. Rotger	Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Examinatrice
M. J. Vander Auwera	Maître de Recherches FNRS, Université Libre de Bruxelles	Rapporteur

“les charmes enchanteurs de cette sublime science ne se décèlent dans toute leur beauté qu'à ceux qui ont le courage de l'approfondir”

Carl Friedrich Gauss

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe de spectroscopie du laboratoire PhLAM appartenant à l'unité mixte de recherche, sous la double tutelle du CNRS et de l'Université de Lille 1.

Tout d'abord je voudrais remercier ma directrice de thèse Thérèse Huet pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral malgré mes connaissances initialement légères dans le domaine de la spectroscopie moléculaire, puis de m'avoir toujours encouragée et conseillée.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à mon co-encadrant Roman Motiyenko qui m'a orienté tout au long de ces trois années de thèse. J'ai beaucoup apprécié son disponibilité, son écoute, sa patience, ses réponses à mes nombreuses questions et son intérêt à l'avancée de mes travaux. Je suis reconnaissante m'avoir fait découvrir cet univers passionnant.

Je tiens à remercier Laurent Coudert et Jean Vander Auwera d'avoir accepté la responsabilité d'être les rapporteurs de cette thèse. La version finale du mémoire a bénéficié de leurs commentaires et leurs remarques précieuses.

Je tiens également à remercier Gaël Mouret qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Merci aussi à Maud Rotger d'avoir accepté de faire partie de ce jury en tant qu'examinatrice. Je remercie tous les membres du jury de m'avoir consacré de leur temps pour assister à la présentation de ce travail.

Je remercie tous mes amis et collègues pour leurs encouragements, leur soutien et les bons moments passés ensemble.

Résumé

Nous présentons des travaux de spectroscopie moléculaire, avec des développements expérimentaux et des analyses à haute résolution de spectres de molécules atmosphériques.

Nous avons mis en place et testé une nouvelle chaîne de multiplication de fréquences destinée à étendre la gamme du spectromètre THz du laboratoire PhLAM. Les principaux paramètres du spectromètre, tels que la sensibilité, la précision des mesures et la composition harmonique de la source de rayonnement, ont été caractérisés en utilisant les spectres de rotation du formaldéhyde et du monoxyde de carbone. L'analyse étendue de la structure de rotation de HDCO, D₂CO et des espèces isotopiques ¹³C, ¹⁷O, ¹⁸O, et ¹³C¹⁸O est également présentée.

Par ailleurs nous avons étudié le spectre de rotation millimétrique et térahertz de 3 molécules atmosphériques importantes : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone, les produits principaux d'oxydation de l'isoprène, et le nitrite d'éthyle, un produit de combustion des carburants à base de l'alcool et d'oxydation photochimique de composés organiques volatils. Ces molécules complexes sont caractérisées par différents mouvements de grande amplitude. En particulier la torsion du groupement méthyle a été modélisée à la précision expérimentale pour l'état fondamental et les premiers états excités de vibration pour la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone. Nous fournissons ainsi une information indispensable pour l'analyse détaillée des spectres infrarouges enregistrés par la spectroscopie infrarouge à haute résolution, dans les fenêtres atmosphériques.

Mots clés : spectroscopie térahertz, composés organiques volatils, spectres moléculaires, rotation moléculaire, multiplication de fréquences.

THz spectroscopy of atmospheric molecules. Application to the studies of the volatile organic compounds.

Abstract

We present a study developed to molecular spectroscopy results with experimental developments and analyses of high resolution spectra of molecules of atmospheric interest.

We set up and tested a new frequency multiplication chain intended to extend the range of the THz spectrometer in PhLAM laboratory. The important parameters of the spectrometer, such as sensitivity, measurement accuracy and harmonic composition of the radiation source, were characterized using the rotational spectra of two molecules: formaldehyde and carbon monoxide. The extended analysis of rotational structure of HDCO, D₂CO and ¹³C, ¹⁷O, ¹⁸O, and ¹³C¹⁸O isotopic species is also presented.

Furthermore we studied the millimeterwave and terahertz rotational spectra of 3 significant atmospheric molecules: methacrolein and methyl vinyl ketone, the main oxidation products of isoprene, and ethyl nitrite, a combustion product of alcohol based fuels and of photochemical oxidation of volatile organic compounds. These complex molecules are characterized by different large amplitude motions. In particular, the methyl group torsion was modeled at the experimental accuracy for the ground and the lowest excited vibrational states for methacrolein and methyl vinyl ketone. We thus provide an essential information for the detailed analysis of infrared spectra, recorded by high-resolution infrared spectroscopy, in the atmospheric windows.

Keywords: terahertz spectroscopy, volatile organic compounds, molecular spectra, molecular rotation, frequency multiplication.



Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM)

Adresse :

UFR de Physique, Bât. P5

Laboratoire PhLAM

UMR 8523 – Université Lille 1

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex – France

tel. : +33(0) 320 43 47 85

fax : +33(0) 320 33 70 20

Table des matières

Introduction.....	17
Chapitre 1 Méthodes théoriques de l'analyse des spectres moléculaires.....	19
1.1 Hamiltonien d'une molécule	19
1.2 Séparation des coordonnées.....	21
1.3 Energie cinétique classique de la molécule.....	23
1.4 Energie potentielle classique de la molécule	23
1.5 Les aspects théoriques de la rotation moléculaire	24
1.6 Opérateurs du moment angulaire.....	25
1.6.1 Dans le système de coordonnées fixe dans l'espace	25
1.6.2 Dans le système de coordonnées attaché à la molécule	27
1.6.3 Opérateurs carrés.....	28
1.7 Hamiltonien de rotation-vibration	29
1.8 Approximation de rotateur rigide	30
1.9 Description des toupies asymétriques	32
1.10 Règles de sélection	34
1.11 Approximation d'un oscillateur harmonique	36
1.12 Interactions de rotation-vibration.....	37
1.12.1 Distorsion centrifuge	39
1.13 Mouvement de grande amplitude	41
1.13.1 Rotation interne	42
1.13.2 Fonction potentielle de la rotation interne.....	43
1.13.3 Niveaux d'énergie de torsion	45
1.14 Hamiltoniens effectifs disponibles et méthodes pour un rotateur interne de symétrie C_{3v}	47
1.14.1 Méthode d'axes principaux (PAM).....	47
1.14.2 Méthode de l'axe Rho (RAM)	49
1.14.3 Méthode des axes internes (IAM)	50
1.15 L'ajustement et l'attribution des spectres	51
1.15.1 Méthode de moindres carrés.....	51
1.15.2 Méthode moindres carrés non-linéaire	52
1.15.3 Critères de l'ajustement	54
1.15.4 ASFIT	56
1.15.5 ASROT	56
1.15.6 SPFIT et SPCAT	56
1.15.7 XIAM	59
1.15.8 RAM36	60

Chapitre 2 Spectroscopie TéraHertz	65
2.1 Spectroscopie d'absorption.....	65
2.2 Le rayonnement térahertz	66
2.3 Diodes Schottky.....	72
2.4 Multiplication de fréquence.....	76
2.5 Le spectromètre térahertz à base des multiplicateurs de fréquence	79
2.6 Modulation de fréquence et détection synchrone	81
2.7 Enregistrement des spectres.....	82
2.8 Chaînes de multiplication de fréquence dans la gamme 1.09 – 1.52 THz.....	83
2.9 Caractéristiques spectrales	87
2.9.1 Niveau de bruit de phase	87
2.9.2 Signaux parasites.....	87
2.9.3 Sensibilité	91
2.9.4 Précision	93
Chapitre 3 Formaldéhyde.....	97
3.1. Introduction. Intérêt atmosphérique.....	97
3.2. Intérêt spectroscopique	98
3.3. Conditions expérimentales.....	100
3.4. Analyse des spectres de HDCO et D ₂ CO	101
3.5. Analyse des espèces isotopiques ¹³ C, ¹⁷ O, ¹⁸ O.....	105
Chapitre 4. Étude spectroscopique de produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone.....	112
4.1 Méthacroléine	112
4.1.1 Intérêt atmosphérique	112
4.1.2 Etudes antérieures	113
4.1.3 Enregistrement du spectre de rotation de la méthacroléine.....	114
4.1.4 Analyse de l'état fondamental du conformère le plus stable <i>s-trans</i> de la méthacroléine.....	115
4.1.5 Analyse des états excités de vibration	119
4.2 Méthyl vinyl cétone.....	130
4.2.1 Etudes spectroscopiques.....	130
4.2.2 Enregistrement du spectre de rotation du méthyl vinyl cétone	131
4.2.3 Analyse de l'état fondamental des deux conformères	133
4.2.4 Etats excités du méthyl vinyl cétone	139
4.2.5 Analyse des états excités du conformère <i>ap</i>	140
4.2.6 Analyse des états excités du conformère <i>sp</i>	143

4.2.7 Comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs de chimie quantique et les études précédentes.....	148
Chapitre 5. Nitrite d'éthyle	150
5.1 Intérêt atmosphérique	150
5.2 Etudes spectroscopiques antérieures	151
5.3 Enregistrement du spectre de rotation.....	152
5.4 Analyse de l'état fondamental des trois conformères stables.....	153
5.4.1 Ajustement avec le programme SPFIT	154
5.4.2 Comparaison avec les calculs de chimie quantique et les études précédentes	160
5.5 Analyse des états excités du nitrite d'éthyle.....	162
Conclusions et perspectives	167
Bibliographie.....	171
Annexes	179
Annexe 1 "Terahertz spectroscopy of deuterated formaldehyde using a frequency multiplication chain".....	181
Annexe 2 "Torsion-rotation-vibration effects in the ground and first excited states of methacrolein, a major atmospheric oxidation product of isoprene"	189

Introduction

La région térahertz (300 – 3000 GHz) est la région du spectre électromagnétique qui se trouve entre l'infrarouge (domaine de l'optique) et les micro-ondes (domaine de l'électronique). Historiquement, la région au-dessus de 100 GHz est une des gammes spectrales les moins explorées. Autrefois, il n'existait que quelques techniques ayant une puissance suffisante pour produire le rayonnement térahertz et très peu de moyens pour le détecter. Depuis quelques dizaines d'années un travail important a été effectué pour dépasser les barrières technologiques par les deux approches, optique et électronique, en raison de nombreuses applications.

Ce rayonnement possède certaines qualités attrayantes uniques : par exemple, il peut fournir des images à très haute résolution et transmettre de grandes quantités de données rapidement. Grâce à la partie térahertz du spectre électromagnétique, des technologies innovantes d'imagerie et de capteurs ont été créées avec un potentiel énorme pour l'imagerie biomédicale, le diagnostic génétique, la microélectronique et l'identification et caractérisation des matériaux chimiques et biologiques. De plus, le rayonnement térahertz est non-ionisant, ses photons ne sont pas assez énergiques pour enlever des électrons des atomes et des molécules dans les tissus humains, ce qui indique qu'il n'est pas dangereux pour les êtres humains.

Avec les avancées techniques la gamme de fréquence térahertz a prouvé son utilité dans la spectroscopie et les sciences fondamentales. Effectivement pour détecter des drogues ou des explosifs, des polluants dans l'atmosphère, ou déterminer des espèces dans les nuages interstellaires nous avons besoin de base de données sur les molécules. Et ces données sont obtenues par les études en laboratoire par différentes méthodes, parmi lesquelles l'analyse spectrale joue un rôle très important.

La technologie térahertz (millimétrique/submillimétrique) est employée couramment dans les études de l'atmosphère. Les différentes techniques passives et actives de la télédétection sont actuellement utilisées pour la caractérisation des propriétés des nuages de la Terre sur les véhicules spatiaux scientifiques et opérationnels. Plusieurs missions micro-ondes (y compris millimétriques et submillimétriques) européennes dans l'espace utilisent des radiomètres fonctionnant dans les gammes de fréquences entre 20 et 874 GHz pour la caractérisation des nuages de glace et de la pluie pour les prévisions météorologiques et climatiques [1,2,3]. Les résultats des études sur l'évolution des performances de la radiométrie submillimétrique ont été présentés dans la référence [1]. Des véhicules spatiaux de la NASA ont utilisé des radiomètres dans la gamme de fréquences 89 – 630 GHz pour analyser des propriétés de diffusion des cirrus et observer des raies d'émission de la vapeur d'eau [4]. La télédétection passive micro-onde, particulièrement submillimétrique, a un certain

nombre d'avantages potentiels qui complètent les techniques existantes dans les gammes visible et infrarouge [5]. La spectroscopie infrarouge est une technique analytique appliquée dans les différents domaines. Elle apporte les informations sur la structure dynamique et chimique de l'atmosphère. La technique infrarouge est utilisée pour mesurer les polluants atmosphériques et déterminer leurs rapports de mélange dans l'air. Cependant, l'analyse des spectres atmosphériques infrarouges nécessite la détermination de paramètres spectroscopiques très précis. A cette fin on utilise la spectroscopie térahertz qui peut fournir les informations manquantes.

Ces dernières années l'impact des activités humaines et de la pollution sur l'environnement fait l'objet de nombreuses études. Des gaz présents dans la biosphère sont dominés par des composés organiques volatils (COV). Des sources de COVs atmosphériques comprennent des émissions biogéniques provenant des écosystèmes terrestres et de l'océan, et aussi des émissions anthropogéniques. L'oxydation des COVs conduit à la production de l'ozone et des aérosols organiques secondaires (AOS) qui influencent le climat et la santé humaine [6]. L'importance des précurseurs biogéniques et anthropogéniques des AOSs est un sujet de recherche actuel. En effet l'isoprène (C_5H_8) constitue environ un tiers de l'émission totale des composés organiques volatils. La méthacroléine (MAC, $H_2C=C(CHO)-CH_3$) et le méthyl vinyl cétone (MVC, $CH_3-C(O)CH=CH_2$) sont les produits principaux d'oxydation de l'isoprène, mais ils peuvent également provenir d'émissions primaires comme l'évaporation ou la combustion des carburants (émissions des véhicules) en milieu urbain. Le nitrite d'éthyle (C_2H_5ONO) est un produit de combustion des carburants à base de l'alcool et d'oxydation photochimique de COV. Il a été postulé comme intermédiaire lors de la formation de produits photochimiques de la pollution atmosphérique [7].

La technique de génération du rayonnement térahertz basée sur la multiplication de fréquence a été utilisée pour construire le spectromètre millimétrique et submillimétrique au laboratoire PhLAM. Le premier but de cette thèse est de tester et caractériser une nouvelle chaîne de multiplication destinée à étendre la gamme de fréquence du spectromètre en utilisant deux molécules simples d'intérêt atmosphérique, le formaldéhyde et le monoxyde de carbone. Le second but est d'enregistrer et d'étudier les spectres de rotation de la méthacroléine, du méthyl vinyl cétone et du nitrite d'éthyle. De point de vue théorique l'intérêt de ces molécules est qu'elles possèdent un rotateur interne, le groupement méthyle. D'une part nous présentons l'analyse du mouvement de grande amplitude, de la rotation interne de CH_3 . D'autre part nous fournissons l'information indispensable pour l'analyse détaillée des spectres infrarouges enregistrés par la spectroscopie FTIR à haute résolution.

Chapitre 1 Méthodes théoriques de l'analyse des spectres moléculaires

La spectroscopie est un outil indispensable dans l'étude des molécules. La spectroscopie moléculaire à haute résolution fournit une vaste quantité d'informations avec la plus grande précision. Un grand nombre de livres est consacré à ce domaine, où les éléments théoriques et expérimentaux sont décrits en détail. Ce chapitre est destiné à fournir une brève description des méthodes théoriques de l'analyse des spectres moléculaires. Nous avons utilisé les approches de « Microwave Molecular Spectra » (W. Gordy, R.L. Cook, 1984) et de « Molecular Vibrational-Rotational Spectra » (D. Papoušek, M.R. Aliev, 1982). Premièrement, nous introduisons les expressions du Hamiltonien de rotation-vibration et des opérateurs du moment angulaire. Ensuite, nous décrivons le mouvement de grande amplitude, la rotation interne du groupement méthyle. Et enfin, nous présentons un résumé des codes utilisés pour analyser les spectres de rotation des molécules.

1.1 Hamiltonien d'une molécule

Les spectres de rotation-vibration constituent des sources importantes de l'information sur la structure moléculaire. Les relations entre les spectres et la structure sont définies par deux équations fondamentales de la mécanique quantique. Une molécule peut absorber ou émettre le rayonnement électromagnétique, qui passe à travers un milieu, si la fréquence du rayonnement f_{mn} satisfait à l'équation :

$$hf_{mn} = E_n - E_m, \quad (1.1)$$

où n et m ($E_n > E_m$) sont deux niveaux d'énergie de la molécule et h est la constante de Planck. Cependant cette condition n'est pas suffisante, en pratique pour que l'absorption ou l'émission se produisent, les nombres quantiques caractérisant les états associés aux niveaux d'énergie doivent satisfaire certaines règles de sélection, dont nous parlerons dans les sections suivantes.

En spectroscopie nous pouvons mesurer la fréquence f_{mn} en MHz ou les nombres d'onde $\tilde{\nu} = f_{mn}/c$ en cm^{-1} , où c est la vitesse de la lumière. C'est la base des méthodes spectroscopiques, si le rayonnement de fréquence variable passe à travers l'échantillon étudié on peut observer le spectre des fréquences absorbées. Le spectre fournit l'information sur des niveaux d'énergie de la molécule étudiée. Pour trouver ces niveaux d'énergie il est nécessaire de résoudre l'équation aux valeurs propres de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi, \quad (1.2)$$

où ψ est la fonction d'onde totale de la molécule,

E est l'énergie totale de la molécule, et

H est l'opérateur Hamiltonien.

En mécanique classique l'opérateur Hamiltonien représente l'énergie totale d'un système. Les énergies associées aux mouvements électroniques, de vibration et de rotation sont différentes par un ou plusieurs ordres de grandeur. Le tableau 1.1 suivant montre la correspondance générale entre le type de rayonnement électromagnétique et des transitions moléculaires produites. La figure 1.1 montre des exemples de rayonnement dans divers domaines de spectre électromagnétique.

Tableau 1.1. Les types de transitions moléculaires produits par un rayonnement électromagnétique.

Rayonnement EM	Transitions d'un niveau énergétique
Micro-onde	Rotationnelles
Infrarouge	Vibrationnelles, rotationnelles
Visible et Ultraviolet	Electroniques, vibrationnelles, rotationnelles
Rayon X	Electroniques

	Radio TV	Micro-ondes	Ondes millimétrique		Infrarouge moyen	Infrarouge proche	Visible	Ultraviolet	Rayon X	Rayon gamma
	RMN	RSE		Infrarouge lointain						
$\lambda/m :$	10^0	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	10^{-8}	10^{-11}
$\nu/Hz :$	$3 \cdot 10^8$	10^{11}	$3 \cdot 10^{11}$	$12 \cdot 10^{11}$			$43 \cdot 10^{14}$	$79 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{19}$

Fig. 1.1 Rayonnement dans divers domaines du spectre électromagnétique.

La figure 1.2 présente la structure des niveaux énergétiques d'une molécule.

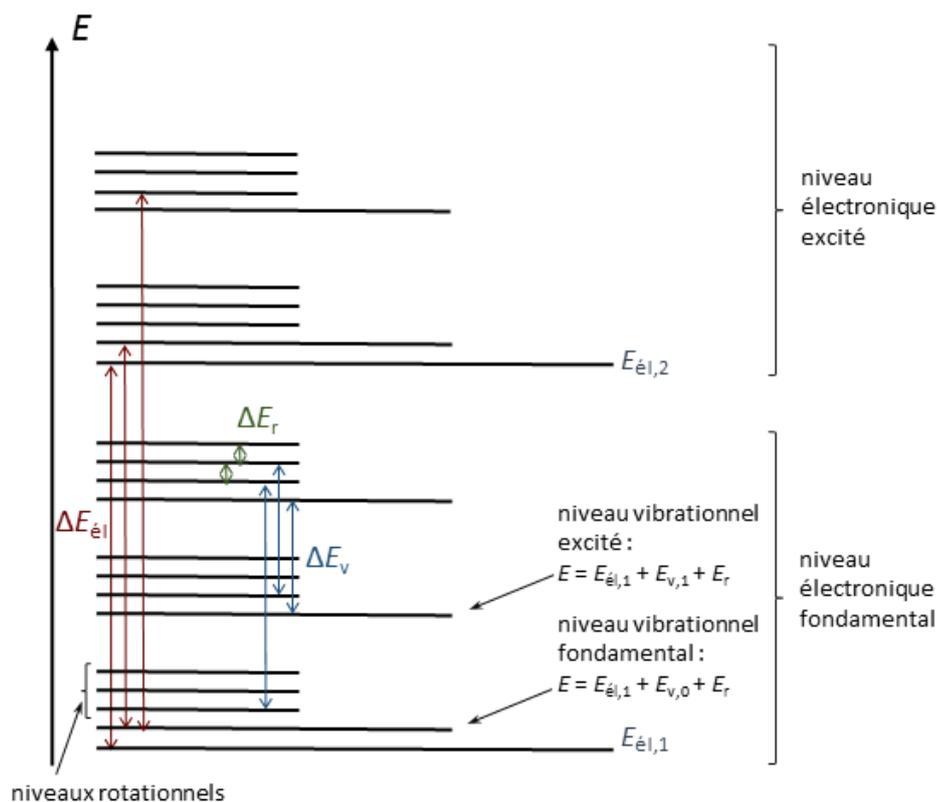


Fig. 1.2 Schéma présentant la structure énergétique des niveaux électroniques, de vibration et de rotation d'une molécule.

Les niveaux d'énergie de rotation fournissent l'information sur la structure moléculaire. Les niveaux d'énergie de vibration fournissent l'information sur les forces qui maintiennent ensemble les atomes de la molécule.

1.2 Séparation des coordonnées

Pour résoudre l'équation (1.2) des approximations sont utilisées, puis les corrections pour chaque approximation sont calculées. Les approximations sont choisies de sorte à pouvoir séparer des variables dans l'équation, puis l'équation obtenue est résolue par les méthodes numériques et analytiques. Des corrections sont calculées par la théorie des perturbations et les méthodes variationnelles.

L'approximation de Born-Oppenheimer est utilisée pour séparer les mouvements électronique et nucléaire. Dans ce cas-là la fonction d'onde totale ψ est factorisée en une partie électronique ψ_e dépendant des coordonnées électroniques \vec{r} et paramétriquement des coordonnées nucléaires \vec{R} et en une partie nucléaire ψ_n dépendant des coordonnées nucléaires \vec{R} :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R})\psi_n(\vec{R}). \quad (1.3)$$

L'équation de Schrödinger est donc divisée en deux parties pour chaque état électronique : électronique et nucléaire. La première partie est résolue en utilisant la théorie d'orbitale moléculaire. Ensuite nous séparons les mouvements de translation, de vibration et de rotation et utilisons en première approximation les modèles du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique pour résoudre la deuxième partie.

Le Hamiltonien (éq. 1.2), et en particulier la partie de l'énergie cinétique, prend la forme la plus simple dans le système de coordonnées cartésiennes fixe dans l'espace. Cependant, ces coordonnées ne sont pas convenables pour la suite puisque ils mélangent les mouvements de translation, de rotation et de vibration. Afin de séparer ces mouvements le Hamiltonien est décrit dans le référentiel de la molécule. La transformation du système de coordonnées cartésiennes fixe dans l'espace au système de coordonnées internes de la molécule s'écrit [8] :

$$\vec{R}_i = \vec{R}_0 + S^{-1}(\theta, \varphi, \chi)(\vec{r}_i^{eq} + \Delta\vec{r}_i), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.4)$$

Où N est le nombre d'atomes, \vec{R}_0 est le vecteur position du centre de masse de la molécule, $S^{-1}(\theta, \varphi, \chi)$ la matrice des cosinus directeurs qui transforme des vecteurs du système d'axes fixe dans l'espace au système d'axes de la molécule, θ, φ, χ sont les trois angles d'Euler, le vecteur \vec{r}_i^{eq} décrit la position d'équilibre d'atome i et le vecteur $\Delta\vec{r}_i$ décrit des déplacements de la position d'équilibre dans le système des coordonnées fixe dans la molécule. La matrice des cosinus directeurs :

$$S = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \cos \chi - \sin \varphi \sin \chi & \cos \theta \sin \varphi \cos \chi + \cos \varphi \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\cos \theta \cos \varphi \sin \chi - \sin \varphi \cos \chi & -\cos \theta \sin \varphi \sin \chi - \cos \varphi \cos \chi & \sin \theta \sin \chi \\ \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

Les conditions d'Eckart représentent deuxième étape de séparation des coordonnées :

$$\sum_{i=1}^N m_i \Delta\vec{r}_i = 0, \quad (1.6)$$

$$\sum_{i=1}^N m_i (\vec{r}_i^{eq} \times \Delta\vec{r}_i) = 0, \quad (1.7)$$

où $\vec{r}_i^{eq} \times \Delta\vec{r}_i$ est un produit vectoriel. La première relation place l'origine du système d'axes, soit $oxyz$, de la molécule au centre de masse moléculaire. Les mouvements de rotation et de vibration d'une molécule ne peuvent pas être complètement séparés, la deuxième relation minimise seulement le couplage entre ces mouvements.

1.3 Energie cinétique classique de la molécule

Une molécule est constituée de N particules ponctuelles (N atomes) de masse m_i . Soit o , l'origine d'un système d'axes cartésiens $oxyz$, située au centre de masse de la molécule. Dans le référentiel lié à la molécule, la position de la $i^{\text{ème}}$ particule est donnée par le vecteur $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. La position d'équilibre de chaque atome est $\vec{r}_i^{eq} = (x_i^{eq}, y_i^{eq}, z_i^{eq})$ et le vecteur déplacement de la particule i est $\Delta\vec{r}_i = (\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$. Ces vecteurs sont liés par l'équation :

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^{eq} + \Delta\vec{r}_i, \quad (1.8)$$

Le référentiel moléculaire $oxyz$ tourne par rapport au référentiel fixe en laboratoire $OXYZ$ avec une vitesse angulaire $\vec{\omega}$. L'énergie cinétique classique d'une molécule s'écrit :

$$2T = \sum_{kl} I_{kl} \omega_k \omega_l + \sum_i m_i \dot{v}_i^2 + 2\vec{\omega} \sum_i m_i (\Delta\vec{r}_i \wedge \vec{v}_i), \quad (1.9)$$

où I_{kl} sont les composantes du tenseur d'inertie qui forment la matrice 3×3 :

$$I_{kl} = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i z_i & -\sum_i m_i y_i z_i & \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix}. \quad (1.10)$$

En absence de champ extérieur, le terme de l'énergie de translation n'est plus considéré. Le premier terme de l'équation (1.9) est l'énergie de rotation, le deuxième contribue à l'énergie de vibration et le troisième terme représente le couplage entre la rotation et la vibration.

1.4 Energie potentielle classique de la molécule

On introduit les $3N$ coordonnées cartésiennes de déplacement pondérées en masse q_j ($j = 1 - 3N$) :

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_1}(x_1 - x_1^{eq}) & q_2 &= \sqrt{m_1}(y_1 - y_1^{eq}) & q_3 &= \sqrt{m_1}(z_1 - z_1^{eq}) \\ q_4 &= \sqrt{m_2}(x_2 - x_2^{eq}) & q_5 &= \sqrt{m_2}(y_2 - y_2^{eq}) & q_6 &= \sqrt{m_2}(z_2 - z_2^{eq}) \\ &\dots & & & & \\ &\dots & & & q_{3N} &= \sqrt{m_N}(z_N - z_N^{eq}). \end{aligned} \quad (1.11)$$

En général, trois coordonnées sont nécessaires pour décrire le mouvement de translation du centre de masse d'une molécule. De plus, trois coordonnées sont nécessaires pour une molécule non-

linéaire (deux pour une molécule linéaire) pour décrire le mouvement de rotation autour du centre de masse. Par conséquent, pour une molécule de N atomes $3N-6$ ($3N-5$ pour une molécule linéaire) coordonnées sont nécessaires pour décrire des vibrations de la molécule. Considérons le cas où la molécule est stable dans un état électronique, le minimum de la surface de potentiel se trouve à une position appelée position d'équilibre. Cette position d'équilibre est associée aux positions d'équilibres de chaque particule (atome) \vec{r}_i^{eq} . Classiquement, on développe la fonction potentielle totale V en série de Taylor autour de cette position d'équilibre :

$$V = V(q_i = 0) + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{q_i=0} q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q_i=0, q_j=0} q_i q_j + \dots \quad (1.12)$$

Normalement, on place le zéro d'énergie dans le minimum de la surface potentielle $V(q_i = 0) = 0$, le deuxième terme de (1.12) est égale à zéro aussi car la fonction V présente un minimum à la position d'équilibre. Les premiers termes utilisés dans la construction de Hamiltonien sont les termes quadratiques qui contribuent à l'énergie de vibration. Les termes suivants sont associés aux corrections énergétiques.

1.5 Les aspects théoriques de la rotation moléculaire

La spectroscopie rotationnelle concerne l'étude de spectres de rotation moléculaire à haute résolution en phase gazeuse. Elle mesure des énergies des transitions entre les états de rotation des molécules. Grâce à la rotation la molécule, qui possède un moment dipolaire électrique, peut interagir avec le rayonnement, absorber ou émettre l'énergie. Par conséquent, on peut mesurer le spectre rotationnel par la spectroscopie micro-onde ou par la spectroscopie infrarouge (IR). Les spectres de rotation des molécules non-polaires ne peuvent pas être observés par la spectroscopie micro-onde, mais peuvent être observés et mesurés par la spectroscopie Raman et IR via les spectres de vibration-rotation. Ainsi on s'intéresse qu'à des molécules possédant un moment dipolaire électrique non-nul. Les applications de la spectroscopie de rotation varient de la détermination des structures moléculaires les plus précises à des recherches et l'étude de la composition moléculaire des nuages moléculaires circumstellaires.

La rotation moléculaire est couplée à la vibration, c'est-à-dire la molécule tourne pendant que les atomes bougent autour de leur position d'équilibre. Habituellement ce problème est traité en deux étapes. Premièrement nous considérons que tous ses noyaux sont figés en leur position d'équilibre et nous utilisons l'approximation du rotateur rigide. Ensuite le couplage entre la

vibration et la rotation est étudié en considérant la non-rigidité de la molécule, il s'agit le modèle de l'oscillateur harmonique et anharmonique.

Les niveaux d'énergie caractéristiques d'une molécule sont des valeurs propres des opérateurs du Hamiltonien qui peuvent habituellement être exprimées en termes des opérateurs des moments angulaires d'une particule ou d'un système de particules. Dans le paragraphe suivant nous introduisons les opérateurs du moment angulaire de la mécanique quantique.

1.6 Opérateurs du moment angulaire

La mécanique quantique est un sujet théorique reliant beaucoup d'aspects chimiques et physiques à la spectroscopie. L'étude des propriétés mécaniques quantiques de rotateurs moléculaires, y compris leurs spectres de micro-ondes, commence par les expressions classiques pour le moment angulaire.

1.6.1 Dans le système de coordonnées fixe dans l'espace

Le moment angulaire classique d'un système de particules peut être exprimé par [9] :

$$\vec{P} = \sum_n \vec{r}_n \times \vec{p}_n, \quad (1.13)$$

où \vec{p}_n est la quantité de mouvement $m_n \vec{v}_n$ de la nième particule et \vec{r}_n est le vecteur position à partir de l'origine supposée être fixe dans l'espace. Décomposé en ses composantes dans le système de coordonnées rectangulaires fixes dans l'espace X, Y, Z , est :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= P_X \vec{i} + P_Y \vec{j} + P_Z \vec{k} \\ &= \sum_n [(Yp_Z - Zp_Y)_n \vec{i} + (Zp_X - Xp_Z)_n \vec{j} + (Xp_Y - Yp_X)_n \vec{k}]. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Pour dériver les opérateurs du moment angulaire de mécanique quantique correspondants on substitue les relations $X \rightarrow X$, etc., et $p_X \rightarrow (\hbar/i)(\partial/\partial X)$, etc. Ainsi les opérateurs des composantes du moment angulaire sont :

$$\begin{aligned} P_X &= \sum_n \frac{\hbar}{i} \left[Y \left(\frac{\partial}{\partial Z} \right) - Z \left(\frac{\partial}{\partial Y} \right) \right]_n, \\ P_Y &= \sum_n \frac{\hbar}{i} \left[Z \left(\frac{\partial}{\partial X} \right) - X \left(\frac{\partial}{\partial Z} \right) \right]_n, \\ P_Z &= \sum_n \frac{\hbar}{i} \left[X \left(\frac{\partial}{\partial Y} \right) - Y \left(\frac{\partial}{\partial X} \right) \right]_n, \end{aligned} \quad (1.15)$$

où $i = (-1)^{1/2}$ and $\hbar = h/2\pi$.

L'opérateur P^2 commute avec les opérateurs de ses composantes. Cependant, les opérateurs des composantes ne commutent pas entre eux. Pour des raisons de commodité on définit les opérateurs d'échelle :

$$P_+ = P_X + iP_Y, \quad (1.16)$$

$$P_- = P_X - iP_Y. \quad (1.17)$$

Puisque les opérateurs des composantes P_X et P_Y commutent avec P^2 , il est évident que P_+ et P_- commutent avec P^2 . L'un des principes de la mécanique quantique est que les opérateurs qui commutent ont en commun un ensemble de fonctions propres. Par conséquent P^2 et P_Z ont en commun des fonctions propres, qui sont désignées comme $\Psi_{J,M}$. Ainsi, nous pouvons écrire :

$$P^2\Psi_{J,M} = k_J\Psi_{J,M}, \quad (1.18)$$

$$P_Z\Psi_{J,M} = k_M\Psi_{J,M}, \quad (1.19)$$

où k_J et k_M représentent des valeurs propres de P^2 et P_Z correspondant à l'état propre décrit par $\Psi_{J,M}$. En substituant des valeurs quantifiées :

$$P^2\Psi_{J,M} = \hbar^2 J(J+1)\Psi_{J,M}, \quad (1.20)$$

$$P_Z\Psi_{J,M} = \hbar M\Psi_{J,M}, \quad (1.21)$$

où

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$M = J, J-1, J-2, \dots, -J.$$

Toutes les fonctions propres des opérateurs hermitiens ayant des valeurs propres différentes doivent être orthogonales, et les fonctions $\Psi_{J,M}$, sont des fonctions propres des opérateurs hermitiens P^2 et P_Z . Pour des raisons de commodité, nous allons utiliser la notation bra-ket $\Psi_{J,M} = |J, M\rangle$ pour l'indication des fonctions d'onde et des éléments de la matrice. Il est évident que les éléments de matrice non nuls de P^2 et P_Z sont :

$$\langle J, M | P^2 | J, M \rangle = \hbar^2 J(J+1), \quad (1.22)$$

$$\langle J, M | P_Z | J, M \rangle = \hbar M. \quad (1.23)$$

L'opérateur P_+ sur $\Psi_{J,M}$ augmente le nombre quantique M par un, tandis que l'opérateur P_- diminue le par un. Ses éléments de matrice non nuls et imaginaires (convention de Gordy et Cook [9]) :

$$\langle J, M + 1 | P_+ | J, M \rangle = i\hbar [J(J + 1) - M(M + 1)]^{1/2}, \quad (1.24)$$

$$\langle J, M - 1 | P_- | J, M \rangle = -i\hbar [J(J + 1) - M(M - 1)]^{1/2}. \quad (1.25)$$

Il est bien connu que la matrice d'un opérateur dans la représentation de ses fonctions propres est diagonale. Les opérateurs P_X et P_Y ne sont pas diagonaux dans la représentation J, M , qui est dans la base des fonctions propres de P^2 et P_Z , parce qu'ils ne commutent pas avec P_Z . Le choix de la paire particulière P^2 et P_Z est, bien sûr, totalement arbitraire.

Les éléments de matrice non nuls de P_X et P_Y dans la représentation J, M sont [9] :

$$\langle J, M | P_Y | J, M \pm 1 \rangle = \frac{\hbar}{2} [J(J + 1) - M(M \pm 1)]^{1/2}, \quad (1.26)$$

$$\langle J, M | P_X | J, M \pm 1 \rangle = \mp \frac{i\hbar}{2} [J(J + 1) - M(M \pm 1)]^{1/2}. \quad (1.27)$$

1.6.2 Dans le système de coordonnées attaché à la molécule

Le rotateur de toupie symétrique a une composante de son moment angulaire par rapport à l'axe de symétrie interne qui est une constante du mouvement. Dans le système de coordonnées fixe dans la molécule x, y, z avec z comme l'axe de symétrie, P_x et P_y , commutent avec P^2 et entre eux et ont en commun un ensemble de fonctions propres, $\Psi_{J,K,M}$. Par conséquent, dans la notation bracket $\Psi_{J,K,M} = |J, K, M\rangle$, où J et K sont les nombres quantiques qui caractérisent des niveaux énergétiques de rotation et M est le nombre quantique défini dans le référentiel du laboratoire :

$$P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2, \quad (1.28)$$

$$P^2 |J, K, M\rangle = k_J |J, K, M\rangle, \quad (1.29)$$

$$P_z |J, K, M\rangle = k_K |J, K, M\rangle, \quad (1.30)$$

$$P_Z |J, K, M\rangle = k_M |J, K, M\rangle. \quad (1.31)$$

Les valeurs propres k_J et k_M doivent être les mêmes que celles précédemment déterminées pour un rotateur dans le système de coordonnées fixe dans l'espace sans tenir compte de la symétrie,

ou avec $k_J = \hbar^2 J(J + 1)$, $k_M = \hbar M$, $k_K = \hbar K$. Ainsi, pour une toupie symétrique les éléments diagonaux de matrice sont :

$$\langle J, K, M | P^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 J(J + 1), \quad (1.32)$$

$$\langle J, K, M | P_z | J, K, M \rangle = \hbar K, \quad (1.33)$$

$$\langle J, K, M | P_z | J, K, M \rangle = \hbar M, \quad (1.34)$$

où

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$K = J, J - 1, J - 2, \dots, -J$$

$$M = J, J - 1, J - 2, \dots, -J.$$

Les éléments de matrice de P_x et P_y sont indépendants de M , mais nous gardons M pour indiquer la fonction propre commune :

$$\langle J, K, M | P_x | J, K \pm 1, M \rangle = \pm \frac{i\hbar}{2} [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{1/2}, \quad (1.35)$$

$$\langle J, K, M | P_y | J, K \pm 1, M \rangle = \frac{\hbar}{2} [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{1/2}. \quad (1.36)$$

Les opérateurs P_- et P_+ sont des opérateurs d'échelle dans le sens que l'opérateur P_- sur $\Psi_{J,K,M}$ augmente le nombre quantique K par un, tandis que l'opérateur P_+ diminue le par un en opposition avec les opérateurs correspondants fixes dans l'espace. Les éléments de matrice non nuls de P_- et P_+ sont :

$$\langle J, K + 1, M | P_- | J, K, M \rangle = i\hbar [J(J + 1) - K(K + 1)]^{1/2}, \quad (1.37)$$

$$\langle J, K - 1, M | P_+ | J, K, M \rangle = -i\hbar [J(J + 1) - K(K - 1)]^{1/2}. \quad (1.38)$$

1.6.3 Opérateurs carrés

Pour déterminer les valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien nous aurons souvent besoin des éléments de matrice des opérateurs carrés des opérateurs de moment angulaire.

Les éléments de matrice de P^4 et P_z^2 sont [9] :

$$\langle J, K, M | P^4 | J', K', M' \rangle = \langle J, K, M | P^2 | J, K, M \rangle^2 = \hbar^4 J^2 (J + 1)^2, \quad (1.39)$$

$$\langle J, K, M | P_z^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 K^2. \quad (1.40)$$

Cependant, les éléments de matrice de P_x^2 et P_y^2 sont tous les deux diagonaux et non diagonaux :

$$\langle J, K, M | P_y^2 | J, K, M \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - K^2], \quad (1.41)$$

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | P_y^2 | J, K \pm 2, M \rangle &= \frac{\hbar^2}{4} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} \\ &\times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2}, \end{aligned} \quad (1.42)$$

$$\langle J, K, M | P_x^2 | J, K, M \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - K^2], \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | P_x^2 | J, K \pm 2, M \rangle &= -\frac{\hbar^2}{4} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} \\ &\times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (1.44)$$

1.7 Hamiltonien de rotation-vibration

Le Hamiltonien classique d'une molécule contient les termes des énergies cinétiques T , et des termes associés à l'énergie potentielle V :

$$H = T + V. \quad (1.45)$$

Nous utilisons la notion H_{mn} pour des différents termes dans le Hamiltonien [10] :

$$H = \sum_{m,n} H_{mn}, \quad (1.46)$$

où m est le degré des opérateurs de vibration et n est le degré des composantes de l'opérateur du moment angulaire total P .

$$H = H_{02} + H_{12} + H_{22} + H_{21} + H_{20} + H_{30} + H_{40} + \dots \quad (1.47)$$

H_{02} - l'approximation du rotateur rigide,

H_{20} - l'approximation de l'oscillateur harmonique,

H_{12} et H_{22} - les opérateurs de distorsion centrifuge,

H_{21} - décrit les interactions de Coriolis entre la rotation et la vibration,

H_{30} et H_{40} - décrit l'anharmonicité des vibrations moléculaires.

Dans la suite nous présentons chaque terme plus détaillé.

1.8 Approximation de rotateur rigide

L'approximation du rotateur rigide est l'approximation la plus simple de la partie de rotation pure du Hamiltonien de rotation-vibration. L'opérateur hamiltonien est obtenu à partir du Hamiltonien classique quand les moments sont remplacés par les opérateurs associés. Le Hamiltonien classique du rotateur rigide se compose seulement de l'énergie cinétique qui peut être exprimée en termes des composantes du moment angulaire. Pour simplifier l'expression du Hamiltonien on oriente le système d'axes xyz de la molécule, avec l'origine au centre de masse. L'orientation des axes est choisie de sorte à obtenir un tenseur d'inertie dont seuls les termes diagonaux sont non nuls. Les axes sont appelés axes principaux.

Le moment angulaire classique :

$$P = I \cdot w, \quad (1.48)$$

où w - la vitesse angulaire, I - le tenseur du moment d'inertie.

Lorsque la notation x, y, z représente le système d'axes principaux fixe dans la molécule, les composantes du moment angulaire deviennent :

$$P_x = I_x \cdot w_x, P_y = I_y \cdot w_y, P_z = I_z \cdot w_z \quad (1.49)$$

L'énergie cinétique de rotation :

$$E_r = \frac{1}{2} w \cdot I \cdot w = \frac{1}{2} I_x \cdot w_x^2 + \frac{1}{2} I_y \cdot w_y^2 + \frac{1}{2} I_z \cdot w_z^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{P_x^2}{I_x} + \frac{P_y^2}{I_y} + \frac{P_z^2}{I_z} \right). \quad (1.50)$$

On peut écrire le Hamiltonien de rotateur rigide sous la forme :

$$H_{02} = \sum_g \beta_g P_g^2. \quad (1.51)$$

On introduit également les constantes principales de rotation β_g qui sont définies :

$$\beta_g = \frac{\hbar^2}{2I_g} \quad (1.52)$$

avec $g = x, y, z$.

Les valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien représentent des énergies quantifiées à partir desquelles les fréquences spectrales de micro-ondes sont déterminées. Trouver ces valeurs propres est donc l'un de nos problèmes les plus importants. Si l'opérateur hamiltonien commute avec des opérateurs de moment angulaire, il sera diagonal dans la représentation dans laquelle les opérateurs

sont diagonaux. Les éléments de matrice peuvent être facilement trouvés à partir des éléments de matrice diagonaux connus des opérateurs de moment angulaire.

Généralement, les axes principaux sont notés a, b, c . Les trois éléments diagonaux du tenseur d'inertie sont appelés moments principaux d'inertie et sont notés I_A, I_B, I_C . Par convention on associe les indices A, B, C aux éléments diagonaux de sorte que $I_A < I_B < I_C$.

Il existe 6 possibilités d'associer les axes abc aux axes xyz , ces derniers formant un trièdre dextrogyre (indice r) ou lévogyre (indice l). Correspondance des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes de la molécule dans différents représentations sont:

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

Les trois moments d'inertie I_A, I_B, I_C peuvent être utilisés pour classifier des molécules en quatre types de toupie :

1. Les toupies symétriques : $I_A < I_B = I_C$ (prolate ou « allongée », représentation I^r) et $I_A = I_B < I_C$ (oblate ou « aplatie », représentation III^r)
2. Les toupies sphériques : $I_A = I_B = I_C$
3. Les toupies asymétriques : $I_A \neq I_B \neq I_C$
4. Les molécules linéaires : $I_B = I_C, I_A = 0$

L'opérateur Hamiltonien pour la toupie asymétrique quand $I_x \neq I_y \neq I_z$ ne commute pas avec l'opérateur P_z ni avec autres composantes P_x et P_y . Il n'est pas diagonal dans la représentation J, K, M de la toupie symétrique. Cependant, H_{02} commute avec P^2 et P_z , et donc la matrice sera diagonale dans les nombres quantiques J et M .

Par substitution des éléments de matrice de P_x^2, P_y^2 et P_z^2 à partir de (1.40) à (1.44) dans l'opérateur Hamiltonien (1.51) exprimé dans les coordonnées de ses axes principaux d'inertie, les éléments non nuls de matrice de H_{02} sont [9] :

$$\langle J, K | H_{02} | J, K \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \left[J(J+1) \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) + K^2 \left(\frac{2}{I_z} - \frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) \right] \quad (1.53)$$

$$\begin{aligned} \langle J, K | H_{02} | J, K \pm 2 \rangle &= \frac{\hbar^2}{8} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} \\ &\times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \left(\frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x} \right) \end{aligned} \quad (1.54)$$

Ainsi, il existe des éléments diagonaux de H_{02} , (1.53), mais ceux-ci ne représentent pas les valeurs propres de H_{02} parce que dans cette représentation il y a aussi des éléments non nuls non diagonaux en K (1.54).

1.9 Description des toupies asymétriques

Afin de traiter le Hamiltonien (1.51), il faut d'abord choisir un axe de quantification (en pratique a ou c). Pour cela on établit un lien avec les toupies symétriques allongée (axe a de quantification) et aplatie (axe c de quantification). On calcule (ou bien on estime) la valeur du paramètre de Ray, noté κ [9] :

$$\kappa = \frac{2B-A-C}{A-C}, \quad (1.55)$$

Les valeurs limites de κ , -1 et $+1$, correspondent aux toupies symétriques allongée et aplatie, respectivement. Lorsque la toupie est très asymétrique $\kappa = 0$.

Dans un rotateur asymétrique il n'y a pas de composant interne du moment angulaire qui est une constante du mouvement ainsi l'opérateur P_z ne commute plus avec H et seuls J et M sont des "bons" nombres quantiques. Pseudo nombres quantiques K_a et K_c , habituellement désignées par les indices de J , sont employés dans la désignation des niveaux. Les niveaux d'énergie des rotateurs asymétriques ($\kappa \approx -1$ ou $\kappa \approx +1$) sont différents des ceux de toupie symétrique. Les niveaux correspondant aux K_a et K_c , qui sont toujours dégénérés dans un rotateur symétrique, sont séparés dans un rotateur asymétrique. Ainsi, un rotateur asymétrique a $(2J + 1)$ sous-niveaux de rotation distincts pour chaque valeur de J , alors que un rotateur symétrique possède que $(J + 1)$ sous-niveaux distincts pour chaque valeur de J . La figure 1.3 montre la corrélation des niveaux d'énergie d'une molécule de toupie asymétrique avec des toupies allongée à gauche et aplatie à droite.

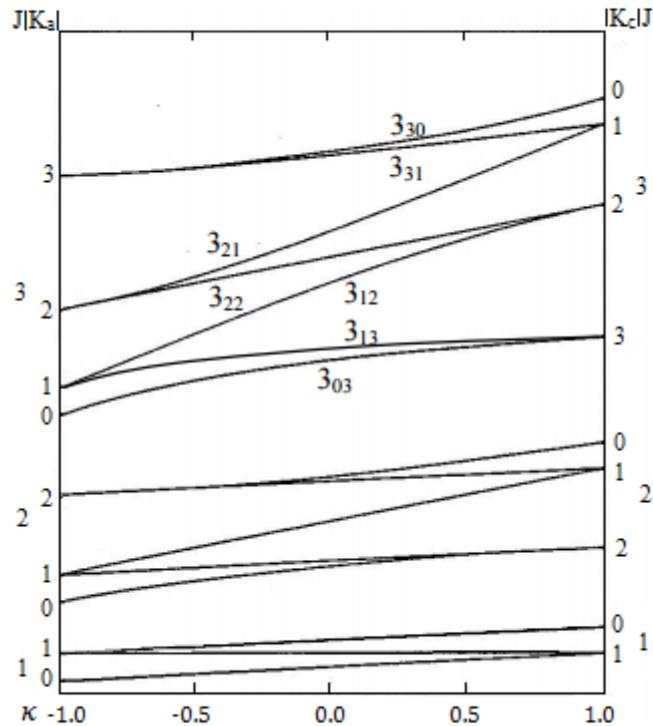


Fig. 1.3 Exemple de diagramme de corrélation pour les niveaux $J = 1, 2, 3$ d'un rotateur rigide asymétrique. Les limites du rotateur symétrique allongée et aplatie sont à gauche et à droite du diagramme, respectivement. Les niveaux $J_{|K_a||K_c|}$ sont indiqués pour $J = 3$.

Contrairement au Hamiltonien d'un rotateur symétrique, l'équation de Schrödinger du Hamiltonien d'un rotateur asymétrique ne peut être résolu directement. La présence d'éléments non-diagonaux en K indique qu'un niveau énergétique sera caractérisé par une fonction d'onde $A_{J K_a K_c M}$ qui est une combinaison linéaire de fonctions de base d'un rotateur symétrique $S_{J K_a K_c M}$:

$$A_{J K_a K_c M} = \sum_K \alpha_K^{J K_a K_c M} S_{J K M} . \quad (1.56)$$

Les coefficients d'expansion donnent les contributions relatives des états différents de rotateur symétrique à l'état de rotateur asymétrique. Pour un rotateur légèrement asymétrique l'une des coefficients $a_{J K_a K_c M}$ s'approche de un tandis que les autres s'approchent de zéro. Ainsi chaque fonction d'onde de toupie asymétrique $A_{J K_a K_c M}$ constitue une approximation d'une $S_{J K M}$. Par exemple les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique plutôt allongée sont définis dans la base $|J, K_a\rangle$ en représentation I' . Lorsque la toupie asymétrique s'approche de la limite « aplatie », on utilise la représentation III' et la base $|J, K_c\rangle$. Les valeurs de J , K_a et K_c satisfont la relation : $K_a + K_c = J, J + 1$.

1.10 Règles de sélection

Les règles de sélection pour la structure rotationnelle d'une toupie asymétrique pour le nombre quantique J :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (1.57)$$

Ces transitions «permises» résultent de la propriété des éléments de matrice du moment dipolaire non nuls :

$$\mu_{ij} = \langle A_{JK_aK_c} | \mu | A_{J'K'_aK'_c} \rangle, \quad (1.58)$$

lorsque $J' = J$ ou $J' = J \pm 1$, où μ est un moment dipolaire électrique. Pour les autres valeurs de J' , tous les éléments de matrice des composants dipolaires le long des axes fixes dans l'espace sont nuls. Pour un rotateur asymétrique, chacun des trois changements est associé à une raie d'absorption. Des transitions $\Delta J = -1$ sont désignées comme branche P, $\Delta J = 0$, comme branche Q, et des transitions $\Delta J = +1$ représentent branche R.

En plus de ces règles de sélection pour J , il y a aussi des restrictions sur les changements des indices de J , dans des pseudos nombres quantiques. Ces restrictions résultent des propriétés de symétrie de l'ellipsoïde d'inertie. Pour définir ces règles de sélection nous considérons la propriété des éléments non nuls de matrice des composantes dipolaires le long des axes fixes dans l'espace. La composante du moment électrique le long d'un axe fixe dans l'espace F , peut être écrite comme :

$$\mu_F = \sum_g \cos(Fg) \mu_g \quad F = X, Y, Z, \quad g = a, b, c, \quad (1.59)$$

où μ_g sont des composantes du moment dipolaire moléculaire permanent le long des axes principaux d'inertie. Les $\cos(Fg)$ sont des cosinus des angles entre l'axe non tournant F et les axes tournants g . Dans les cas où le moment électrique se situe le long d'un seul axe principal, étant donné que les cosinus directeurs sont des fonctions des coordonnées rotationnelles, les éléments de la matrice dipolaire :

$$\langle J, K_a, K_c | \mu_F | J'K'_a, K'_c \rangle = \mu_g \langle J, K_a, K_c | \cos(Fg) | J'K'_a, K'_c \rangle. \quad (1.60)$$

Si cet intégrale ne s'annule pas, elle garde le même signe pour toutes les opérations qui transforment le système dans une configuration identique à l'original. La symétrie qui nous intéresse n'est pas la symétrie de la molécule mais celle du l'ellipsoïde d'inertie. Pour une toupie asymétrique elle est caractérisée par les opérations du groupe de Klein. Souvent, les règles de sélection de symétrie sont

exprimées en termes de la parité de K_a et K_c , ils sont indiqués par lettres e (even) et o (odd) [9].

Dans cette notation et en termes de changements permis de K_a et K_c , ils sont :

Composante dipolaire	Transitions permises	ΔK_a	ΔK_c
$\mu_a \neq 0$ (le long de l'axe du moment d'inertie le plus petit)	$ee \leftrightarrow eo$ $oe \leftrightarrow oo$	$0, \pm 2, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$
$\mu_b \neq 0$ (le long de l'axe du moment d'inertie intermédiaire)	$ee \leftrightarrow oo$ $oe \leftrightarrow eo$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$
$\mu_c \neq 0$ (le long de l'axe du moment d'inertie le plus élevé)	$ee \leftrightarrow oe$ $eo \leftrightarrow oo$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$0, \pm 2, \dots$

Chaque transition donnée est due à une seule composante du dipôle moléculaire, par exemple, μ_a , μ_b , ou μ_c . Les transitions dues à la composante μ_a sont désignées comme des transitions de type « a », celles dues à μ_b comme type « b » et celles dues à μ_c comme des transitions de type « c ».

Dans l'analyse des spectres il convient de grouper des transitions en séries ou en branches qui sont caractérisés par des changements de J , K_a et K_c . La notation utilisée pour spécifier chaque branche, qui se trouve souvent dans la littérature, est :

$${}^g Q_{\Delta K_a \Delta K_c}, {}^g R_{\Delta K_a \Delta K_c}, {}^g P_{\Delta K_a \Delta K_c}.$$

Ici Q ($\Delta J = 0$), R ($\Delta J = +1$) et P ($\Delta J = -1$) indiquent des changements de J . Des changements de K_a sont indiqués par premier indice, et le deuxième indice donne ΔK_c . Le composante dipolaire responsable pour la transition est donnée par l'exposant, $g = a, b, c$. Nous ne détaillons pas ici le calcul des intensités de raies. Toutefois un résumé des transitions intenses de rotateur asymétriques est fourni dans le tableau 1.2 [9]. Ces branches les plus fortes contiennent des raies plus facilement reconnues qui sont utiles dans l'attribution des spectres de rotation.

Tableau 1.2. Transitions les plus intenses d'un rotateur asymétrique [9]

Rotateur presque aplatie
${}^a Q_{0\ 1}, {}^a Q_{0\ -1}$
${}^a R_{0\ 1}, {}^a P_{0\ -1}$
${}^b Q_{1\ -1}, {}^b Q_{-1\ 1}$
${}^b R_{1\ 1}, {}^b P_{-1\ -1}$
${}^c Q_{1\ 0}, {}^c Q_{-1\ 0}$
${}^c R_{1\ 0}, {}^c P_{-1\ 0}$
Rotateur presque allongée
${}^a Q_{0\ 1}, {}^a Q_{0\ -1}$
${}^a R_{0\ 1}, {}^a P_{0\ -1}$
${}^b Q_{1\ -1}, {}^b Q_{-1\ 1}$
${}^b R_{1\ 1}, {}^b P_{-1\ -1}, {}^b R_{-1\ 3}, {}^b P_{1\ -3}$
${}^c Q_{1\ 0}, {}^c Q_{-1\ 0}, {}^c Q_{-1\ 2}, {}^c Q_{1\ -2}$
${}^c R_{1\ 0}, {}^c P_{-1\ 0}, {}^c R_{1\ -2}, {}^c P_{-1\ 2}$

1.11 Approximation d'un oscillateur harmonique

Dans le traitement initial du rotateur asymétrique nous considérons la structure nucléaire comme rigide. Les mouvements de chaque atome autour de leur position d'équilibre respective peuvent être associés à des mouvements de vibration de petite amplitude. Le couplage entre la vibration et la rotation est ensuite étudié en considérant la non-rigidité de la molécule.

Le Hamiltonien de l'oscillateur harmonique d'ordre zéro s'écrit [9] :

$$H_{20} = \frac{1}{2} \sum_k (P_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \quad (1.61)$$

où P_k est le moment de vibration conjugué au mode normal Q_k ($P_k = -i\hbar\partial/\partial Q_k$), $\lambda_k = 4\pi^2 c^2 w_k^2$ avec la fréquence de vibration harmonique w_k en cm^{-1} du $k^{\text{ème}}$ mode normal Q_k . Il convient d'utiliser des coordonnées normales sans dimension q_k et le moment p_k définis comme :

$$q_k = \gamma_k^{1/2} Q_k, \quad p_k = \frac{P_k}{\gamma_k^{1/2} \hbar}, \quad \gamma_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{\hbar}, \quad (1.62)$$

donc

$$H_{20} = \frac{1}{2} \sum_k w_k (p_k^2 + q_k^2). \quad (1.63)$$

Le premier terme est associé à l'énergie cinétique de vibration, et le deuxième terme à l'énergie potentielle. Les fonctions propres de H_{20} sont des fonctions de produit des fonctions propres d'un oscillateur harmonique [9] :

$$\Psi_v = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi_{v_k}(q_k), \quad (1.64)$$

où v représente l'ensemble des nombres quantiques de vibration v_k spécifiant l'état de vibration et des valeurs propres :

$$H_{20}\Psi_v = E_v\Psi_v = \sum_k w_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right) \psi_v. \quad (1.65)$$

Les éléments de matrice pour p_k et q_k sont [9]:

$$\langle v_k | q_k | v_k + 1 \rangle = [(v_k + 1)/2]^{1/2}, \quad \langle v_k | q_k | v_k - 1 \rangle = [v_k/2]^{1/2}, \quad (1.66)$$

$$\langle v_k | p_k | v_k + 1 \rangle = -i[(v_k + 1)/2]^{1/2}, \quad \langle v_k | p_k | v_k - 1 \rangle = i[v_k/2]^{1/2}. \quad (1.67)$$

1.12 Interactions de rotation-vibration

Cependant, en réalité, les distances de liaison et les angles peuvent varier à cause de la force centrifuge produite par la rotation, ce qui donne lieu à une distorsion centrifuge. Afin de prendre en compte cet effet, on ajoute des termes de la distorsion centrifuge dans le Hamiltonien.

Si deux mode de vibrations donnés v_1 et v_2 par accident sont très proches en énergie, quand $E_1 \sim E_2$, on peut avoir des perturbations entre ces deux mode. De plus des perturbations peuvent avoir lieu si les nombres quantiques de rotation et de vibration ont des grandes valeurs. Dans telles situations nous devons considérer les interactions anharmoniques et les interactions de Coriolis dans le Hamiltonien. Une résonance de Fermi décale les énergies ou les intensités des bandes d'absorption dans le spectre infrarouge. Une résonance de Coriolis décale les énergies des états avec certains nombres quantiques K . Par conséquent l'analyse des spectres de rotations devient plus compliquée.

Les termes anharmoniques, de distorsion centrifuge et de couplage de Coriolis dans le Hamiltonien s'écrivent [10] :

$$H_{30} = \frac{1}{6} \sum_{l,m,n} k_{lmn} q_l q_m q_n, \quad (1.68)$$

$$H_{40} = \frac{1}{24} \sum_{k,l,m,n} k_{klmn} q_k q_l q_m q_n + \sum_{\alpha} B_{\alpha} p_{\alpha}^2, \quad (1.69)$$

$$H_{12} = \sum_{\alpha,\beta} \sum_k B_k^{\alpha\beta} q_k P_{\alpha} P_{\beta}, \quad (1.70)$$

$$H_{22} = \frac{3}{8} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \sum_{k, l} B_{\gamma}^{-1} \left(B_k^{\alpha\gamma} B_l^{\gamma\beta} + B_l^{\alpha\gamma} B_k^{\gamma\beta} \right) q_k q_l P_{\alpha} P_{\beta}, \quad (1.71)$$

$$H_{21} = -2 \sum_{k, l} (w_l/w_k)^{1/2} q_k p_l \sum_{\alpha} B_{\alpha} \zeta_{kl}^{\alpha} P_{\alpha}. \quad (1.72)$$

où P est l'opérateur du moment angulaire total, k_{lmn} et k_{klmn} sont des constantes potentielles cubique et quadratique :

$$k_{lmn} = (hc)^{-1} (\partial^3 V / \partial q_i \partial q_m \partial q_n)_0, \quad (1.73)$$

$$k_{klmn} = (hc)^{-1} (\partial^4 V / \partial q_k \partial q_i \partial q_m \partial q_n)_0. \quad (1.74)$$

Les « dérivées rotationnelles » $B_k^{\alpha\beta}$ sont définies par :

$$B_k^{\alpha\beta} = (\hbar^2 / 2hc) (\partial \mu_{\alpha\beta} / \partial q_k)_0 = -[\hbar^3 / 2(hc)^{3/2}] (a_k^{\alpha\beta} / I_{\alpha\alpha}^0 I_{\beta\beta}^0 w_k^{1/2}), \quad (1.75)$$

où q_k est défini dans (1.62), $w_k = v_k/c$, $a_k^{\alpha\beta} = (\partial I_{\alpha\beta} / \partial Q_k)_0$, $I_{\alpha\beta}^0$ est le moment d'inertie et $\mu_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) est une composante de tenseur du moment d'inertie. Il faut noter que w_k et $B_k^{\alpha\beta}$ sont en cm^{-1} , et $a_k^{\alpha\beta}$ et $(I^0)^{1/2}$ sont en $(\text{a.m.u.})^{1/2} \text{Å}$.

Chacun de ces termes contient des coefficients de couplage comme k_{lmn} ou ζ_{kl}^{α} et des opérateurs de couplage comme $q_k P_{\alpha} P_{\beta}$ ou $q_l q_m q_n$. Dans les équations (1.68)-(1.72) le produit total des opérateurs du moment angulaire est pair en raison que le Hamiltonien doit être hermitien. Chaque de ces termes doit être totalement symétrique dans le groupe de symétrie de la molécule étudiée. Si l'opérateur de couplage n'est pas totalement symétrique, le coefficient de couplage est égal à zéro. Les règles suivantes utilisent la notation où $\Gamma(x)$ est une représentation irréductible dans le groupe de symétrie moléculaire [11].

1. k_{lmn} est non nulle seulement si :

$$\Gamma(q_l) \otimes \Gamma(q_m) \otimes \Gamma(q_n) \supset \Gamma^{(s)} \quad (1.76)$$

2. k_{klmn} est non nulle seulement si :

$$\Gamma(q_k) \otimes \Gamma(q_l) \otimes \Gamma(q_m) \otimes \Gamma(q_n) \supset \Gamma^{(s)} \quad (1.77)$$

3. $a_k^{\alpha\beta}$ est non nulle seulement si :

$$\Gamma(q_k) \otimes \Gamma(P_{\alpha}) \otimes \Gamma(P_{\beta}) \supset \Gamma^{(s)} \quad (1.78)$$

4. ζ_{kl}^{α} est non nulle seulement si :

$$\Gamma(q_k) \otimes \Gamma(p_l) \otimes \Gamma(P_\alpha) \supset \Gamma^{(s)} \quad (1.79)$$

$\Gamma^{(s)}$ est la représentation totalement symétrique du groupe de symétrie moléculaire.

Si les deux modes de vibration possèdent la même symétrie, les interactions de Fermi peuvent avoir lieu. Tandis que si ces représentations possèdent des symétries différentes on peut avoir le couplage de Coriolis. Nous présentons ici une table de caractère du groupe de symétrie des molécules étudiées la méthacroléine et le méthyl vinyle cétone.

Tableau 1.3. Table de caractère du groupe de symétrie C_s .

	E	σ_{ab}	
A'	1	1	$T_a, T_b, P_c, \alpha_{aa}, \alpha_{bb}, \alpha_{cc}, \alpha_{ab}$
A''	1	-1	$T_c, P_a, P_b, \alpha_{ac}, \alpha_{bc}, \Gamma^*$

où E est l'opération d'identité, et σ_{ab} est la réflexion dans le plan ab .

1.12.1 Distorsion centrifuge

Selon Watson [12] le Hamiltonien de rotation d'un rotateur asymétrique est décomposé en fonction des opérateurs de moment angulaire P^2 , P_z^2 et $P_\pm = P_x \pm P_y$ et s'écrit :

$$H = H_2 + H_4 + H_6 + \dots \quad (1.80)$$

Le premier terme représente l'énergie du rotateur rigide tandis que les termes suivants représentent l'énergie de distorsion avec :

$$H_2 = \frac{1}{2}(B_x + B_y)P^2 + \frac{1}{2}(2B_z - B_x - B_y)P_z^2 + \frac{1}{4}(B_x - B_y)(P_+^2 + P_-^2) \quad (1.81)$$

$$H_4 = T_{400}P^4 + T_{220}P_z^2P^2 + T_{040}P_z^4 + T_{202}(P_+^2 + P_-^2)P^2 + \frac{1}{2}T_{022}\{P_z^2, (P_+^2 + P_-^2)\} + T_{004}(P_+^4 + P_-^4), \quad (1.82)$$

$$H_6 = \Phi_{600}P^6 + \Phi_{420}P_z^2P^4 + \Phi_{240}P_z^4P^2 + \Phi_{060}P_z^6 + \Phi_{402}(P_+^2 + P_-^2)P^4 + \frac{1}{2}\Phi_{222}\{P_z^2, (P_+^2 + P_-^2)\}P^2 + \frac{1}{2}\Phi_{042}\{P_z^4, (P_+^2 + P_-^2)\} + \Phi_{204}P^2(P_+^4 + P_-^4) + \frac{1}{2}\Phi_{024}\{P_z^2, (P_+^4 + P_-^4)\} + \Phi_{006}(P_+^6 + P_-^6), \quad (1.83)$$

où $\{AB\}$ est l'anticommutateur $AB + BA$.

Watson a montré que des six constantes de distorsion quadratiques T , seulement cinq sont déterminables à partir des spectres et seulement sept des 10 constantes sextiques peuvent être obtenus à partir des spectres. Pour ajuster correctement des données expérimentales, il faut employer le Hamiltonien qui possède seulement des paramètres expérimentalement déterminables. Ce Hamiltonien est appelé "Hamiltonien réduit" [13]. Il est obtenu par la transformation :

$$\tilde{H} = U^{-1}HU, \quad (1.84)$$

où U est l'opérateur unitaire, qui est écrit :

$$U = e^{iS}, \quad (1.85)$$

$$S = s_{111}(P_x P_y P_z + P_z P_y P_x). \quad (1.86)$$

Pour fixer le paramètre s_{111} , Watson a proposé deux séries de contraintes :

$$\text{La réduction A : } \tilde{T}_{004} = \tilde{\Phi}_{204} = \tilde{\Phi}_{024} = \tilde{\Phi}_{006} = 0 \quad (1.87)$$

$$\text{La réduction S : } \tilde{T}_{022} = \tilde{\Phi}_{222} = \tilde{\Phi}_{042} = \tilde{\Phi}_{024} = 0 \quad (1.88)$$

La réduction A implique

$$s_{111} = -\frac{4T_{004}}{B_x - B_y} = -\frac{4R_6}{B_x - B_y} \quad (1.89)$$

Pour la réduction S :

$$s_{111} = \frac{T_{022}}{2B_z - B_x - B_y} = \frac{2R_5}{2B_z - B_x - B_y} \quad (1.90)$$

Avec $P_+^2 + P_-^2 = 2(P_x^2 - P_y^2)$ le Hamiltonien réduit pour la réduction A [9] :

$$\tilde{H}^{(A)} = H_r + H_d^{(4)} + H_d^{(6)} + H_d^{(8)} + H_d^{(10)} \quad (1.91)$$

$$\begin{aligned} H_r &= B_x^{(A)} P_x^2 + B_y^{(A)} P_y^2 + B_z^{(A)} P_z^2 = \frac{1}{2} (B_x^{(A)} + B_y^{(A)}) P^2 \\ &+ \left[B_z^{(A)} - \frac{1}{2} (B_x^{(A)} + B_y^{(A)}) \right] P_z^2 + \frac{1}{2} (B_x^{(A)} - B_y^{(A)}) (P_x^2 - P_y^2), \end{aligned} \quad (1.92)$$

$$\begin{aligned} H_d^{(4)} &= -\Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 - 2\delta_J P^2 (P_x^2 - P_y^2) \\ &- \delta_K [P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2], \end{aligned} \quad (1.93)$$

$$\begin{aligned} H_d^{(6)} &= \Phi_J P^6 + \Phi_{JK} P^4 P_z^2 + \Phi_{KJ} P^2 P_z^4 + \Phi_K P_z^6 + 2\varphi_J P^4 (P_x^2 - P_y^2) \\ &+ \varphi_{JK} P^2 [P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2] + \varphi_K [P_z^4 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^4], \end{aligned} \quad (1.94)$$

$$\begin{aligned}
 H_d^{(8)} = & L_J P^8 + L_{JJK} P^6 P_z^2 + L_{JK} P^4 P_z^4 + L_{KKJ} P^2 P_z^6 + L_K P_z^8 \\
 & + 2l_J P^6 (P_x^2 - P_y^2) + l_{JK} P^4 [P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2] \\
 & + l_{KJ} P^2 [P_z^4 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^4] \\
 & + l_K [P_z^6 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^6],
 \end{aligned} \tag{1.95}$$

$$\begin{aligned}
 H_d^{(10)} = & P_J P^{10} + P_{JJK} P^8 P_z^2 + P_{JK} P^6 P_z^4 + P_{KJ} P^4 P_z^6 + P_{KKJ} P^2 P_z^8 + P_K P_z^{10} \\
 & + 2p_J P^8 (P_x^2 - P_y^2) + p_{JJK} P^6 [P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2] \\
 & + p_{JK} P^4 [P_z^4 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^4] + p_{KKJ} P^2 [P_z^6 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^6] \\
 & + p_K [P_z^8 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^8],
 \end{aligned} \tag{1.96}$$

Et pour la réduction S [9] :

$$\tilde{H}^{(S)} = H_r + H_d^{(4)} + H_d^{(6)} + H_d^{(8)} \tag{1.97}$$

$$\begin{aligned}
 H_r = & B_x^{(S)} P_x^2 + B_y^{(S)} P_y^2 + B_z^{(S)} P_z^2 = \frac{1}{2} (B_x^{(S)} + B_y^{(S)}) P^2 + \left[B_z^{(S)} - \frac{1}{2} (B_x^{(S)} + B_y^{(S)}) \right] P_z^2 \\
 & + \frac{1}{4} (B_x^{(A)} - B_y^{(A)}) (P_+^2 + P_-^2),
 \end{aligned} \tag{1.98}$$

$$H_d^{(4)} = -D_J P^4 - D_{JK} P^2 P_z^2 - D_K P_z^4 + d_1 P^2 (P_+^2 + P_-^2) + d_2 P^2 (P_+^4 + P_-^4),$$

$$\begin{aligned}
 H_d^{(6)} = & H_J P^6 + H_{JK} P^4 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 + H_K P_z^6 + h_J P^4 (P_+^2 + P_-^2) \\
 & + h_2 P^2 (P_+^4 + P_-^4) + h_3 (P_+^6 + P_-^6),
 \end{aligned} \tag{1.99}$$

$$\begin{aligned}
 H_d^{(8)} = & L_J P^8 + L_{JJK} P^6 P_z^2 + L_{JK} P^4 P_z^4 + L_{KKJ} P^2 P_z^6 + L_K P_z^8 \\
 & + l_1 P^6 (P_+^2 + P_-^2) + l_2 P^4 (P_+^4 + P_-^4) \\
 & + l_3 P^2 (P_+^6 + P_-^6) + l_4 (P_+^8 + P_-^8),
 \end{aligned} \tag{1.100}$$

1.13 Mouvement de grande amplitude

Le traitement habituel d'un rotateur semi-rigide est basé sur l'approximation des petites oscillations. La fonction potentielle de vibration est développée en fonction des coordonnées vibrationnelles, et un traitement de perturbation est appliqué pour donner un Hamiltonien de rotation efficace pour un état donné de vibration. La convergence du Hamiltonien représenté par une série de Taylor en composants du moment angulaire dépend de la rigidité de la molécule. Pour des molécules présentant les mouvements de grande amplitude le Hamiltonien converge très lentement

et nécessite l'approche de construction différente. Dans les molécules étudiées nous avons observé deux mouvements de grande amplitude : l'effet tunnel entre deux configurations équivalentes d'un des conformères stables de nitrite d'éthyle et la rotation interne du groupement méthyle de la méthacroléine et du méthyl vinyle cétone.

1.13.1 Rotation interne

L'étude de la rotation interne est un domaine actif dans la spectroscopie micro-onde et représente un grand intérêt pour chimistes et physiciens. Dans la molécule composée de deux groupes liés par une liaison, une partie peut tourner par rapport à l'autre autour cette liaison. Dans le cas de l'éthane une rotation relative de deux groupements méthyles autour la liaison CC est limitée par une barrière de potentiel. La figure 1.4 montre des configurations décalée, quelconque, éclipsée de l'éthane selon l'angle dièdre HCCH.

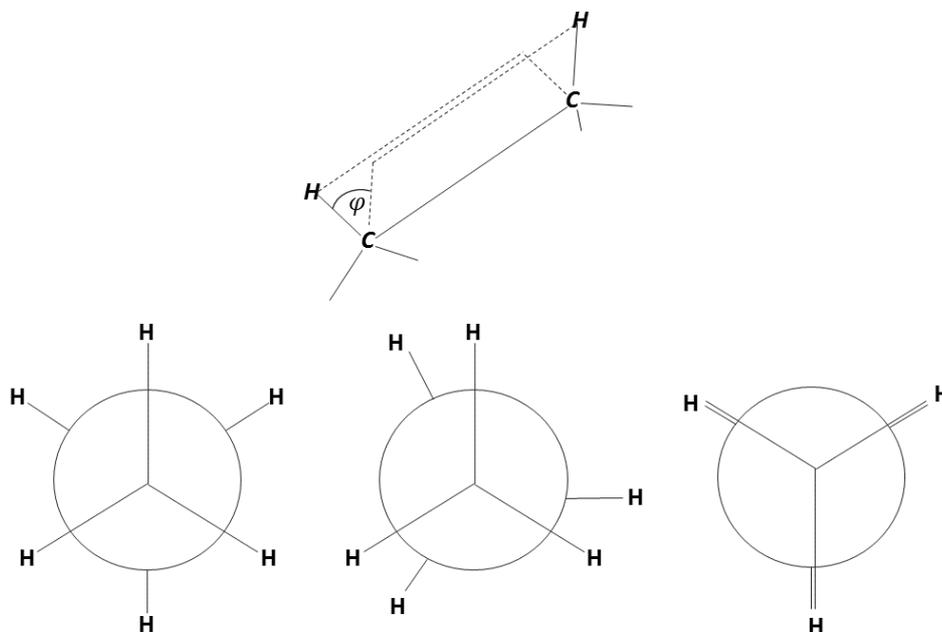


Fig. 1.4. Configurations décalée, quelconque, éclipsée de l'éthane.

Il y a trois configurations décalées et éclipsées équivalentes. La configuration décalée correspond au minimum d'énergie, tandis que la configuration éclipsée au maximum d'énergie. Il existe des méthodes différentes pour évaluer la barrière de potentiel, par exemple des méthodes thermodynamiques, mais la spectroscopie micro-onde permet d'évaluer la barrière de potentiel plus précisément et obtenir d'autres informations importantes comme des paramètres structuraux et la configuration d'équilibre du groupement méthyle. Elle est applicable pour les molécules polaires avec des barrières qui varient de quelques dizaines J/mole à environ 17 kJ/mole. On distingue des

barrières faibles, intermédiaires et hautes. La rotation interne interagit avec la rotation globale de la molécule et produit des certains effets sur les spectres de rotation qui peuvent être observés dans la gamme micro-ondes avec haute résolution. Chaque transition de rotation présente une structure fine qui dépend de la hauteur de la barrière potentielle.

1.13.2 Fonction potentielle de la rotation interne

La rotation interne des deux parties d'une molécule l'une par rapport à l'autre peut être décrit par un angle α , appelé angle de rotation interne ou angle de torsion. Sur un intervalle de $\alpha = 0$ à $\alpha = 2\pi$ la fonction potentielle se répète N fois. Le nombre de configurations équivalentes N est évidemment dépendant de la symétrie de la molécule. L'énergie potentielle est une fonction périodique de période $2\pi/N$ représentée en série de Fourier :

$$V(\alpha) = \sum_k a_k \cos kN\alpha. \quad (1.101)$$

Elle peut être écrite de la forme :

$$V(\alpha) = \frac{V_N}{2} (1 - \cos N\alpha) + \frac{V_{2N}}{2} (1 - \cos 2N\alpha) + \dots, \quad (1.102)$$

Nous considérons ici le cas d'une molécule contenant un rotateur interne du groupe de symétrie C_{3v} comme le groupement méthyle (CH_3). La rotation interne est entravée par une barrière potentielle à trois minima et trois maxima équivalents. La fonction potentielle est présentée sur la figure 1.5. L'effet tunnel à travers la barrière de torsion se traduit par la séparation de niveaux d'énergie en sous-niveaux, non dégénéré A et doublement dégénéré E , ayant la même énergie, mais des fonctions d'onde différentes. Par conséquent dans les spectres on observe des dédoublements A et E . Chaque niveau d'énergie de torsion est marqué par le nombre quantique v . Les sous-niveaux de torsion sont indiqués par leur symétrie A ou E dans le groupe C_{3v} .

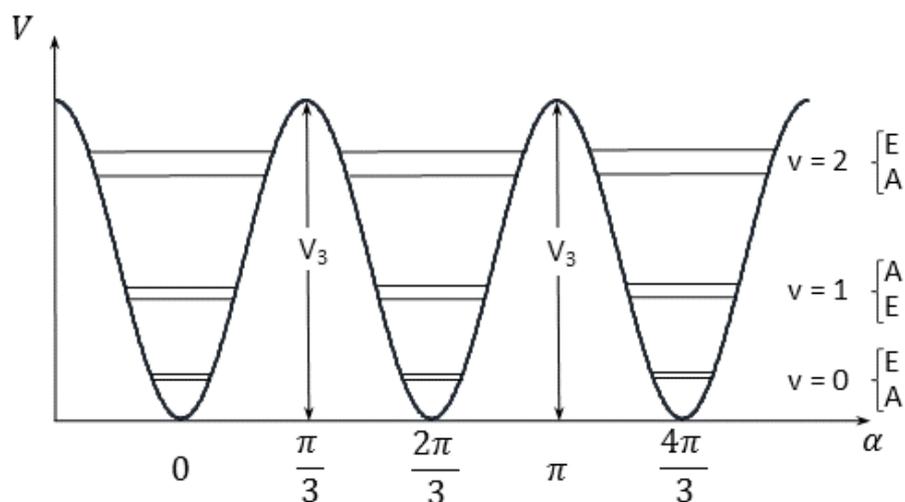


Fig. 1.5. La fonction potentielle de la rotation interne

La fonction potentielle de la rotation interne s'écrit :

$$V(\alpha) = \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2}V_6(1 - \cos 6\alpha) + \dots \quad (1.103)$$

Habituellement, seulement le premier terme est retenu. Les études précédentes montrent que le terme V_6 est beaucoup plus petit par rapport au terme V_3 , moins que 3% de V_3 [9].

Le tableau 1.4 détermine la table de caractère du groupe C_{3v} . La figure 1.6 montre la dépendance des dédoublements des niveaux A et E de la hauteur de la barrière de potentiel.

 Tableau 1.4. Table de caractère du groupe C_{3v} .

	E	$2C_3$	$3\sigma_y$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

où E est l'opération d'identité, C_3 est la rotation d'un angle de $2\pi/3$ autour de l'axe de symétrie et σ_y est la réflexion dans le plan vertical de symétrie.

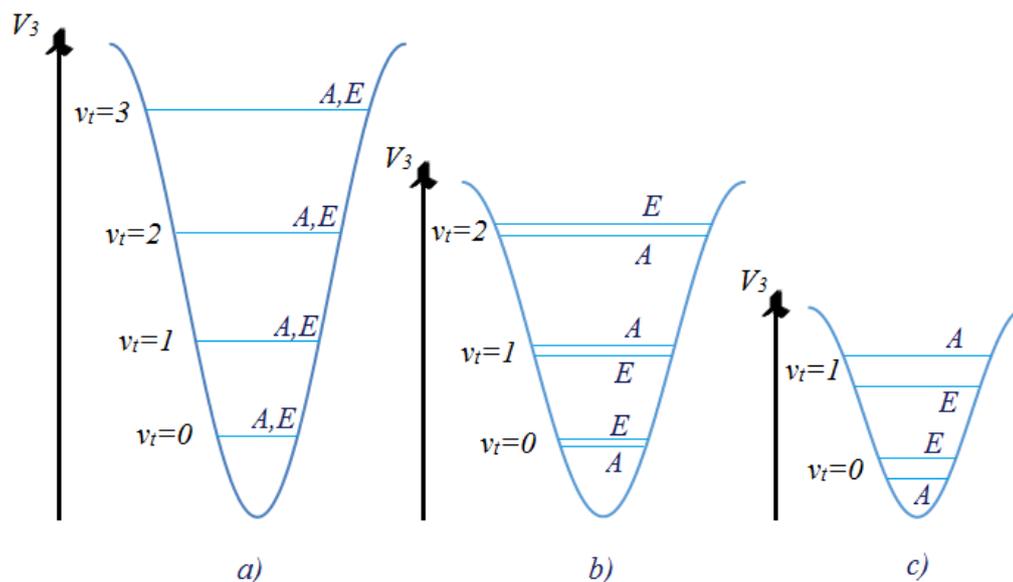


Figure 1.6. L'effet de la hauteur de barrière de potentiel sur des dédoublements A et E dues à la rotation interne a) haute, b) intermédiaire et c) faible.

1.13.3 Niveaux d'énergie de torsion

L'équation de Schrödinger de la rotation interne s'écrit [9] :

$$-F \frac{d^2 U(\alpha)}{d\alpha^2} + V(\alpha)U(\alpha) = EU(\alpha), \quad (1.104)$$

où $V(\alpha)$ est la fonction potentielle de rotation interne, E et $U(\alpha)$ sont respectivement les énergies propres et les fonctions propres de rotation interne, $F = \hbar^2/2I_r$ est la constante de rotation interne avec le moment d'inertie réduit I_r de la rotation relative de deux groupes de la molécule.

$$I_r = \frac{I_\alpha + I_\beta}{I_\alpha I_\beta}, \quad (1.105)$$

où I_α est le moment d'inertie du rotateur interne et I_β est le moment d'inertie de la molécule.

Nous considérons deux cas extrêmes avec la barrière V_3 très grande et très petite. Lorsque V_3 s'approche à zéro ($V_3 = 0$ correspond à rotation libre) l'énergie est donnée par :

$$E = Fm^2, \quad (1.106)$$

avec le nombre quantique m qui prend des valeurs :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Dans le cas où la barrière V_3 tend à l'infini, l'équation de Schrödinger a la même forme que l'équation d'onde de l'oscillateur harmonique simple et l'énergie s'écrit :

$$E = 3(V_3F)^{1/2} \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (1.107)$$

avec le nombre quantique $v = 0, 1, 2, \dots$

Les fréquences des oscillations de torsion sont :

$$\nu = \frac{3}{2\pi} \left(\frac{V_3}{2I_r} \right)^{1/2}, \quad (1.108)$$

cette relation est la base pour détermination de la barrière V_3 par la spectroscopie infrarouge ou les études des intensités des micro-ondes.

Dans le cas d'une barrière infinie chaque état de torsion ν_t est triplement dégénéré puisque le mouvement interne est une oscillation de torsion dans un des trois puits de potentiel équivalents. Si la barrière est finie l'effet tunnel de mécanique quantique conduit à la séparation des niveaux d'énergie. Ceci est un effet purement quantique, dans la mécanique classique si la barrière $V_3 > E$ il est impossible de passer d'un puits de potentiel à l'autre parce que le système ne possède pas assez d'énergie pour surmonter la barrière. Par contre dans la mécanique quantique la molécule peut passer d'une configuration à l'autre lorsque la barrière est finie.

Les solutions de l'équation (1.104) sont des fonctions propres $U(\alpha)$ qui peuvent être écrites sous la forme [9]:

$$U_{\nu\sigma}(\alpha) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_k^{(\nu)} e^{i(3k+\sigma)\alpha}, \quad (1.109)$$

où $A_k^{(\nu)}$ est le coefficient des fonctions propres pour une valeur donnée de ν , σ indique la symétrie des fonctions d'onde de torsion et peut prendre seulement trois valeurs : $\sigma = 0$ pour des niveaux non-dégénérés A , et $\sigma = \pm 1$ pour des niveaux dégénérés E .

Les fonctions de torsion peuvent être classifiées par rapport à un sous-groupe de rotation C_3 du Hamiltonien de torsion.

Tableau 1.5. Table de caractère du sous-groupe C_3

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

où $\varepsilon = \exp(i2\pi/3)$, $\varepsilon^* = \exp(-i2\pi/3)$, E est l'opération d'identité, C_3 est la rotation d'un angle de $2\pi/3$ et C_3^2 est la rotation d'un angle de $4\pi/3$ autour de l'axe de symétrie.

1.14 Hamiltoniens effectifs disponibles et méthodes pour un rotateur interne de symétrie C_{3v}

Dans les sections suivantes, nous donnons un court résumé des Hamiltoniens et des méthodes (et des codes) développés pour analyser les spectres des molécules contenant un rotateur interne. Généralement, la classification des différentes méthodes traitant des rotateurs internes basés sur des systèmes d'axes dans lesquels le Hamiltonien est configuré [14].

1.14.1 Méthode d'axes principaux (PAM)

Si des vibrations de faible amplitude sont omises, le Hamiltonien d'un rotateur rigide dans le système d'axes principaux qui est valable pour une molécule de toupie asymétrique est [14] :

$$H = F(p_\alpha - \rho_a P_a - \rho_b P_b - \rho_c P_c)^2 + V(\alpha) + AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2, \quad (1.110)$$

où p_α est le moment angulaire de rotation interne conjugué à l'angle de torsion α , P_g ($g=a, b, c$) des composantes du moment angulaire total dans le système d'axes principaux. Les constantes de rotation A, B, C , la constante de rotation interne F , et ρ_g sont des composantes du vecteur ρ liées aux moments d'inertie principaux de la molécule $I_g = I_a, I_b$ et I_c , et au moment d'inertie du rotateur interne I_α par les expressions [14] :

$$\begin{aligned} \rho_g &= \frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g}, \quad A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, \quad F = \frac{\hbar^2}{2rI_\alpha}, \\ B &= \frac{\hbar^2}{2I_b}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c}, \quad r = 1 - \sum_g \lambda_g^2 \frac{I_\alpha}{I_g}, \end{aligned} \quad (1.111)$$

où λ_g ($g = a, b, c$) sont les cosinus directeurs de l'axe de rotation interne dans le système d'axes principaux. $V(\alpha)$ est la fonction potentielle de la rotation interne.

Les termes croisés du moment angulaire de la molécule dans l'équation (1.110) $-2Fp_\alpha(\sum_{g=a,b,c} \rho_g P_g)$ sont réduits par les transformations de van Vleck [15]. La matrice du Hamiltonien transformé est alors factorisée en de plus petites matrices de rotation effectives, une pour chaque état de torsion v_t et pour chaque état de rotation interne $\sigma = 0$ (état A), et $\sigma = \pm 1$ (état E) :

$$H_{v\sigma}^{PAM} = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2 + F \sum_n W_{v\sigma}^{(n)} \sum_g (\rho_g P_g)^n, \quad (1.112)$$

Les coefficients $W_{v\sigma}^{(n)}$ résultent du traitement de van Vleck. Leurs valeurs dépendent du paramètre qu'on appelle paramètre réduit de la barrière $s = 4V_3/9F$. La méthode PAM principalement est utilisée si le paramètre s n'est pas trop petit. Quand s diminue les coefficients de perturbation $W_{v\sigma}^{(n)}$ augmentent rapidement. Par conséquent la méthode d'axes principaux est le plus souvent appropriée pour les cas de « haute barrière ». Cette approche n'est pas efficace si des dédoublements énergétiques $A - E$ sont grands par rapport aux différences d'énergie entre deux états de torsion v_t , parce que dans ce cas-là, le Hamiltonien (1.112) converge lentement. Cette situation se produit si la barrière est plutôt faible ou si l'état de torsion v_t étudié est à proximité ou au-dessus du haut de la barrière.

La méthode d'axes principaux est une méthode dite « local » car chaque mode de torsion et souvent même les sous-niveaux A et E sont ajustés séparément. Les Hamiltoniens effectifs des sous-niveaux A et E sont [14]:

$$H_{vt}^{PAM}(A) = A_{vtA}P_a^2 + B_{vtA}P_b^2 + C_{vtA}P_c^2 + \sum_{g,g'=a,b,c} E_{A,gg'}(P_g P_{g'} + P_{g'} P_g), \quad (1.113)$$

$$\text{avec } E_{A,gg'} = FW_{vt,A}^{(2)}(\rho_g \rho_{g'}).$$

$$H_{vt}^{PAM}(E) = A_{vtE}P_a^2 + B_{vtE}P_b^2 + C_{vtE}P_c^2 + \sum_{g,g'=a,b,c} E_{E,gg'}(P_g P_{g'} + P_{g'} P_g) + \sum_g D_g P_g + G_a P_a^3 + \dots, \quad (1.114)$$

$$\text{avec } E_{E,gg'} = FW_{vt,E}^{(2)}(\rho_g \rho_{g'}), \quad D_g = F\rho_g W_{vt,E}^{(1)}, \quad G_a = F\rho_a^3 W_{vt,E}^{(3)}.$$

Il est possible d'obtenir les constantes de rotation du rotateur rigide des constantes A et E [16] :

$$\beta_r = \frac{\beta_A + 2\beta_E}{3}, \quad (1.115)$$

où $\beta = A, B$ et C .

1.14.2 Méthode de l'axe Rho (RAM)

Dans la méthode PAM il y a certaines limitations. Premièrement le Hamiltonien de l'équation. (1.112) converge très lentement (en particulier si la barrière est très faible et/ou K et ρ sont grands). Deuxièmement la présence des termes croisés de Coriolis $-2Fp_\alpha\rho_gP_g$ dans le Hamiltonien rend difficile de séparer des mouvements de torsion et de rotation. Pour éliminer des termes $-2Fp_\alpha\rho_xP_x$ et $-2Fp_\alpha\rho_yP_y$ on utilise un système d'axes différent. Le nouveau opérateur hamiltonien contient alors seulement le terme $-2Fp_\alpha\rho_zP_z$. Le nouveau système d'axes qu'on appelle système de l'axe Rho (RAM) est lié au système d'axes principaux (PAM) par une rotation de sorte que le nouvel axe z soit parallèle au vecteur ρ , par la définition de l'axe ρ nous avons $\rho_x = \rho_y = 0$. Dans le cas des molécules avec un plan de symétrie (ab) le terme croisé de Coriolis $-2Fp_\alpha\rho_yP_y$ n'existe pas à cause de la symétrie planaire du squelette de la molécule. La rotation autour de l'axe y hors du plan par l'angle qu'on appelle thêta RAM θ_{RAM} à partir du système d'axe principal (PAM) élimine le terme $-2Fp_\alpha\rho_xP_x$. L'angle θ_{RAM} est définie par :

$$\theta_{RAM} = \arctan\left(\frac{\rho_x}{\rho_z}\right) = \arctan\left(\frac{I_z\lambda_x}{I_x\lambda_z}\right). \quad (1.116)$$

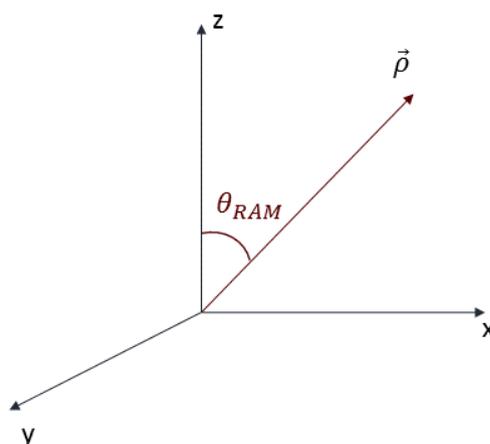


Figure 1.7. Description du système d'axes RAM de la molécule. x , y , z sont des axes du système d'axes principaux.

L'angle θ_{RAM} ne doit pas être confondu avec les angles spécifiant l'orientation de l'axe du groupement méthyle dans le système PAM.

Le Hamiltonien RAM s'écrit comme :

$$H_{RAM} = H_r + H_{cd} + H_t + H_{int}, \quad (1.117)$$

où H_r est le Hamiltonien de rotation totale de la molécule, H_{cd} est le Hamiltonien de distorsion centrifuge, H_t est le Hamiltonien de torsion du groupement méthyl et le terme H_{int} contient des termes d'ordre supérieur de torsion-rotation.

$$H_T = F(p_\alpha - \rho P_z)^2 + V(\alpha). \quad (1.118)$$

Dans la représentation I' avec $x, y, z \rightarrow b, c, a$ nous avons :

$$H_R = A_{RAM}P_a^2 + B_{RAM}P_b^2 + C_{RAM}P_c^2 + D_{ab}(P_aP_b + P_bP_a). \quad (1.119)$$

Les constantes A_{RAM} , B_{RAM} et C_{RAM} sont des constantes de rotation dans le système d'axes RAM. La constante D_{ab} apparaît lors du passage du système PAM au système RAM. La transformation entre les deux systèmes des constantes de rotation et des composantes du moment dipolaire est le suivant :

$$A_{RAM} = A_{PAM} \cos^2 \theta_{RAM} + B_{PAM} \sin^2 \theta_{RAM}, \quad (1.120)$$

$$B_{RAM} = A_{PAM} \sin^2 \theta_{RAM} + B_{PAM} \cos^2 \theta_{RAM}, \quad (1.121)$$

$$C_{RAM} = C_{PAM}, \quad (1.122)$$

$$D_{ab} = -(A_{PAM} - B_{PAM}) \cos \theta_{RAM} \sin \theta_{RAM}, \quad (1.123)$$

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_z \end{pmatrix}_{RAM} = \begin{pmatrix} \cos \theta_{RAM} & -\sin \theta_{RAM} \\ \sin \theta_{RAM} & \cos \theta_{RAM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_z \end{pmatrix}_{PAM}. \quad (1.124)$$

Dans le cas particulier des molécules avec un plan de symétrie (ab) [14] :

$$\tan 2\theta_{RAM} = \frac{2D_{ab}}{A_{RAM} - B_{RAM}}. \quad (1.125)$$

Les termes d'interaction rotation-torsion du terme H_{int} peuvent être obtenues en multipliant des composants du moment angulaire de rotation P_g par des opérateurs de torsion.

1.14.3 Méthode des axes internes (IAM)

Selon Lin et Swalen [17] ont été proposé d'appliquer deux rotations successives au système d'axes, d'abord passer de PAM à RAM, et puis au système IAM. Le but de la deuxième rotation est d'éliminer le terme $-2Fp_\alpha\rho_zP_z$ qui est présent dans le Hamiltonien RAM (1.118). Le Hamiltonien IAM s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H_{IAM} = & Fp_{\alpha}^2 + V(\alpha) \\
 & + A[\cos \theta_{RAM} P_z - \sin \theta_{RAM} (\cos \rho\alpha P_x - \sin \rho\alpha P_y)]^2 \\
 & + B[\sin \theta_{RAM} P_z + \cos \theta_{RAM} (\cos \rho\alpha P_x - \sin \rho\alpha P_y)]^2 \\
 & + C(\sin \rho\alpha P_x + \sin \rho\alpha P_y)^2.
 \end{aligned} \tag{1.126}$$

1.15 L'ajustement et l'attribution des spectres

Les buts de l'analyse spectrale sont décrire des spectres expérimentaux et obtenir des paramètres moléculaires. Afin d'extraire les informations utiles on utilise un ensemble d'outils mathématiques. Il existe des programmes qui ont été développés et décrits dans la littérature pour résoudre l'équation de Schrödinger par la diagonalisation de la matrice hamiltonienne. Ces programmes sont basés sur la méthode de moindres carrés non linéaire pour ajuster un ensemble de mesures spectrales.

1.15.1 Méthode de moindres carrés

La méthode des moindres carrés est une méthode pour résoudre des systèmes d'équations dans le cas où le nombre d'équations est supérieur au nombre d'inconnues. Nous utilisons ce type d'équation dans le traitement des résultats des mesures spectrales.

On considère un système de N équation et n inconnues. On désire ajuster un ensemble de N points mesurés $M(x_i, y_i)$ par un modèle mathématique de type $y = f(a_1, a_2, \dots, a_n)$. La relation générale entre des grandeurs mesurées et des paramètres du modèle s'écrit sous la forme :

$$y_i = f(a_1, a_2, \dots, a_n) + e_i. \tag{1.127}$$

Nous cherchons à déterminer les paramètres a_j qui reproduisent au mieux la mesure et pour lesquels les résidus $e_i = y_i - f(a_1, a_2, \dots, a_n)$ sont les plus faibles possibles. On cherche alors à minimiser la somme des carrés des résidus :

$$S(a_1, a_2, \dots, a_n) = \sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - f(a_1, a_2, \dots, a_n))^2. \tag{1.128}$$

On sait que dans le minimum d'une fonction la dérivée est nulle. Ainsi on peut écrire pour la fonction $S(a_1, a_2, \dots, a_n)$:

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = \frac{\partial S}{\partial a_2} = \dots = \frac{\partial S}{\partial a_n} = 0. \tag{1.129}$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_j} = 2 \sum_{i=1}^N [y_i - f(a_1, a_2, \dots, a_n)] \frac{\partial f}{\partial a_j} = 0, \quad (1.130)$$

Comme la fonction $f(a_1, a_2, \dots, a_n)$ est linéaire on peut la réécrire comme :

$$f(a_1, a_2, \dots, a_n) = a_1 \frac{\partial f}{\partial a_1} + a_2 \frac{\partial f}{\partial a_2} + \dots + a_n \frac{\partial f}{\partial a_n}. \quad (1.131)$$

Dans (1.130) on remplace $f(a_1, a_2, \dots, a_n)$ par la partie droite de (1.131). On obtient ainsi n équations de type :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \left[y_i - a_1 \frac{\partial f}{\partial a_1} - a_2 \frac{\partial f}{\partial a_2} - \dots - a_n \frac{\partial f}{\partial a_n} \right] \frac{\partial f}{\partial a_1} &= 0 \\ \sum_{i=1}^N \left[y_i - a_1 \frac{\partial f}{\partial a_1} - a_2 \frac{\partial f}{\partial a_2} - \dots - a_n \frac{\partial f}{\partial a_n} \right] \frac{\partial f}{\partial a_2} &= 0, \\ \dots \\ \sum_{i=1}^N \left[y_i - a_1 \frac{\partial f}{\partial a_1} - a_2 \frac{\partial f}{\partial a_2} - \dots - a_n \frac{\partial f}{\partial a_n} \right] \frac{\partial f}{\partial a_n} &= 0 \end{aligned} \quad (1.132)$$

On réécrit le système (1.132) de façon :

$$\begin{aligned} a_1 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial a_1} \right)^2 + a_2 \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial a_1} \frac{\partial f}{\partial a_2} + \dots + a_n \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial a_1} \frac{\partial f}{\partial a_n} &= \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial f}{\partial a_1} \\ a_1 \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial a_2} \frac{\partial f}{\partial a_1} + a_2 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial a_2} \right)^2 + \dots + a_n \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial a_2} \frac{\partial f}{\partial a_n} &= \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial f}{\partial a_2}, \\ \dots \\ a_1 \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial a_n} \frac{\partial f}{\partial a_1} + a_2 \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial a_n} \frac{\partial f}{\partial a_2} + \dots + a_n \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial a_n} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial f}{\partial a_n} \end{aligned} \quad (1.133)$$

Dans la méthode linéaire on trouve n paramètres optimaux en résolution d'un système de n équations.

1.15.2 Méthode moindres carrés non-linéaire

Le modèle utilisé pour ajuster les mesures est dans la plupart des cas non linéaires. Nous considérons le système de N équations non-linéaires :

$$f_k(x_1, x_2 \dots x_M) = l_k, \quad (1.134)$$

où $k = 1, 2 \dots N$ et $N > M$.

Nous développons la fonction $f_k(x_1, x_2 \dots x_M)$ en série de Taylor autour de certains paramètres initiaux de $x_1, x_2 \dots x_M$:

$$f_k(x_1, x_2 \dots x_M) = f_k(x_{01}, x_{02} \dots x_{0M}) + \sum_{i=1}^M \frac{\partial f_k(x_{0i})}{\partial x_i} \Delta x_i + \dots \quad (1.135)$$

Nous gardons seulement des termes linéaires. On écrit le système d'équations :

$$\delta_k = f_k(x_{01}, x_{02} \dots x_{0M}) - l_k + \sum_{i=1}^M \frac{\partial f_k(x_{0i})}{\partial x_i} \Delta x_i \quad (1.136)$$

Comme dans la méthode linéaire on cherche à minimiser la somme des carrés :

$$S(\Delta x_1, \Delta x_2 \dots \Delta x_M) = \sum_{k=1}^N \delta_k^2 = \sum_{k=1}^N \left[f_k(x_{01}, x_{02} \dots x_{0M}) - l_k + \sum_{i=1}^M \frac{\partial f_k(x_{0i})}{\partial x_i} \Delta x_i \right]^2 \quad (1.137)$$

Les dérivées partielles sont nulles :

$$\frac{\partial S(\Delta x_1, \Delta x_2 \dots \Delta x_M)}{\partial \Delta x_1} = \frac{\partial S(\Delta x_1, \Delta x_2 \dots \Delta x_M)}{\partial \Delta x_2} = \dots = \frac{\partial S(\Delta x_1, \Delta x_2 \dots \Delta x_M)}{\partial \Delta x_M} = 0$$

On obtient le système de M équations à M inconnues $\Delta x_1, \Delta x_2 \dots \Delta x_M$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\Delta x_1, \Delta x_2 \dots \Delta x_M)}{\partial \Delta x_r} &= \frac{\partial}{\partial \Delta x_r} \sum_{k=1}^N \left[f_k(x_{01}, x_{02} \dots x_{0M}) - l_k + \sum_{i=1}^M \frac{\partial f_k(x_{0i})}{\partial x_i} \Delta x_i \right]^2 = \\ &= \sum_{k=1}^N 2 \left[f_k(x_{01}, x_{02} \dots x_{0M}) - l_k + \sum_{i=1}^M \frac{\partial f_k(x_{0i})}{\partial x_i} \Delta x_i \right] \frac{\partial f_k(x_{0r})}{\partial x_r} = \\ &= 2 \sum_{k=1}^N \frac{\partial f_k(x_{0r})}{\partial x_r} \left[f_k(x_{01}, x_{02} \dots x_{0M}) - l_k + \sum_{i=1}^M \frac{\partial f_k(x_{0i})}{\partial x_i} \Delta x_i \right] = 0 \end{aligned} \quad (1.138)$$

On réécrit le système dans la forme :

$$\sum_{k=1}^N \frac{\partial f_k(x_{0r})}{\partial x_r} \left[f_k(x_{01}, x_{02} \dots x_{0M}) - l_k + \sum_{i=1}^M \frac{\partial f_k(x_{0i})}{\partial x_i} \Delta x_i \right] = 0 \quad (1.139)$$

Après quelques modifications on obtient :

$$\sum_{i=1}^M \Delta x_i \sum_{k=1}^N \frac{\partial f_k(x_{0i})}{\partial x_i} \frac{\partial f_k(x_{0r})}{\partial x_r} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial f_k(x_{0r})}{\partial x_r} [l_k - f_k(x_{01}, x_{02} \dots x_{0M})]. \quad (1.140)$$

Des inconnues $\Delta x_1, \Delta x_2 \dots \Delta x_M$ sont des corrections des paramètres initiaux $x_{01}, x_{02} \dots x_{0M}$. Mais la sommation simple des corrections avec des paramètres initiaux ne donne pas des paramètres $x_1, x_2 \dots x_M$ qu'on cherche à déterminer. Par la résolution de ce système d'équations on ne peut obtenir l'approximation suivante pour les valeurs recherchées. En effet, la somme $x_{1i} = x_{0i} + \Delta x_i$ représente une nouvelle valeur plus précise du paramètre. Ensuite on remplace des valeurs x_{0i} par des valeurs x_{1i} et on résout le système d'équations autour des nouveaux paramètres initiaux x_{1i} . Finalement après une série d'itérations on obtient les valeurs des paramètres $x_1, x_2 \dots x_M$.

1.15.3 Critères de l'ajustement

Dans le cas où on désire à ajuster un ensemble de mesures avec des incertitudes différentes, on cherche à minimiser la somme :

$$S(a_1, a_2 \dots a_n) = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - f(a_1, a_2, \dots, a_n))^2}{\Delta y_i^2} = \sum_{i=1}^N (y_i - f(a_1, a_2, \dots, a_n))^2 w_i, \quad (1.141)$$

où Δy_i est l'écart type sur la mesure y_i et $w_i = 1/\Delta y_i^2$ est le poids correspondant.

Pour N mesures et n paramètres à ajuster on introduit un paramètre réduit :

$$\chi_r^2 = \frac{S(a_1, a_2, \dots, a_n)}{N-n}. \quad (1.142)$$

On définit ensuite un critère de qualité de l'ajustement qui sera d'autant meilleur au sens statistique qu'il sera légèrement inférieur 1 (résidus équivalent aux incertitudes des mesures).

Lorsque le χ_r^2 est > 1 , l'inversion n'est pas satisfaisante.

Lorsque le χ_r^2 est $< 0,5$, les valeurs des erreurs sur les mesures sont apparemment surestimées.

Encore un critère important de l'ajustement et de la précision des données est la déviation standard σ , qui est la racine carrée de la variance σ^2 , définie par la somme des carrés des résidus pour chaque transition divisée par le nombre de degrés de liberté ($N - n$) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \Delta e_i^2}{N-n}}. \quad (1.143)$$

L'écart-type sur $i^{\text{ème}}$ paramètre déterminé :

$$\sigma_i = \sigma \sqrt{A_{ii}^{-1}}, \quad (1.144)$$

où σ est la déviation standard de l'ajustement et A^{-1} est l'inverse de la matrice des équations normales. Le paramètre est déterminé statistiquement si le paramètre est supérieur à l'écart type à un ordre de grandeur minimum. L'incertitude des paramètres est liée avec l'incertitude de de fréquence calculée. La déviation standard de la fréquence calculée σ_v [9]:

$$\sigma_v = \sum_{i,j}^n \sigma_i \sigma_j \rho_{ij} C_i C_j, \quad (1.145)$$

où σ_i est la déviation standard de $i^{\text{ème}}$ paramètre, C_i est le coefficient correspondant dans l'expression de fréquence et ρ_{ij} est le coefficient de corrélation. σ_v est utile pour la détection des

fausses transitions ou comme indicateur pour la sélection des transitions à mesurer. Si la valeur de σ_v est environ trois fois supérieur à l'incertitude de la fréquence expérimentale, il s'agit d'un problème dans le modèle ou certains mesures.

Les coefficients de corrélation ρ_{ij} fournissent des informations sur la dépendance linéaire entre des paramètres et des incertitudes associées. Les éléments diagonaux de la matrice de corrélation sont 1. La valeur de $\rho_{ij} = 1$ indique une forte corrélation ou dépendance entre deux paramètres, tandis que $\rho_{ij} = 0$ indique l'absence de corrélation. Dans certains cas un des paramètres corrélés peut être éliminé si cela n'augmente pas la déviation standard de l'ajustement.

Dans l'évaluation des constantes de distorsion centrifuge du spectre de rotation plus on ajoute dans l'ensemble des données des transitions de grands valeurs des nombres quantiques J et K plus on a besoin des paramètres d'ordre supérieur. Pour déterminer des constantes de distorsion précisément il est nécessaire d'avoir un nombre suffisant des transitions associées aux constantes. De plus, il est important de sélectionner des transitions de plus grand nombre possible de sous-branches différentes (sous-branches sont définies par $\Delta J, \Delta K_a, \Delta K_c$).

Il est extrêmement utile de vérifier que le système d'équations normales n'est pas mal conditionné. Le conditionnement d'une fonction mesure comment la solution d'un problème numérique dépend des données d'entrée. Il est utilisé pour mesurer le degré de sensibilité de la fonction aux changements ou erreurs dans les données d'entrée. Le système est bien conditionné s'il possède le conditionnement bas, et le système est mal conditionné ayant le conditionnement élevé. Premièrement, les colonnes de la matrice jacobienne A sont normalisées à un. Les valeurs singulières μ_i de la matrice normalisée A (les racines carrées des valeurs propres de la matrice $A^T A$, où A^T est la matrice transposée) sont calculées et le conditionnement est défini comme le rapport des valeurs maximale et minimale [18]:

$$k = \frac{\mu_{max}}{\mu_{min}}. \quad (1.146)$$

En général une valeur k de quelques centaines est acceptable dans l'analyse de distorsion centrifuge.

En général, le choix final des paramètres dans l'ajustement (le modèle choisi) possède des caractéristiques suivantes :

1. L'ajustement des données est à la précision expérimentale.
2. Prédiction des raies éloignées basées sur l'ajustement sont avec une bonne précision.
3. Les paramètres du modèle sont statistiquement déterminés.
4. La vitesse de convergence est rapide.

L'attribution d'un spectre consiste à chercher quelle transition de la molécule étudiée est responsable pour chaque raie observée. Les fréquences expérimentales sont définies par un ensemble des nombres quantiques relatifs à la transition entre deux niveaux d'énergie. Le processus d'attribution est basé sur la considération des intensités relatives des transitions et sur la structuration des spectres en séries du nombre quantique K_a . Nous commençons par des transitions avec le nombre quantique K_a égal 0/1 des branches les plus intenses R , Q ou P selon la molécule étudiée. Pour visualiser les spectres et l'attribution nous avons utilisé le logiciel « Spectrum Explorer » développé par Dr. R.A. Motiyenko.

Dans la section suivante, nous donnons un court résumé des programmes utilisés pour analyser les spectres des molécules que nous avons étudiées.

1.15.4 ASFIT

Le programme ASFIT [19] a été développé par Z. Kisiel pour traiter les spectres des rotateurs semi-rigide en utilisant le Hamiltonien réduit de Watson jusqu'à termes d'ordre de dix. Il permet de traiter des molécules de toupie asymétrique allongée et aplatie en utilisant le Hamiltonien en réduction A ou S défini dans les représentations I' ou III' du système d'axes principaux de la molécule. Nous avons utilisé ce programme pour déterminer les paramètres du formaldéhyde en formes mono deutéré (HDCO) et doublement deutérés (D_2CO) et de ses isotopologues ^{13}C , ^{18}O , ^{17}O .

1.15.5 ASROT

Le programme ASROT [19] permet de calculer des fréquences et des énergies d'une molécule de toupie asymétrique en utilisant le Hamiltonien réduit de Watson en réduction A ou S défini dans les représentations I' ou III' . Principales caractéristiques :

- Nombre maximal de raies $N_{max} = 91204$ et $J_{max} = 300$ dans le fichier de sortie
- L'intensité, la force de raie, l'énergie du niveau inférieur et le type de la transition sont calculés pour chaque transition
- ASROT peut utiliser des fichiers des constantes produites par ASFIT
- Chaque transition est notée par trois nombres quantiques J, K_a, K_c des niveaux supérieur et inférieur.

Nous avons utilisé ce programme pour calculer des intensités des raies du formaldéhyde.

1.15.6 SPFIT et SPCAT

Les programmes SPFIT et SPCAT ont été développés par H. Pickett [19,20]. L'utilisation du programme SPFIT est très variée. Il permet d'analyser des molécules linéaires, des toupies

symétrique et asymétrique, et aussi des molécules qui possèdent des mouvements de grande amplitude ou des interactions de rotation-vibrations.

Les fichiers d'entrée :

*.par – contient des indicateurs de contrôle et des déclarations avec des valeurs des constantes

*.lin – la liste des transitions.

Les fichiers de sortie :

*.bak – contient la copie du fichier *.par

*.par – le fichier *.par modifié avec les constantes résultants du fit

*.var – est comme le fichier *.par mais avec des erreurs et décomposition de Cholesky de la matrice de corrélation pour l'utilisation dans SPCAT

*.fit – le fichier de sortie

*.bin – le fichier de sortie binaire contenant des paramètres et des écarts pour l'utilisation par le programme de prédiction.

Le programme SPCAT permet de générer les prédictions des fréquences et les forces des raies.

Les fichiers d'entrée :

*.var – contient des constantes et des erreurs avec la matrice de corrélation de SPFIT

*.int – spécifie des limites de calculs et contient des valeurs des composantes de moment dipolaire.

Les fichiers de sortie :

*.out – le fichier de sortie principale qui contient la liste des énergies et des fréquences des transitions

*.cat – le fichier de catalogue, contient seulement des transitions calculées triées en fréquence

*.str – le fichier de sortie contenant la liste des moments dipolaires des transitions

*.egy – le fichier de sortie des niveaux d'énergie, des dérivés et des vecteurs propres.

Nous avons utilisé ces programmes pour analyser des trois conformères de nitrite d'éthyle et calculer les prévisions des fréquences.

Les paramètres dans le fichier d'entrée sont encodés par un ensemble d'entiers. Pour des paramètres de rotation-torsion nous utilisons cinq entiers dans l'ordre :

TYP	KSQ	NSQ	V2	V1
-----	-----	-----	----	----

V1, V2 – sont les identificateurs vibrationnels. Comme les molécules étudiées sont dans un état de vibration fondamental ainsi $V1=V2=0$.

NSQ – est le degré de $J(J + 1)$

KSQ – est le degré de K^2

TYP – type de projection

0 – le scalaire

1 – P_x^2

2 – P_y^2

3 – P_z^2

$3+n - P_x^{2n} + P_y^{2n}, n = 1, \dots, 9$

Dans le tableau 1.6 nous fournissons la liste des paramètres encodés pour une toupie asymétrique en réduction A et S utilisés dans le programme SPFIT.

Tableau 1.6. Liste des paramètres encodés en réduction A et S.

Watson-A	Watson-S
10000 A	10000 A
20000 B	20000 B
30000 C	30000 C
200 -DeltaJ	200 -DJ
1100 -DeltaJK	1100 -DJK
2000 -DeltaK	2000 -DK
40100 -deltaJ	40100 d1
41000 -deltaK	50000 d2
300 PhiJ	300 HJ
1200 PhiJK	1200 HJK
2100 PhiKJ	2100 HKJ
3000 PhiK	3000 HK
40200 phiJ	40200 h1
41100 phiJK	50100 h2
42000 phiK	60000 h3
400 LJ	400 LJ
1300 LJJK	1300 LJJK
2200 LJK	2200 LJK
3100 LKKJ	3100 LKKJ
4000 LK	4000 LK
40300 lJ	40300 l1
41200 lJK	50200 l2
42100 lKJ	60100 l3
43000 lK	70000 l4
500 PJ	500 PJ
1400 PJJK	1400 PJJK
2300 PJK	2300 PJK
3200 PKJ	3200 PKJ
4100 PKKJ	4100 PKKJ
5000 PK	5000 PK
40400 pJ	40400 p1
41300 pJJK	50300 p2
42200 pJK	60200 p3
43100 pKKJ	70100 p4
44000 pK	80000 p5

1.15.7 XIAM

Le programme XIAM [21] peut prédire et ajuster des spectres de rotation d'une molécule de toupie asymétrique contenant maximum trois rotateurs internes symétriques et un noyau qui conduit à un faible couplage quadrupolaire nucléaire dans le spectre. Le programme permet aussi d'analyser les spectres des états excités du mouvement de la rotation interne.

Le Hamiltonien contient des termes de distorsion centrifuge de Watson en réduction A et S et en réduction de van Eijck-Typke jusqu'à l'ordre sextique et certains termes d'interaction rotation-torsion jusqu'à l'ordre quadratique. Le couplage quadrupolaire nucléaire est introduit par des

éléments de la matrice donnée en [22] mais néglige des éléments non diagonaux en nombre quantique J . La matrice hamiltonienne est établie dans le système d'axes principaux de la molécule. L'opérateur de rotation interne H_i de chaque rotateur est configuré dans son propre système d'axes internes (rho-système: RAS) et les valeurs propres résultant de la diagonalisation de H_i sont transformées dans le système d'axes principaux.

XIAM permet d'ajuster des transitions de type A et E de la rotation interne simultanément, mais dans les cas de faibles barrières ou des nombres quantiques J et K_a très hauts, des transitions de type E ne sont pas correctement prédites. Nous avons utilisé ce programme dans l'étape préliminaire de l'investigation de la méthacroléine pour ajuster des données existantes et produire des prévisions initiales.

1.15.8 RAM36

Le programme RAM36 développé par V.V. Ilyushin est dédié pour ajuster des niveaux énergétiques de rotation-torsion des molécules de symétrie C_{2v} ou C_s contenant un ou deux rotateurs interne de symétrie C_{3v} . L'expression générale du Hamiltonien utilisé dans ce programme s'écrit [23]:

$$H = (1/2) \sum_{knprt} B_{knprt} [P^{2k} P_z^n P_x^p P_y^q p_\alpha^r \cos(3s\alpha) + \cos(3s\alpha) p_\alpha^r P_y^q P_x^p P_z^n P^{2k}] \\ + (1/2) \sum_{knprt} B_{knprt} [P^{2k} P_z^n P_x^p P_y^q p_\alpha^r \cos(3t\alpha) + \cos(3t\alpha) p_\alpha^r P_y^q P_x^p P_z^n P^{2k}], \quad (1.147)$$

où B_{knprt} sont des paramètres d'ajustement, p_α est le moment angulaire conjugué à l'angle de rotation interne α ; P_x, P_y et P_z sont des composantes du moment angulaire total P . Il permet d'inclure presque tous les termes du Hamiltonien de rotation-torsion permis par la symétrie dans l'ajustement jusqu'à l'ordre de 12.

Le programme peut traiter des données en MHz et en cm^{-1} . Il y a un traitement spécial pour des transitions mélangées, c'est-à-dire des plusieurs transitions dans le fichier d'entrée ont la même fréquence. Il existe une option supplémentaire de mettre une limitation pour le résidu entre observations-calculs dans le fit, qui exclue de l'ajustement toutes les transitions ayant ratio de (obs.-cal.)/incertitude plus important que la limitation choisie. RAM36 a une option de prédiction qui calcule le spectre dans la gamme de fréquence et des nombres quantiques J sélectionnés. Le programme calcule toutes les fréquences des transitions et des intensités possibles et permises par la symétrie et montre les transitions avec l'intensité supérieure de celle de coupure.

Dans les tableaux 1.7 et 1.8 nous fournissons la liste des composantes du moment dipolaire et des paramètres encodés qui sont utilisés dans l'ajustement. Les paramètres doivent être donnés en cm^{-1} . Chaque ligne contient le nom du paramètre, un ensemble de sept entiers qui définissent l'opérateur de la mécanique quantique correspondant et la valeur du paramètre, l'étape de diagonalisation et un marquer pour fixer au libérer le paramètre. Dans la première étape de diagonalisation seulement les termes qui ne contiennent pas de P_x, P_y sont permis (les termes diagonaux en nombre quantique K). Les termes non diagonaux en K doivent être mis dans la deuxième étape. Chaque transition est définie par quatre nombres quantiques J, K_a, K_c et m . Le nombre quantique m indique les états de torsion A et E . Pour l'état fondamental et les états excités de torsion :

Espèce A : $v_t = 0 \rightarrow m = 0$; $v_t = 1 \rightarrow m = -3$; $v_t = 2 \rightarrow m = 3$

Espèce E : $v_t = 0 \rightarrow m = 1$; $v_t = 1 \rightarrow m = -2$; $v_t = 2 \rightarrow m = 4$

L'ensemble de sept entiers sont des exposants des opérateurs de l'équation (1.147) :

k – correspond à l'exposant du paramètre P^2 ,

n – correspond à l'exposant du paramètre P_z ,

p, q – sont les exposants de P_x et P_y ,

r – est l'exposant de p_α ,

s – définit l'argument de $\cos(3s\alpha)$,

t – définit l'argument de $\sin(3t\alpha)$.

Tableau 1.7. Composantes du moment dipolaire encodées pour les représentations I' et II' .

Nom	k	n	p	q	r	s	t
muz (I^x)	0	0	1	0	0	0	0
mux (I^x)	0	1	0	0	0	0	0
muy (I^x)	0	0	0	1	0	0	0
muz (II^1)	0	1	0	0	0	0	0
mux (II^1)	0	0	1	0	0	0	0
muy (II^1)	0	0	0	1	0	0	0

Tableau 1.8. Paramètres pour le fichier d'entrée de RAM36

Nom	Opérateur	k	n	p	q	r	s	t
F	p_a^2	0	0	0	0	2	0	0
RHO	$p_a P_a$	0	1	0	0	1	0	0
0.5V3	$(1/2)(1 - \cos(3\alpha))$	0	0	0	0	0	0	0
0.5V3		0	0	0	0	0	1	0
A (II ¹)	P_a	0	0	2	0	0	0	0
B (II ¹)	P_b	0	2	0	0	0	0	0
C (II ¹)	P_c	0	0	0	2	0	0	0
A (I ^r)	P_a	0	2	0	0	0	0	0
B (I ^r)	P_b	0	0	2	0	0	0	0
C (I ^r)	P_c	0	0	0	2	0	0	0
2DAB	$\{P_a, P_b\}$	0	1	1	0	0	0	0
-DJ	$-P^4$	2	0	0	0	0	0	0
-DJK	$-P^2 P_a^2$	1	2	0	0	0	0	0
-DK	$-P_a^4$	0	4	0	0	0	0	0
-2*dj	$-2P^2(P_b^2 - P_c^2)$	1	0	2	0	0	0	0
-2*dj		1	0	0	2	0	0	0
-2*dk	$-\{P_a^2, (P_b^2 - P_c^2)\}$	0	2	2	0	0	0	0
-2*dk		0	2	0	2	0	0	0
PhiJ	P^6	3	0	0	0	0	0	0
PHIJK	$P^4 P_a^2$	2	2	0	0	0	0	0
PHIKJ	$P^2 P_a^4$	1	4	0	0	0	0	0
PhiK	P_a^6	0	0	0	0	6	0	0
2phiJ	$2P^4(P_b^2 - P_c^2)$	2	0	2	0	0	0	0
2phiJ		2	0	0	2	0	0	0
2phiJK	$P^2\{P_a^2, (P_b^2 - P_c^2)\}$	1	2	2	0	0	0	0
2phiJK		1	2	0	2	0	0	0
2phiK	$\{P_a^4, (P_b^2 - P_c^2)\}$	0	4	2	0	0	0	0
2phiK		0	4	0	2	0	0	0
V6	$(1/2)(1 - \cos(6\alpha))$	0	0	0	0	0	0	0
V6		0	0	0	0	0	2	0
Fm	p_a^4	0	0	0	0	4	0	0
RHOm	$p_a^3 P_a$	0	1	0	0	3	0	0
V3J	$P^2(1 - \cos(3\alpha))$	1	0	0	0	0	0	0
V3J		1	0	0	0	0	1	0
V3K	$p_a^2(1 - \cos(3\alpha))$	0	2	0	0	0	0	0
V3K		0	2	0	0	0	1	0
V3bc	$(P_b^2 - P_c^2)(1 - \cos(3\alpha))$	0	0	2	0	0	0	0
V3bc		0	0	2	0	0	1	0
V3bc		0	0	0	2	0	0	0
V3bc		0	0	0	2	0	1	0
V3ab	$(1/2)\{P_a, P_b\}$ $(1 - \cos(3\alpha))$	0	1	1	0	0	0	0
V3ab		0	1	1	0	0	1	0
FJ	$p_a^2 P^2$	1	0	0	0	2	0	0

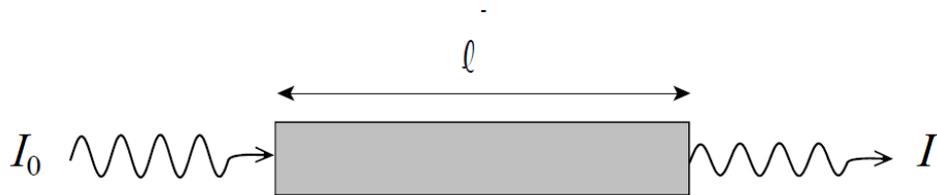
FK	$p_a^2 P_a^2$	0	2	0	0	2	0	0
Fbc	$p_a^2 (P_b^2 - P_c^2)$	0	0	2	0	2	0	0
Fbc		0	0	0	2	2	0	0
Fb2c2	$p_a^2 (P_c^4 + P_b^4)$	0	0	0	4	2	0	0
Fb2c2		0	0	4	0	2	0	0
D3ac	$(1/2)\{P_a, P_c\} \sin(3\alpha)$	0	1	0	1	0	0	1
D3bc	$(1/2)\{P_b, P_c\} \sin(3\alpha)$	0	0	1	1	0	0	1
RHOJ	$p_a P_a P^2$	1	1	0	0	1	0	0
RHOK	$p_a P_a^3$	0	3	0	0	1	0	0
RHObc	$(1/2)\{P_a, (P_b^2 - P_c^2)\} p_a$	0	1	2	0	1	0	0
RHObc		0	1	0	2	1	0	0
RHOmbc	$(1/2)\{P_a, (P_b^2 - P_c^2)\} p_a^3$	0	1	2	0	3	0	0
RHOmbc		0	1	0	2	3	0	0
V6J	$P^2 (1 - \cos(6\alpha))$	1	0	0	0	0	0	0
V6J		1	0	0	0	0	2	0
V6K	$P_a^2 (1 - \cos(6\alpha))$	0	2	0	0	0	0	0
V6K		0	2	0	0	0	2	0
V6ab	$(1/2)\{P_a, P_b\}$	0	1	1	0	0	0	0

Cette approche a déjà été appliquée avec succès pour différentes molécules contenant un rotateur interne aussi bien pour des hautes barrières que pour des faibles barrières [24,25]. L'avantage de ce programme est la capacité d'ajuster simultanément des transitions de type A et E appartenant à plusieurs états de torsion, produisant ainsi un ensemble unique des constantes de rotation. Nous avons utilisé ce programme pour l'ajustement des spectres de la méthacroléine et du méthyl vinyle cétone.

Chapitre 2 Spectroscopie Téraherzt

2.1 Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption est une des techniques spectroscopiques qui mesurent l'absorption du rayonnement, en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde. Cette méthode est basée sur la propriété des molécules d'absorber un photon et passer ainsi à un état d'énergie supérieur. L'intensité de l'absorption varie en fonction de la fréquence, et cette variation représente le spectre d'absorption. La loi de Beer-Lambert est une relation empirique reliant l'absorption du rayonnement aux propriétés des milieux qu'elle traverse:



$$I(\nu, l) = I_0 e^{-\alpha(\nu)l}, \quad (2.1)$$

où

- I_0 est l'intensité incidente de la radiation, et I est l'intensité transmise,
- $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption,
- l est le chemin parcouru dans la cellule.

D'après la figure illustrant la loi de Beer-Lambert on peut imaginer la structure simplifiée d'un spectromètre d'absorption composé d'une source de rayonnement, d'une cellule d'absorption et d'un détecteur de rayonnement.



Fig. 2.1 Le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption.

Pour l'analyse spectroscopique, lorsque les fréquences des substances analysées sont bien connues, les sources de rayonnement à bande étroite sont suffisantes. Mais pour la classe des

problèmes d'analyse spectrale des molécules plus large pour lesquelles l'information est limitée ou absente, il est nécessaire d'avoir des sources de rayonnement large bande.

En ce qui concerne la spectroscopie moléculaire de rotation, les calculs des spectres synthétiques en fonction de la taille de molécule dans l'article [26] représentés sur la figure 2.2 nous donnent une vue d'ensemble sur le domaine de fréquences/longueurs d'onde des spectres de rotation. Pour les molécules étudiées dans le cadre de la thèse ce domaine s'étend des microondes (centimétrique) jusqu'au térahertz (submillimétrique).

Spectres comme une fonction de la taille moléculaire

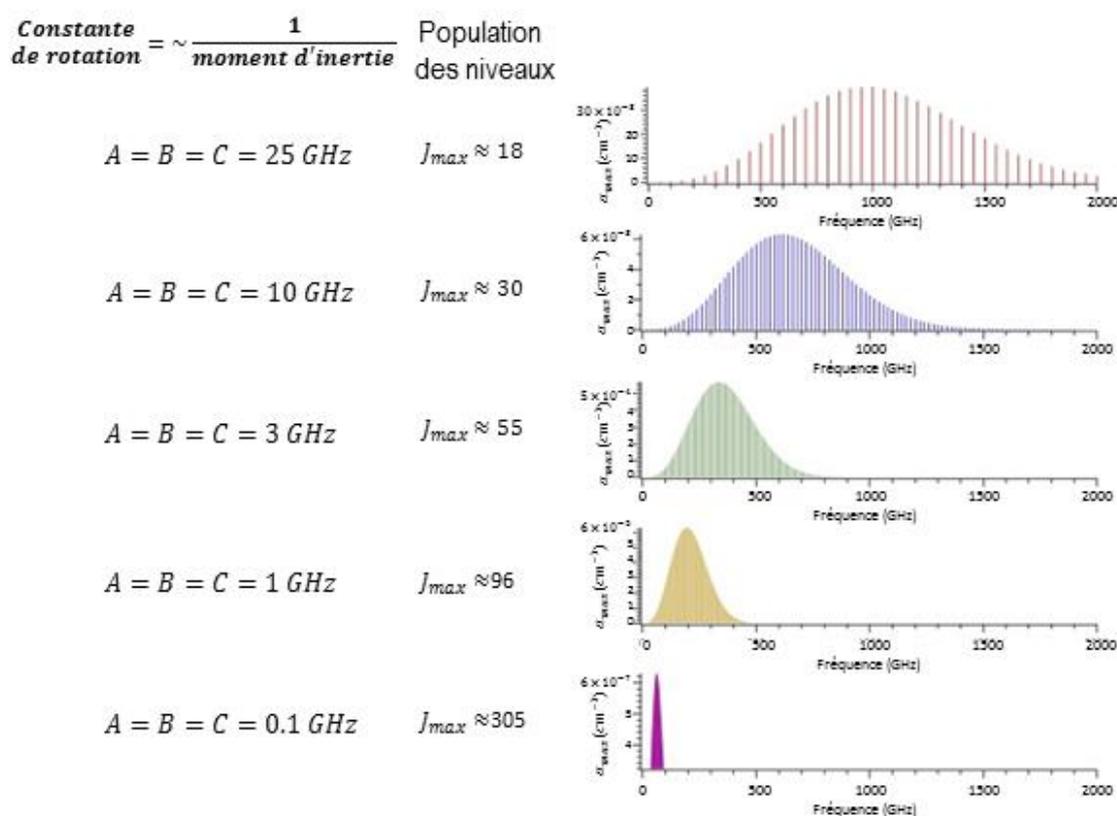


Fig. 2.2 Distributions spectrales en fonction de la taille moléculaire pour (de haut en bas) des molécules avec des constantes rotationnelles 25 GHz, 10 GHz, 3 GHz, et 1 GHz, respectivement [26].

2.2 Le rayonnement térahertz

Dans la littérature spectroscopique le terme « térahertz » est souvent le synonyme du terme « la spectroscopie infrarouge lointain » et celui utilisé par la communauté astrophysique moléculaire « la spectroscopie submillimétrique ». Cependant, quelle que soit la terminologie utilisée, il s'agit

de la même fenêtre dans le spectre électromagnétique qui couvre la gamme de 0.3 à 3 THz, ou pour ceux qui préfèrent nombres d'onde, de 10 à 100 cm^{-1} ou longueurs d'onde, de 1 à 0.1 mm.

Cette gamme téraherzt se trouve entre les fréquences micro-ondes et le rayonnement optique. Les dernières années, le domaine téraherzt a eu un intérêt croissant dans la communauté scientifique en raison d'un grand nombre d'applications comme dans la communication, biologie, imagerie de sécurité et dans la science. L'intérêt pour les études spectroscopiques est que le spectre d'absorption dans la gamme THz fournit des données sur des modes de vibration et sur la rotation dans une molécule, qui pourraient être utilisées pour identifier des molécules. Ainsi, le développement des sources et des récepteurs de fréquences d'oscillation correspondantes signifie des progrès significatifs dans le domaine de l'analyse spectrale et permet d'identifier avec précision toutes les substances connues et leurs combinaisons dans l'atmosphère et dans l'espace.

Cependant le domaine téraherzt est également connu à cause du phénomène que l'on appelle en anglais « téraherzt gap » ou « le trou du téraherzt ». Ce phénomène se manifeste par les difficultés dans la génération et le contrôle de radiation pour les sources électroniques et photoniques dans la gamme téraherzt. La figure 2.3 résume les puissances de sortie des plusieurs sources en fonction de leurs fréquences. En montant en fréquence la puissance de sortie des sources électroniques diminue. De même, la puissance de sortie des sources optiques diminue progressivement, et le minimum de puissance pour les deux types des sources se trouve autour de 1 THz.

Pour la spectroscopie de rotation à haute résolution un spectromètre doit être construit sur la base d'une source cohérente, puissante, à faible bruit de phase, avec la bande passante instantanée étroite, et de bonne capacité de balayage. Jusqu'à présent, dans la gamme téraherzt deux approches principales ont été utilisées pour satisfaire au moins partiellement ces conditions.

La première approche consiste à produire une source de bande latérale par photomélange de deux ou trois lasers, ou en mélangeant un laser infrarouge lointain (IRL) avec une source de micro-ondes comme synthétiseur de fréquence, klystron, carcinotron (en anglais appelé le Backward Wave Oscillator (BWO)) ou oscillateur de Gunn. De nombreux spectromètres utilisant des sources photoniques ont été construits, ici nous citons les plus intéressants de notre point de vue.

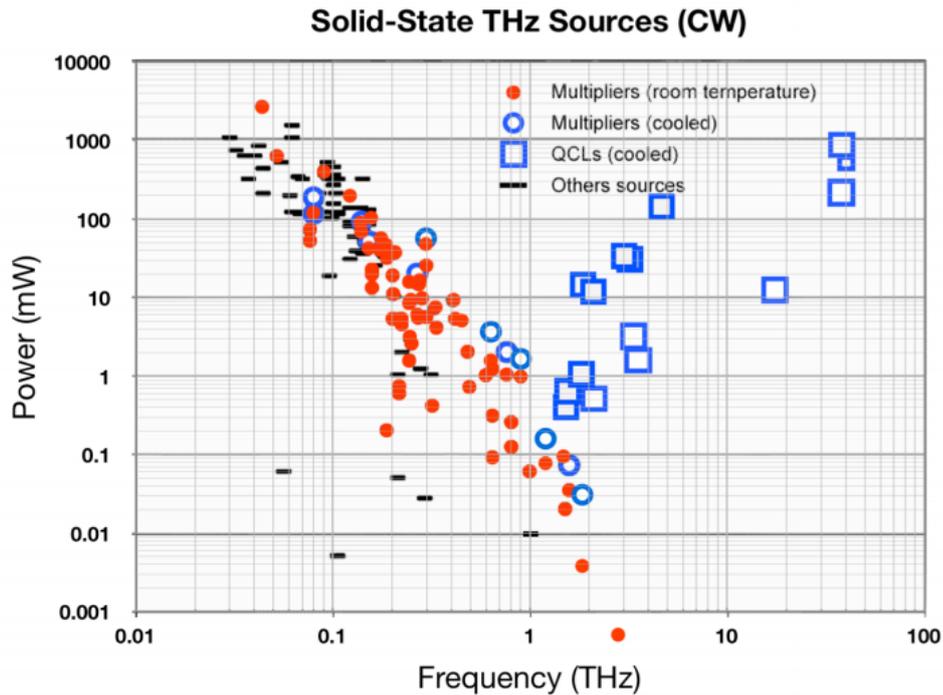


Fig. 2.3 La puissance de sortie des sources térahertz [27]. (□) - des lasers à cascade quantique, (•) - multiplicateurs de fréquence, (-) - autres appareils électroniques. Résultats cryogéniques sont présentés comme des symboles vides.

La génération du rayonnement IRL accordable par le mélange de deux lasers CO₂ en utilisant des diodes métal-isolant-métal a été introduite par Evenson et collaborateurs en 1984 [28]. La fréquence est balayée par l'un des deux lasers. Le spectromètre couvrait la gamme de fréquences de 0.1 à 5 THz. La précision de mesure de fréquence d'une raie spectrale était presque équivalente à celle des sources micro-ondes. Par contre, la puissance de sortie était assez basse, environ 0.5 μW ce qui limitait la sensibilité du spectromètre.

Un autre exemple d'approche photonique à la génération du rayonnement térahertz est le spectromètre laser à bande latérale, construit par Dymanus et collaborateurs en 1978 [29] et modifié par Verhoeve *et al.* en 1990 [30]. Le rayonnement était obtenu par le mélange de fréquences du laser IRL à fréquence fixe et d'une source micro-onde accordable dans des diodes à barrière Schottky. Un laser à pompage optique et un laser HCN ont été utilisés comme sources IRLs et des klystrons – comme sources micro-ondes. Le spectromètre couvrait 85 % de la gamme entre 550 GHz et 2.7 THz. La puissance de sortie typique était dans la gamme de microwatt. L'inconvénient de cette source est que la précision de mesure de fréquence absolue est définie par l'incertitude de fréquence du laser IRL et beaucoup plus faible par rapport aux sources micro-ondes.

D'après le schéma similaire au précédent Blake *et al.* [31] ont construit le spectromètre IRL accordable basé sur le mélange de fréquence d'un laser à gaz à pompage optique avec le rayonnement micro-onde accordable d'un synthétiseur dans une diode à pointe Schottky. La gamme de spectromètre était de 300 GHz à 3 THz. Le niveau de puissance de sortie était 1 μW à la fréquence de 1.5 THz. Le côté négatif du spectromètre est la précision de mesure de fréquence qui est affectée par la largeur de raie d'absorption et par la dérive de fréquence de laser IRL.

En remplaçant une diode à pointe par un photomélangeur le rayonnement THz peut être produit par le mélange de fréquence de deux lasers à colorant dans la gamme visible. Cette technique a été développée par Pine *et al.* pour la gamme de fréquence de 0.1 à 1.0 THz et elle peut être étendue jusqu'à 2 ou 3 THz [32]. La pureté spectrale et la stabilité du rayonnement de sortie dépendent de deux lasers utilisés. La puissance de sortie typique est environ 0.6 μW .

Une source à haute résolution dans la gamme 1872 – 1982 GHz avec la précision micro-onde a été réalisée à l'Université de Cologne par Gendriesch *et al.* en 2000 [33]. Le rayonnement du système de laser en anneau IRL stabilisé en fréquence était mélangé avec le signal de carcinotron stabilisé en phase. Les rayonnements millimétrique et infrarouge lointain étaient mélangés dans une diode à pointe Schottky pour générer des bandes littérales. La capacité de balayage était de seulement 10 GHz. La puissance de sortie de la source térahertz de 1.6 μW a été atteinte.

Le synthétiseur de fréquence THz dans la gamme de fréquences de 0.3 à 3.3 THz composé de trois diodes lasers à cavité étendue couplé à un peigne de fréquence a été construit au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère à Dunkerque par Hindle *et al.* [34]. Le troisième laser permet élargir le balayage de la source. Grâce au couplage au peigne de fréquence la précision avec laquelle spectromètre mesure la fréquence est environ 50 kHz ce qui correspond à la précision de mesure typique dans le domaine submillimétrique. Cependant la puissance de signal rayonnée est limitée dans la gamme nW ce qui restreint l'application du spectromètre aux mesures de raie de grande intensité.

Des lasers à cascade quantique (QCL) ont été développés comme des oscillateurs locaux pour la spectroscopie hétérodyne, en utilisant la structure de super réseaux GaAs/AlGaAs [35]. Les lasers couvrent la gamme de 1.9 à 4.8 THz et peuvent être opérés à la température inférieure à 160 K. La puissance de sortie est très haute ~ 90 mW. Le balayage de QCLs est suffisamment bon pour les applications d'oscillateur local. Mais pour des fréquences relativement basses du point de vue de la spectroscopie moléculaire elle reste limitée.

La seconde approche consiste à la multiplication de fréquence en cascade, ou à la conversion ascendante d'une source microonde fondamentale comme un synthétiseur de fréquence klystron,

carcinotron, ou un oscillateur Gunn. Nous citons quelques exemples qui ont été réalisés à la base de ces techniques.

Précédemment dans notre laboratoire les mesures dans la gamme jusqu'à 800 GHz ont été réalisées en utilisant le spectromètre basé sur un klystron stabilisé en phase et un générateur d'harmoniques. La précision de mesure de fréquence comprise entre 50 et 200 kHz dépend principalement de la largeur de raie [36].

Le spectromètre à résolution sub-Doppler basé sur des oscillateurs à diode Gunn suivis des multiplicateurs de fréquence dans la gamme de 65 GHz à 1.6 THz a été développé à l'Université de Bologne par Cazzoli et collaborateurs. La précision avec laquelle le spectromètre mesure la fréquence en général est de 50 kHz et la puissance du rayonnement est 10 – 40 μ W [37,38].

Le groupe du Jet Propulsion Laboratory (JPL) a construit un spectromètre basé sur un synthétiseur commercial et une série d'amplificateurs et multiplicateurs de fréquence [39]. Le spectromètre couvre la gamme de fréquences de 0.05 à 2.65 THz avec la puissance de sortie de 0.01 à 2000 μ W en fonction de la gamme de fréquences. Pour des fréquences supérieures à 1.65 THz la puissance descend en dessous de 0.1 μ W. En 2011 Pearson *et al.* ont présenté une source cohérente à température ambiante dans la gamme entre 2.48 à 2.75 THz avec la puissance de sortie 1 – 14 μ W [40]. La source à haute résolution est basée sur un synthétiseur micro-onde suivi par un amplificateur et trois tripleurs de fréquence en cascade et fournit la précision de mesure de fréquence de 25 kHz.

Des multiplicateurs de fréquence basés sur les super réseaux comme des sources de rayonnement THz ont été développés à l'Institut de Physique à Cologne par Endres *et al.* [41]. La fréquence d'un carcinotron est multipliée jusqu'à 11^{ème} harmonique pour couvrir la gamme de fréquences de 200 GHz à 2.7 THz. Des fréquences jusqu'à 800 GHz sont mesurées avec la précision de 3 kHz, et dans la gamme jusqu'à 2.7 THz la précision est comprise entre 20 et 200 kHz. Par contre la puissance de sortie à la fréquence de 1.27 THz atteint seulement 2 nW.

Dans le même institut le spectromètre à haute résolution dans la gamme 0.55 – 1.25 THz basé sur un carcinotron (ISTOK Research and Production Co.) et stabilisé en fréquence et en phase par un synthétiseur micro-onde a été développé par Belov *et al.* [42]. L'incertitude typique de position de raie est environ 50kHz. Le carcinotron fournit une puissance de sortie typique élevée entre 1 et 10 mW en fonction de la gamme de fréquence.

Les carcinotrons verrouillés à la fréquence de référence d'un synthétiseur ont été aussi utilisés comme une source de fréquence dans le laboratoire PhLAM [43]. Des spectromètres à large bande à la base des BWOs développés dans le Laboratoire de la Spectroscopie Micro-ondes à Nijni Novgorod sont présentés dans la référence [44].

Dans le domaine térahertz les carcinotrons fournissent une grande puissance de sortie et une très bonne pureté spectrale, mais ils ont certains désavantages : nécessité de haute tension et de stabilisation de fréquence. Dans la littérature on indique la possibilité de couvrir la gamme de fréquences des BWOs seulement jusqu'à 1.5 THz [45,46]. Les carcinotrons sont connus pour avoir une durée de vie finie avec la puissance de sortie se dégradant à l'usage.

Entre les deux techniques, photonique et électronique, le photomélange fournit la plus grande couverture de la bande passante, bien qu'étant plus difficile à balayer et ayant une plus faible puissance de sortie. Le système de mélange de fréquences est beaucoup plus complexe par rapport à la technique de multiplication de fréquence et demande une stabilisation des lasers. Des désavantages des lasers infrarouges lointains sont : grande taille, nécessité de haute tension, et grande incertitude de fréquence. Parmi toutes les approches expérimentales celles basées sur la multiplication de fréquence est une des approches offrant le plus de perspectives aujourd'hui. Cette technique a certains avantages : une puissance de sortie assez élevée, une bonne pureté spectrale et un très faible niveau de bruit de phase.

La génération des harmoniques est basée sur des éléments avec une caractéristique courant-tension non linéaire. Des multiplicateurs de fréquences basés sur des diodes à barrière Schottky sont les plus utilisés dans la spectroscopie et l'astronomie par différents groupes. En plus il existe d'autres types de multiplicateurs, par exemple, comme ceux basés sur les super réseaux [41]. D'une part ces dispositifs sont compacts, faciles à manipuler et utilisent un faible niveau de puissance en courant continu. D'autre part, ils sont limités dans la gamme de fréquences inférieures 3 THz. Cependant il faut noter que les spectres de rotation des molécules avec des masses supérieures à 25 u.m.a. se trouvent généralement dans la gamme de fréquences 0 – 3 THz, et par conséquent, la technique de multiplication de fréquence est utilisée plus couramment en spectroscopie moléculaire à haute-résolution en laboratoire.

2.3 Diodes Schottky

Comme il était indiqué ci-dessus, le plus souvent dans des multiplicateurs de fréquence on utilise la caractéristique non-linéaire d'une diode Schottky. Les diodes Schottky sont utilisées en raison de certains avantages : faible chute de tension directe, seuil de tension directe très bas et une basse capacité de jonction. Une faible chute de tension directe fournit une meilleure efficacité du

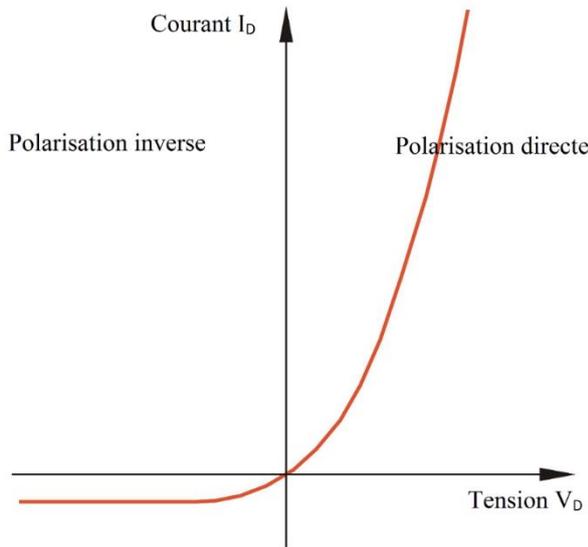


Fig. 2.4 Caractéristique courant-tension de diode Schottky

système et la vitesse de commutation plus élevée par rapport aux diodes à jonction $p-n$ ordinaires. Le temps de commutation de ces diodes est de l'ordre des nanosecondes, ce que permet de moduler le signal initial. Des multiplicateurs de fréquence basés sur les diodes Schottky fonctionnent à température ambiante, mais leurs performances peuvent être améliorées à température cryogénique. Le modèle mathématique de la caractéristique courant-tension de la diode Schottky présenté sur la figure 2.4 montre les deux modes de fonctionnement suivant le mode de la polarisation, direct ou inverse. Le courant à travers la barrière Schottky

est exprimé par :

$$1) \text{ mode direct} \quad I_D = I_S(e^{qV_D/\eta kT} - 1) \quad (2.2)$$

$$2) \text{ mode inverse} \quad I_D = -I_S \quad (2.3)$$

où I_S est le courant de saturation, q est la charge d'un électron, V_D est la chute de tension directe, η est un facteur qui est égal typiquement à 1, k est la constante de Boltzmann et T est la température en K.

Pour un semi-conducteur de type n :

1. Lorsque la tension V_D est positive la diode est à la polarisation directe. Dans ce cas il y a beaucoup d'électrons excités thermiquement dans le semi-conducteur qui sont capables de traverser la barrière. Le passage de ces électrons à travers la barrière correspond à un courant dans la direction opposée. Le courant augmente exponentiellement, pourtant à haute polarisation la résistance en série du semi-conducteur peut commencer à limiter le courant ;

2. Pour la tension $V_D < 0$ la diode est polarisée en inverse. Dans le mode de fonctionnement bloqué il y a un faible courant de fuite car quelques électrons excités thermiquement dans le métal ont assez d'énergie pour traverser la barrière. Théoriquement ce courant doit être constant, mais il augmente graduellement avec la polarisation en raison d'un faible abaissement de la barrière.

Le fonctionnement fondamental d'une diode Schottky est attribué aux mécanismes de transport des porteurs à travers une barrière de potentiel, nommée d'après le physicien allemand Walter H. Schottky. Cette barrière est créée par la jonction formée entre un semi-conducteur et un métal avec différents travaux de sortie $q\phi_m$ et $q\phi_s$. Le semi-conducteur de type n agit comme une cathode et la partie métallique comme une anode de la diode. La figure 2.5 représente la jonction métal-semi-conducteur et le symbole de la diode correspondante. La figure 2.6 montre la formation

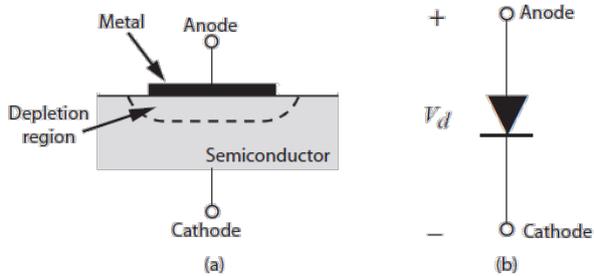


Fig. 2.5 (a) Le schéma de la jonction métal-semi-conducteur ; (b) Symbol de la diode.

V_d est chute de tension aux bornes de la diode [44].

d'une barrière de Schottky. Pour un contact idéal, une hauteur de barrière, $q\phi_b$, peut être calculée comme la différence entre le travail de sortie du métal, $q\phi_m$, et l'affinité électronique du semi-conducteurs, χ_s . Dans la pratique, la dépendance de la hauteur de la barrière du travail de sortie du métal est faible par rapport au cas idéal.

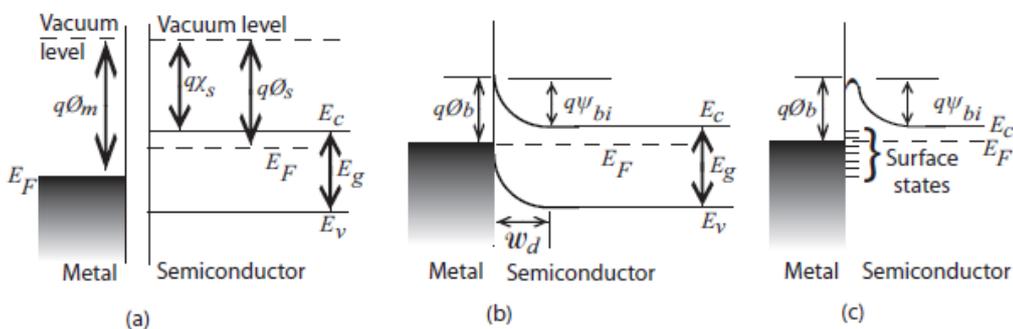


Fig. 2.6 Les bandes d'énergie de la jonction métal-semi-conducteur. (a) contact antérieur ; (b) le cas idéal ; (c) le cas dans la pratique à l'équilibre thermique. E_F est l'énergie de Fermi, E_g est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur, E_c est l'énergie de la bande de conduction, E_v est l'énergie de la bande de valence, $q\phi_s$ est le travail de sortie du semi-conducteur, et ψ_{bi} est le potentiel de jonction [47].

A l'équilibre thermique, la région du semi-conducteur adjacente au contact métallique est appauvrie en électrons. Le transport d'électrons à partir du semi-conducteur au contact métallique est bloqué par une barrière d'énergie, connue sous le nom de potentiel de jonction ψ_{bi} . La largeur de la zone de déplétion, ω_d , et la barrière d'énergie peuvent être modulées en modifiant le potentiel entre le métal et le semi-conducteur, c'est-à-dire, en appliquant une tension aux bornes de la diode (fig. 2.6).

Les premières diodes Schottky ont été réalisées comme des diodes à pointe sur substrat GaAs. Les multiplicateurs de fréquence basés sur ces diodes jouaient un rôle important dans le développement des récepteurs hétérodynes pour la radioastronomie et la planétologie dans les années 1995 – 2000. En effet, le satellite ODIN, lancé en février 2001, a été créé pour les études de formation des étoiles/systèmes solaires et des mécanismes de l'appauvrissement de la couche d'ozone dans l'atmosphère terrestre et des effets du réchauffement climatique. L'instrument principal d'ODIN est un radiomètre qui fonctionne dans les bandes de fréquence 486 – 580 GHz et à 119 GHz en utilisant les multiplicateurs basés sur les diodes à pointe Schottky dans les oscillateurs locaux [48].

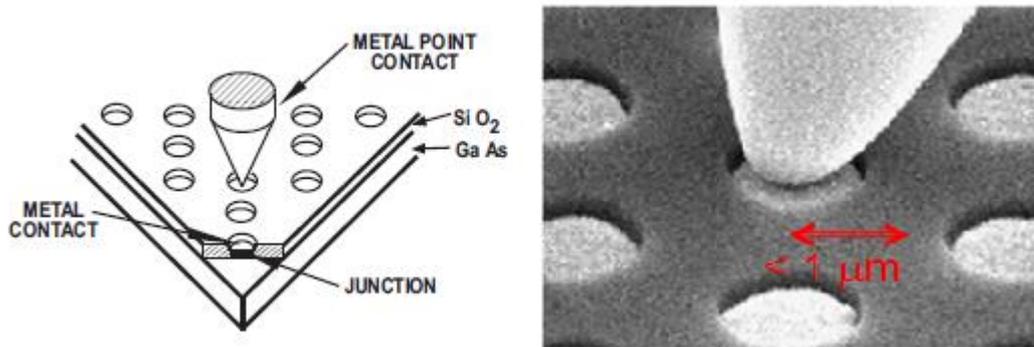


Fig. 2.7 La structure de diode à pointe Schottky [47].

Dans la structure de la diode, le contact Schottky est formé par la mise en contact mécaniquement de l'anode avec une sonde métallique pointue (voir la figure 2.7). Cette structure est intrinsèquement simple, par contre les diodes sont fragiles et très compliquées à manipuler. Dans le domaine submillimétrique jusqu'à l'année 2000, les diodes à pointe Schottky dominaient les diodes Schottky planaires introduites dans les années 1980 [49,50] grâce à leur niveau de signaux parasites extrêmement faible et résistances en série plus basse. Cependant, les performances des diodes Schottky planaires ont été améliorées grâce à l'utilisation des multiple-anodes dans les configurations équilibrées. Le développement de puissants solveurs de champs à trois dimensions et de simulateurs de circuit non linéaires a augmenté considérablement la précision et la rapidité des

calculs nécessaires pour l'optimisation des multiplicateurs de fréquences. La limitation en fréquence due à leur taille et la difficulté pour les connecter au circuit avec une précision suffisante a été résolue par plusieurs technologies de fabrication des dispositifs.

Par rapport aux diodes à pointe les diodes planaires Schottky (figure 2.8) sont plus faciles à utiliser, mais ses performances sont affectées par le niveau des signaux parasites plus important. Les diodes planaires utilisent un substrat isolant. L'anode est reliée à un plot de contact au moyen d'un pont d'air. Le plot de contact ohmique est placé au plus près du contact de Schottky. L'anode de la diode est mise en contact par un pont d'air au deuxième plot de contact. La taille des plots de contact est de la dizaine de micromètres.

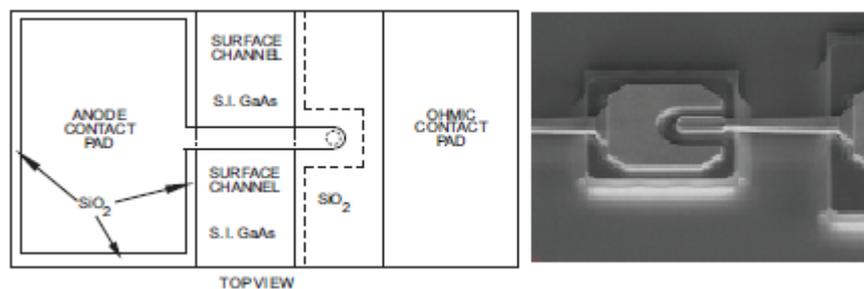


Fig. 2.8 La structure de diode Schottky de type planaire [47].

Les multiplicateurs basés sur les diodes Schottky planaires ont été utilisés avec succès dans le télescope spatial infrarouge Herschel développé par l'Agence spatiale européenne (ESA) opérationnel entre 2009 et 2013. Grâce à la grande amélioration des performances des multiplicateurs par le refroidissement ils ont fourni la puissance suffisante dans la gamme de 1.6 à 1.9 THz pour pomper une paire de mélangeurs à bolomètre à électrons chauds [51].

La technologie des diodes Schottky sur substrat GaAs a progressé au cours des dernières années dans la génération du rayonnement puissant dans la gamme de fréquences térahertz. Cette évolution a permis l'utilisation des récepteurs térahertz spatiaux à un seul pixel pour la radioastronomie. La perspective dans ce domaine est l'augmentation de puissance de sortie des multiplicateurs.

Les améliorations des processus de fabrication des tripleurs utilisés à bord du télescope spatial Herschel ont permis de produire la puissance de sortie plus élevée et d'étendre la gamme de fréquence jusqu'à 3 THz. Une nouvelle génération de multiplicateur de fréquence ont été conçus à l'Université Pierre et Marie Curie - Observatoire de Paris et fabriqués au Jet Propulsion Laboratory [51]. Cette nouvelle génération de multiplicateurs est destinée à l'utilisation dans le futur des instruments hétérodynes multi-pixels spatiaux ou atmosphériques dédiés à l'astrophysique.

Aujourd'hui des multiplicateurs de fréquence dans la gamme supérieure à 1 THz sont disponibles dans le commerce. Virginia Diodes, Inc. (VDI) et Radiometer Physics GmbH (RPG) produisent des dispositifs, composants et systèmes à ondes millimétriques et térahertz afin de rendre la région térahertz du spectre électromagnétique utile pour les applications scientifiques, commerciales, et militaires. Les multiplicateurs de fréquence de VDI à la base des diodes Schottky ont été choisis comme des composantes du spectromètre térahertz à Lille.

2.4 Multiplication de fréquence

Le principe de base pour réaliser la multiplication de fréquence est la distorsion des signaux sinusoïdaux. La distorsion, un changement en fonction de l'amplitude ou du temps, génère des signaux de sortie multiples aux fréquences plus élevées avec des amplitudes plus faibles. La distorsion est réalisée par la caractéristique des semi-conducteurs non-linéaires. Dans un circuit électrique linéaire, les valeurs des paramètres de résistance, d'inductance, et de capacité électrique sont constantes par rapport au courant ou à la tension (voir figure 2.9(a)). En d'autres termes, cela signifie que le signal de sortie doit être proportionnel au signal d'entrée. En revanche, si un système ne satisfait pas à ces conditions, nous avons un système non linéaire (voir figure 2.9(b)).

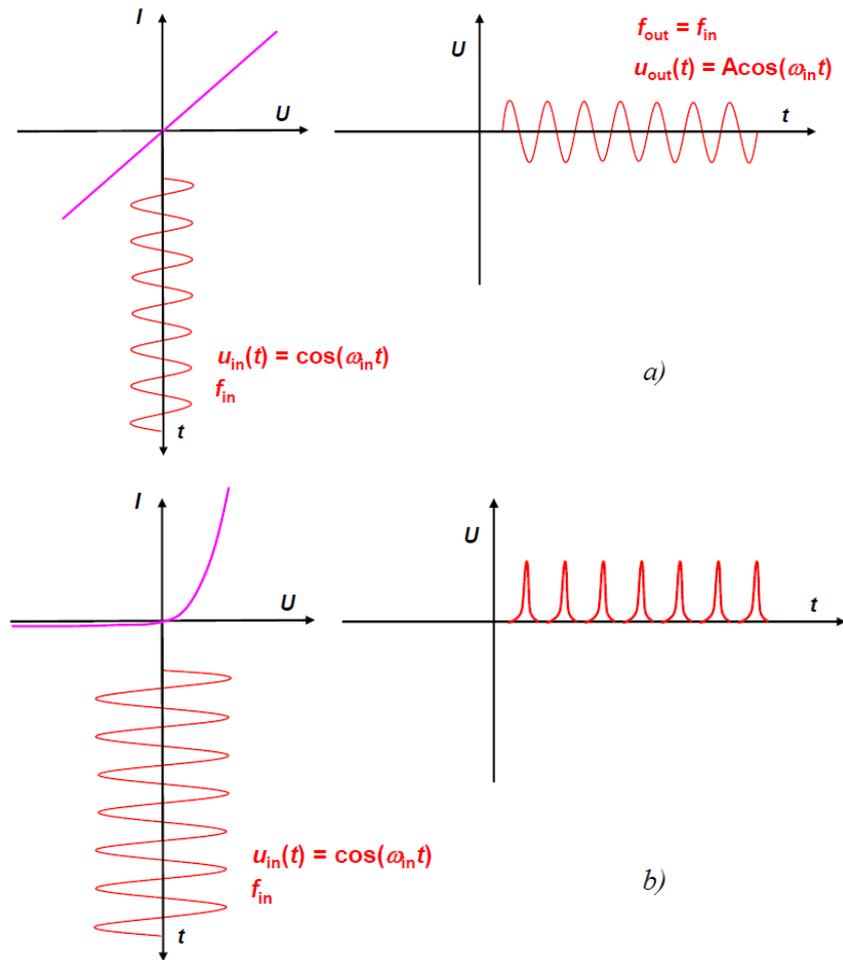


Fig. 2.9 (a) Caractéristique d'un élément linéaire ; (b) Caractéristique d'un élément non-linéaire [52].

Le signal de sortie représente un signal périodique dans l'espace des temps. Le changement de base du signal depuis l'espace des temps vers celui des fréquences est effectué par la transformée de Fourier discrète. Un exemple de spectre de signal périodique décrit par une série de Fourier, dont tous les éléments sont des fréquences harmoniques de la fréquence initiale, est présenté sur la figure 2.10.

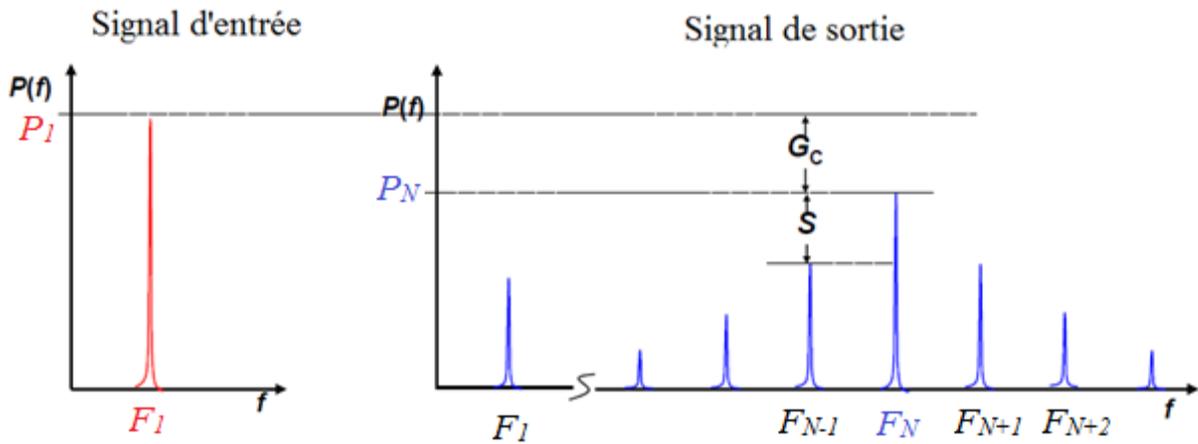


Fig. 2.10 Exemple des signaux d'entrée et de sortie d'un multiplicateur de fréquence. G_c est le gain de conversion, S est suppression des harmoniques indésirables, N est le facteur de multiplication [52].

Le multiplicateur de fréquence d'ordre N convertit un signal sinusoïdal d'entrée de fréquence F_1 et puissance P_1 en un signal sinusoïdal de sortie de fréquence $F_N = N \times F_1$ et puissance P_N . En pratique un multiplicateur de fréquence génère aussi des harmoniques indésirables ici aux fréquences $F_k = k \times F_1$, où $k \neq N$ et puissance $P_k \ll P_N$ (voir la figure 2.10). Certains d'entre eux seront éliminés par les dimensions des guides d'ondes utilisés dans les multiplicateurs. Les guides d'ondes propagent seulement des signaux supérieurs à une certaine fréquence, connue comme la fréquence de coupure.

Pour un guide d'ondes rectangulaire, la fréquence de coupure pour un mode TEM_{mn} est :

$$f_c = \frac{c}{2\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}, \quad (2.4)$$

où des entiers $n, m \geq 0$, $n = m \neq 0$ pour les modes TE et , $n \neq 0$, $m \neq 0$ pour les modes TM, caractérisent un mode du guide d'onde, a et b sont des dimensions du guide d'ondes et c est la vitesse de lumière.

Dans le tableau 2.1 nous fournissons des caractéristiques des guides d'onde rectangulaires [53].

Tableau 2.1. Caractéristiques des guides d'onde rectangulaires pour le mode TE₁₀.

Désignation de VDI	Dimensions intérieures (μm)		Fréquence de coupure (GHz)	Fréquence minimale suggérée (GHz)	Fréquence maximale suggérée (GHz)
	Largeur	Hauteur			
WR-15	3759	1880	39.9	50	75
WR-12	3099	1549	48.4	60	90
WR-10	2540	1270	59.01	75	110
WR-8.0	2032	1016	73.77	90	140
WR-6.5	1651	825.5	90.79	110	170
WR-5.1	1295	647.5	115.75	140	220
WR-4.3	1092	546	137.27	170	260
WR-3.4	864	432	173.49	220	330
WM-710 (WR-2.8)	710	355	211.12	260	400
WM-570 (WR-2.2)	570	285	262.98	330	500
WM-470 (WR-1.9)	470	235	318.93	400	600
WM-380 (WR-1.5)	380	190	394.46	500	750
WM-310 (WR-1.2)	310	155	483.54	600	900
WM-250 (WR-1.0)	250	125	599.58	750	1100
WM-200 (WR-0.8)	200	100	749.48	900	1400
WM-164 (WR-0.65)	164	82	914	1100	1700
WM-130 (WR-0.51)	130	65	1153	1400	2200
WM-106 (WR-0.43)	106	53	1414.1	1700	2600
WM-86 (WR-0.34)	86	43	1743	2200	3300

2.5 Le spectromètre térahertz à base des multiplicateurs de fréquence

Le spectromètre mm-submm à haute résolution développé précédemment au laboratoire PhLAM est utilisé pour la caractérisation des spectres des différentes molécules complexes dans la gamme 150 – 990 GHz depuis cinq ans. La technique de multiplication de fréquence d'un synthétiseur basée sur les diodes à barrière Schottky utilisées dans le spectromètre a prouvé son efficacité. L'utilisation de cette approche a permis de mesurer la variété des spectres de rotation moléculaire avec haute résolution, précision et sensibilité.

Le schéma du spectromètre est présenté dans la figure 2.11. Le spectromètre couvre avec certains écarts la gamme de fréquences entre 150 et 990 GHz en utilisant une chaîne de multiplication de fréquence. Comme source de référence nous utilisons un synthétiseur Agilent E8257D qui peut être balayé en continu avec un pas de fréquence 1 Hz entre 100 kHz et 20 GHz. Le synthétiseur est verrouillé sur un étalon de fréquence à cristal de rubidium qui fournit une très

grande précision du balayage de fréquence ($5 \times 10^{-11} \Delta f/f$). La chaîne de fréquence de 150 à 990 GHz se compose d'un multiplicateur de fréquence actif avec le facteur 6, AMC-10 de Virginie Diodes, Inc (VDI) produisant des fréquences dans la gamme de 75 à 110 GHz, et une série de multiplicateurs passifs avec des facteurs variant de 2 à 9. La cellule d'absorption est un tube en acier inoxydable (diamètre 6 cm, longueur 220 cm).

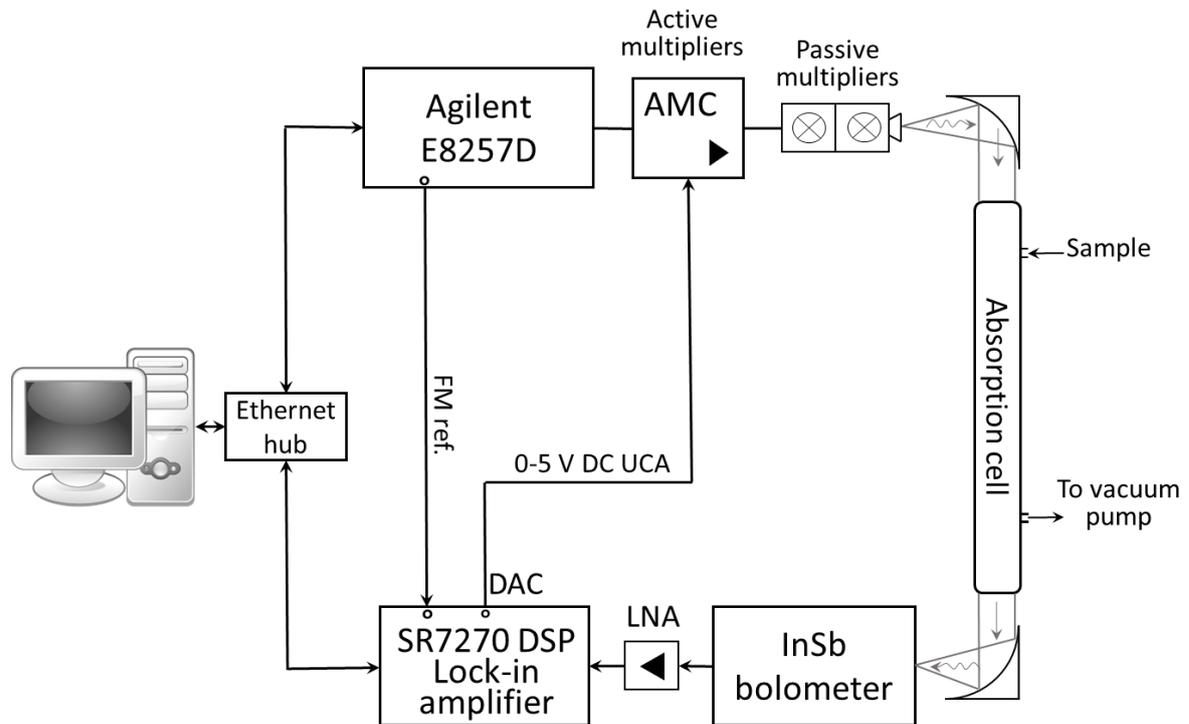


Fig. 2.11 Le schéma du spectromètre térahertz à Lille basé sur des sources solides.

Un bolomètre à électrons chauds (QMC Instruments, Ltd) est utilisé comme un détecteur de rayonnement à large bande. Dans la gamme de fréquences 50 – 330 GHz, une série de détecteurs basés sur des diodes à barrière Schottky (WR15ZBD, WR10ZBD, WR5.1ZBD et WR3.4ZBD) peuvent également être utilisés. Pour augmenter la sensibilité du spectromètre, la modulation de fréquence de la source de référence et la détection synchrone en harmonique deux sont utilisées. Le signal de sortie du détecteur est amplifié par un amplificateur à faible bruit et introduit dans l'amplificateur synchrone SR 7270 DSP. La modulation de fréquence est fournie par le générateur à basse fréquence interne de la source de référence. Le signal de modulation est également transmis à l'amplificateur synchrone qui démodule le signal détecté. La fréquence de modulation typique est dans la gamme de fréquences de 10 à 25 kHz. La démodulation du signal détecté peut être effectuée soit à $1f$ ou à $2f$, mais la démodulation à $2f$ est préférée en raison de la présentation du spectre observé plus simple dans ce cas. La valeur de la déviation de fréquence ou l'amplitude de modulation

est choisie en tenant compte de largeur de raie moléculaire. La déviation de fréquence significativement plus élevée que la largeur de raie résulte dans l'élargissement des raies spectrales, la perte en résolution spectrale et les distorsions de forme de raie. Alors que la déviation à basse fréquence conduit à diminuer le rapport signal sur bruit (SNR), et à la perte de sensibilité.

2.6 Modulation de fréquence et détection synchrone

Dans une expérience d'absorption, il faut détecter un signal moléculaire très faible par rapport à fort signal de fond qui affecte la sensibilité. Pour supprimer le fond habituellement une technique de modulation de fréquence et la détection synchrone sont utilisées.

Un problème fréquent dans détection des spectres est le bruit de scintillation. C'est un type de bruit qui est présent dans presque tous les dispositifs électroniques. Il a une courbe de puissance en $1/f$ montré sur la figure 2.12. Le bruit $1/f$ apparaît comme un phénomène de basse fréquence, tandis que des hautes fréquences sont perturbées par le bruit blanc provenant d'autres sources. Le bruit de scintillation de courant ou de tension est toujours lié au courant continu. Afin d'éliminer ce type de bruit on utilise la modulation de fréquence, qui décale le signal à fréquence plus élevée, et la détection synchrone pour le mesurer. Comme on peut voir de la figure 2.12 le bruit dans la largeur de bande donnée diminue quand nous le mesurons à plus haute fréquence.

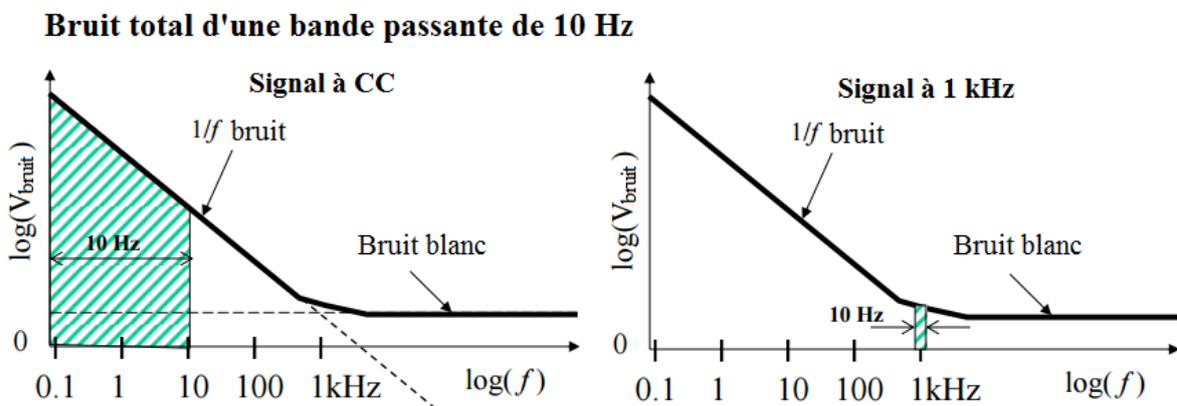


Fig. 2.12 Courbes de puissance du bruit de scintillation [54].

Sans modulation le signal dans un détecteur est proportionnel à son courant continu. Par la modulation de source de fréquence un signal de courant alternatif supplémentaire est introduit. Lorsqu'il n'y a pas d'absorption, il n'y a aucun signal de courant alternatif, ainsi nous avons la détection par rapport au fond nul. En présence d'absorption nous enregistrons le signal.

La technique de détection synchrone mesure simultanément l'amplitude et la phase des signaux multiples modulés en fréquence. Des mesures synchrones nécessitent une fréquence de

référence d'un oscillateur ou d'un générateur. Le détecteur sensible à la phase (DSP) reçoit 2 signaux et produit un signal de sortie qui contient de nombreuses composantes. La plupart d'entre eux ont des fréquences qui sont soit la somme soit la différence entre la fréquence d'entrée et celle de référence. Seule la composante du signal d'entrée dont la fréquence est égale à la fréquence de la référence sera à la sortie de DPS. Le filtre passe bas élimine tous les signaux de courant alternatif indésirables comme la composante $2f$ (somme des signaux d'entrée et de référence) et le bruit. L'amplificateur synchrone peut régler la bande passante du filtre en réglant la constante de temps. C'est la durée nécessaire pour charger le condensateur à travers la résistance. En augmentant la constante de temps le signal de sortie devient plus stable et plus facile à mesurer de façon fiable. Le changement dans le signal d'entrée prend le temps de plusieurs constantes de temps pour se refléter dans le signal de sortie. C'est pourquoi le filtre passe bas nécessite une durée de 5 constantes de temps τ pour régler sa valeur finale.

2.7 Enregistrement des spectres

Le spectre est acquis par étapes en balayant le synthétiseur de référence. Pour obtenir le temps de commutation de fréquence minimale et la communication de fréquence à phase continue le synthétiseur est utilisé en mode de balayage étagé. Dans ce mode, l'intervalle de temps minimal entre changement de deux fréquences successives est environ 25 ms. La source de rayonnement est balayée seulement dans la direction des plus basses aux plus hautes fréquences. Afin d'éviter le décalage de fréquence permanent dans des raies spectrales observées, une relation 5τ entre le temps de commutation de fréquence et la constante de temps de l'amplificateur synchrone est préservée. Par exemple, pour le temps de commutation de fréquence de 25 ms, la valeur maximale possible de la constante de temps est 5 ms. Le pas de fréquence de la source de rayonnement dépend de la largeur de raie moléculaire. Pour mesurer la fréquence de raie avec une grande précision nous effectuons un ajustement par moindres carrés du profil de raie observé. En cas simple de caractéristique spectrale isolée nous ajustons le sommet de raie en utilisant la fonction gaussienne. Dans le cas de plusieurs caractéristiques spectrales partiellement résolues, nous utilisons un modèle plus complexe qui comprend des profils de Voigt ou de Galatry. La qualité de l'ajustement dépend du nombre de points expérimentaux, et par conséquent le pas de fréquence est choisi afin de mesurer au moins dix points spectraux dans l'intervalle de raie moléculaire à la largeur à mi-hauteur. Le pas de fréquence typique varie de 0.03 MHz à 150 GHz et de 0.16 MHz à 1.5 THz, et, par exemple, le spectre acquis entre 150 et 220 GHz contient environ 2.3 millions de points. Avec 25 ms du temps de commutation de fréquence, et en tenant compte des délais supplémentaires utilisés pour la programmation du synthétiseur en mode de balayage étagé, la gamme de fréquences 150 – 220 GHz

peut être mesurée en environ 16.5 heures. La gamme de fréquences complète du spectromètre peut être mesurée en environ 160 heures.

2.8 Chaînes de multiplication de fréquence dans la gamme 1.09 – 1.52 THz

Suite au succès de la méthode de génération d'harmonique utilisée pour mesurer les spectres dans la gamme 150 – 990 GHz la même technique a été appliquée pour développer le spectromètre dans la région au-delà de 1 THz. Nous avons pu acquérir une nouvelle chaîne de multiplication de fréquence dans la gamme 1.09 – 1.52 THz, récemment produites par VDI, avec le soutien du CPER IRENI, de l'ANR Topmodel, du CNES et du PN PCMI (CNRS). La chaîne de fréquence térahertz se compose de quatre multiplicateurs actifs avec le facteur 12 :

AMC-350 122 – 134 GHz

AMC-351 134 – 145 GHz

AMC-352 145 – 156 GHz

AMC-353 156 – 169 GHz

Ils sont suivis par un système de deux tripleurs passifs en cascade avec le facteur total 9:

WR2.2x3: 366 – 507 GHz

WR0.65x3: 1090 – 1520 GHz.

Ainsi le facteur de multiplication de la nouvelle chaîne est $12 \times 9 = 108$. La figure 2.13 présente la photo d'une des nouvelles chaînes de multiplication AMC.

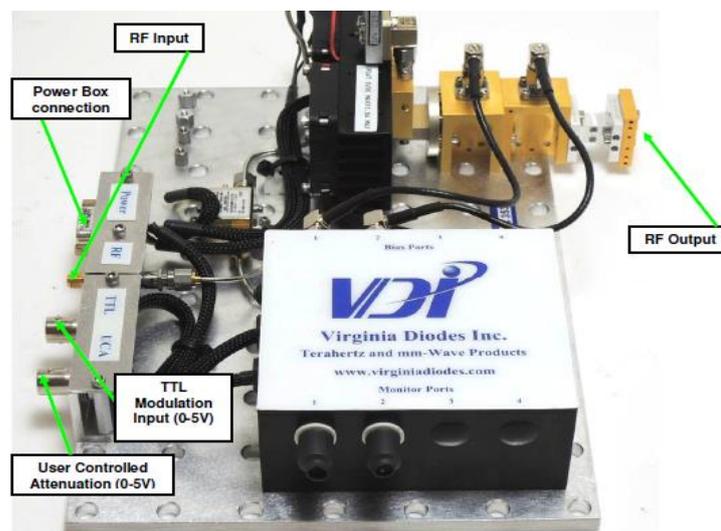


Fig. 2.13 Photo d'une des nouvelles chaînes de multiplication (avec des tripleurs jointes) [55].

Dans le spectromètre la nouvelle chaîne de multiplication remplace la chaîne 150 – 990 GHz et est utilisée avec tous les autres éléments du système présentés sur la figure 2.11. Le diagramme

d'une des nouvelles chaînes de multiplication est présenté sur la figure 2.14. Dans le multiplicateur actif le signal du synthétiseur est d'abord pré-amplifié, puis multiplié par trois, puis amplifié encore une fois avant d'être multiplié par quatre dans deux doubleurs mis en cascade. La puissance de sortie de la partie active de la chaîne de multiplication est de l'ordre de 150 mW. La partie active est suivie par deux tripleurs passifs en cascade. Dans le nouveau système les parties active et passive ne sont pas séparées par un atténuateur comme c'est le cas dans la chaîne 150 – 990 GHz.

En tenant compte de la fragilité des diodes Schottky l'une des sorties numériques-analogiques (DAC) de l'amplificateur synchrone est utilisée pour contrôler le niveau de puissance des multiplicateurs actifs AMC. Dans ce but, le signal en courant continu de 0 à 5 V de DAC est fourni à l'entrée de contrôle d'atténuation par utilisateur de AMC. Zéro volts correspondent à l'absence d'atténuation et 5 volts à l'atténuation complète. Ceci est possible grâce à l'atténuateur électronique intégré dans le système de multiplication de fréquence. Le seul inconvénient est que la sortie DAC fournit la tension de -10 à 10 V. L'atténuation est contrôlée uniquement à distance et pour éviter le dépassement de la tension 0 – 5 V le programme de pilotage du spectromètre contient plusieurs niveaux de protection. Dans la chaîne de multiplication de fréquence de gamme 150 – 990 GHz, le contrôle de niveau de puissance est fourni par un atténuateur variable installé entre AMC-10 et un des multiplicateurs passifs.

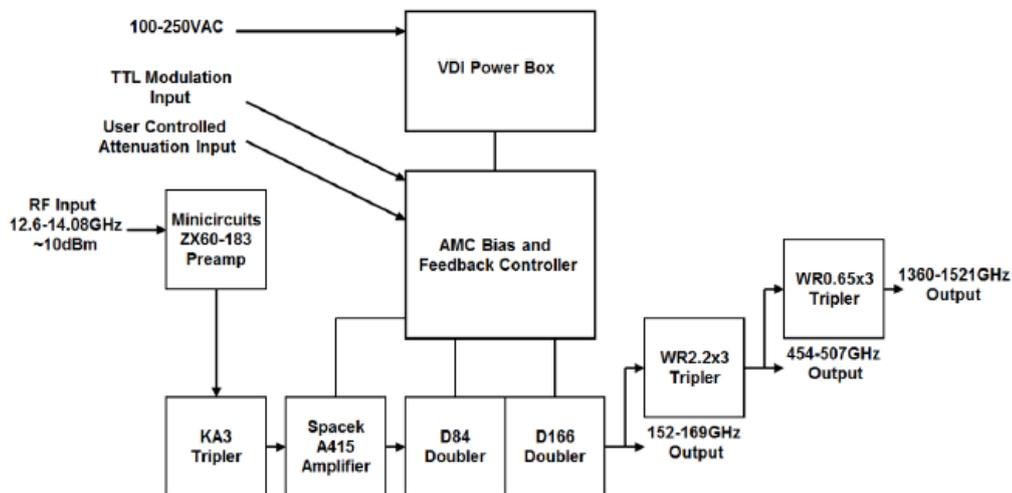


Fig. 2.14 Diagramme d'un des nouveaux systèmes de multiplication de fréquence [55].

Le tableau 2.2 résume les éléments utilisés dans les chaînes de multiplication de fréquence en fonction de la gamme de fréquences, une puissance de sortie typique fournie par le fabricant, et le facteur de multiplication.

Tableau 2.2. Eléments actifs (AMC) et passifs utilisés dans les chaînes de multiplication de

fréquence.

Dispositif	Facteur de multiplication	Gamme de fréquences (GHz)	Puissance de sortie typique (mW)
AMC-10	6	75 - 100	30
AMC-350	12	122 - 134	150
AMC-351	12	134 - 145	150
AMC-352	12	145 - 156	150
AMC-353	12	156 - 167	150
VDI 5.1x2	2	150 - 220	3
VDI 3.4x3	3	225 - 330	1
VDI 1.9x5	5	400 - 520	0.05
VDI 1.5x2x3	6	500 - 660	0.03
VDI 1.0x3x3	9	750 - 990	0.01
VDI 0.65x3x3	9	1100 - 1520	0.02

La figure 2.15 présente les courbes de puissance de sortie fournies par le constructeur pour les chaînes de multiplication dans la gamme 1.09 – 1.52 THz : a) des multiplicateurs actifs et b) des multiplicateurs passifs (les caractéristiques du fabricant [55]). La puissance de sortie avec les tripleurs ajoutés baisse jusqu'à 25 μ W. Ainsi l'efficacité de la multiplication passive est 0.02% de la puissance fournie par la multiplication active. Mais, malgré leur basse efficacité les multiplicateurs passifs fournissent la puissance suffisante pour mesurer les spectres moléculaires avec haute résolution et précision.

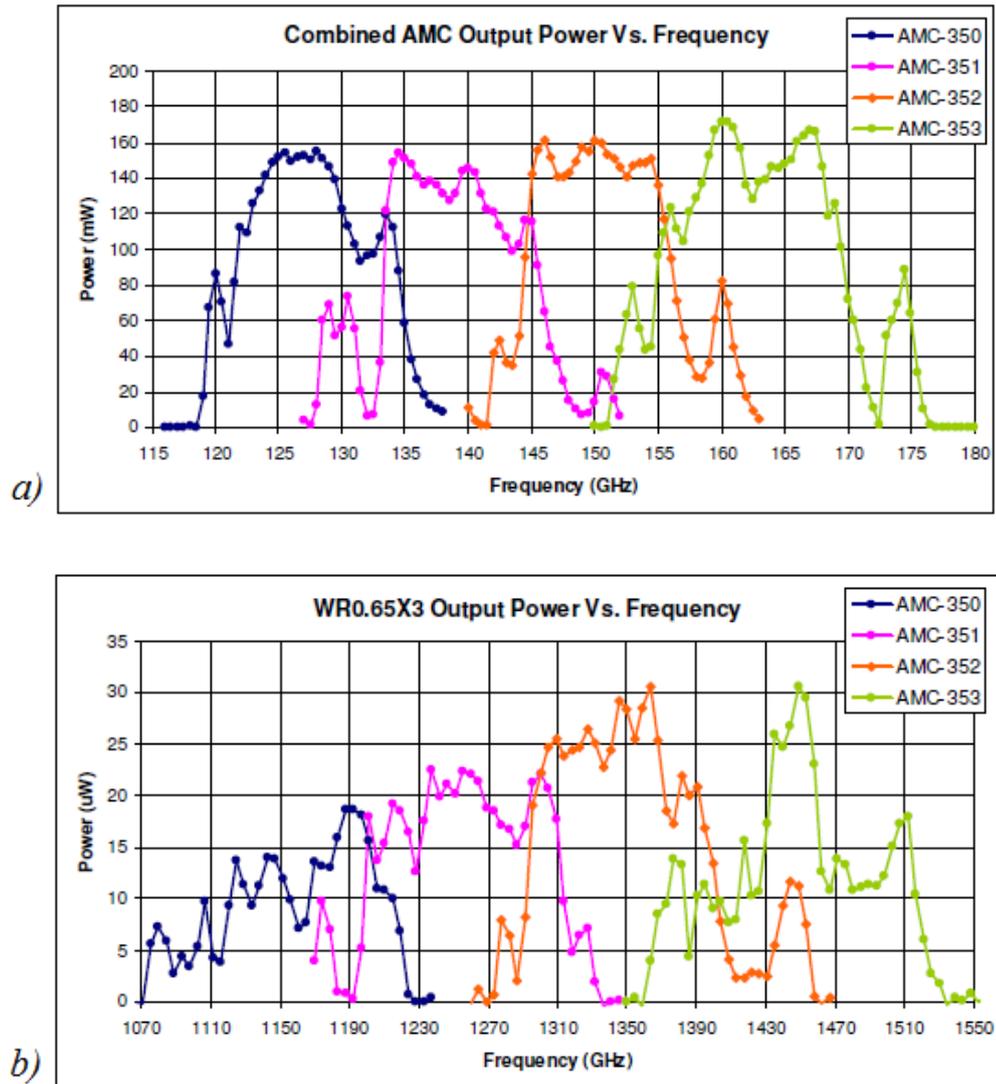


Fig. 2.15 a) la puissance de sortie en mW envers la fréquence de sortie en GHz est affichée pour VDI-AMC-350, VDI-AMC-351, VDI-AMC-352, VDI-AMC-353 ; b) la puissance de sortie en μ W envers la fréquence de sortie en GHz est affichée pour WR0.65X3R2 2-05 lorsqu'il est conduit par VDI-AMC-350, VDI-AMC-351, VDI-AMC-352 et VDI-AMC-353 en cascade avec WR2 .2 X3R2 3-08 [55].

La spectroscopie moléculaire à haute résolution est un outil utile pour tester et caractériser la source de rayonnement utilisé dans un spectromètre. Par exemple, elle peut fournir des informations sur des caractéristiques spectrales, précision et sensibilité. Par la suite nous avons testé les performances de la chaîne de multiplication sur les spectres de rotation de deux molécules simples : le monoxyde de carbone CO et le formaldéhyde deutéré HDCO et D₂CO dont les fréquences de rotation sont bien connues.

2.9 Caractéristiques spectrales

2.9.1 Niveau de bruit de phase

Un des facteurs importants dans la construction d'un système qui effectue la conversion ascendante électronique et de la qualité de la source de rayonnement est le niveau de bruit de phase. Le bruit de phase de sortie du synthétiseur est lié à la référence par la formule 2.5.

$$P_{noise_out} = 20 \log_{10}(N) + P_{noise_ref}, \quad (2.5)$$

où N est le facteur de multiplication.

Dans la référence [56] pour explorer des caractéristiques spectrales de la source dans la gamme 2.48 – 2.75 THz un analyseur de spectre a été utilisé. Dans ce cas un oscillateur local de 900 GHz a été utilisé pour piloter un mélangeur utilisé dans un mode sous-harmonique lequel a convertit à basse fréquence la source de 2.7 THz pour l'observer avec un analyseur de spectre. Cette approche permet d'obtenir les résultats précis mais elle est coûteuse et difficile à mettre en place. Dans notre système à la place d'analyseur on a utilisé l'analyse des spectres de deux molécules bien étudiées: le monoxyde de carbone et le formaldéhyde. Cette méthode est moins efficace, elle ne donne pas le niveau de bruit de phase, mais permet d'observer des raies parasites. On peut estimer le niveau de bruit de phase par le rapport signal sur bruit. Dans notre système le synthétiseur fournit le signal de référence à très faible bruit de phase donc le facteur plus important est le niveau des signaux parasites. On est capable de les détecter grâce au bolomètre fonctionnant dans une large gamme de fréquences couvrant toute la gamme qui nous intéresse.

2.9.2 Signaux parasites

Un autre facteur important, le niveau de réponse parasite, peut inclure des composantes parasites relatives à l'harmonique générées par un déséquilibre dans les multiplicateurs de fréquence, composantes parasites non relatives à l'harmonique des oscillations paramétriques, et captation d'autres signaux. En général, la source de rayonnement dans un spectromètre doit être à une seule harmonique. Cependant, des harmoniques d'ordre supérieur ou inférieur peuvent également être présentes dans le spectre. Dans les cas des molécules ayant des spectres de rotation complexes, des harmoniques d'ordre supérieur rendent l'analyse spectrale plus compliquée. En utilisant les spectres du formaldéhyde nous avons vérifié la présence de la composition harmonique du signal émis par la source de rayonnement. La nouvelle chaîne de multiplication de fréquences térahertz est composée de trois étapes de multiplication par des facteurs correspondants 12, 3, et 3, et le facteur de multiplication total est 108. En supposant que le rayonnement se propage en mode

dominant TEM_{10} , des harmoniques d'ordre supérieur des deux premières étapes de multiplication seraient efficacement coupés du fait de la taille des guides d'ondes rectangulaires (voir le tableau 2.1). Ainsi, nous avons concentré nos efforts sur la recherche des harmoniques indésirables générés par le dernier tripleur de fréquence de la chaîne de multiplication. Outre l'harmonique principal $\times 3$, des harmoniques indésirables les plus probables dans ce cas sont $\times 2$, $\times 4$ et $\times 5$. Le signal de sortie du premier multiplicateur passif est compris entre 366 et 507 GHz. Le deuxième harmonique du signal se trouve dans la gamme 732 – 1014 GHz. Comme la fréquence de coupure du second multiplicateur passif est 914 GHz (voir le tableau 2.1), nous avons analysé des raies intenses du formaldéhyde mono deutéré (HDCO) dans la gamme de fréquence de 914 à 1014 GHz. Des fréquences ont été recalculées en troisième harmonique et ont été observées dans le spectre du formaldéhyde dans la gamme du spectromètre. De la même manière nous avons analysé des raies du quatrième harmonique du signal de sortie du premier multiplicateur de la gamme 1428 – 2028 GHz. Par exemple, en raison de la présence du deuxième harmonique dans la dernière étape de multiplication, la transition de HDCO $15_{0,15} - 14_{0,14}$ à 919557.056 MHz a été observée comme une raie à "fausse" fréquence 1379335.649 MHz. Le quatrième harmonique du premier multiplicateur passif est présent à la "fausse" fréquence 1129365.239 MHz, alors qu'il a été attribué à la transition de HDCO $25_{0,25} - 24_{0,24}$ à 1505820.319 MHz. Au total, dans le spectre de rotation de HDCO nous avons trouvé environ 30 caractéristiques spectrales qui pourraient être attribuées à l'absorption due aux harmoniques indésirables. Les raies avec le coefficient d'absorption inférieur à 10^{-4} ne sont pas présentes dans le spectre. Toutes les caractéristiques observées sont très faibles, généralement avec le rapport signal sur bruit inférieur à 3, et sont listé dans les tableaux 2.3 et 2.4.

Tableau 2.3. Harmoniques parasites $\times 2$ observées dans le spectre de HDCO.

Fréquence réelle en harmonique 2	Transition	α_{\max}	Fréquence en harmonique 3	Fréquence observée en harmonique 3
913501.201	$14_{3,11} - 13_{3,10}$	2.89×10^{-1}	1370251.802	1370251.718
919557.056	$15_{0,15} - 14_{0,14}$	3.72×10^{-1}	1379335.649	1379335.613
933083.000	$14_{2,12} - 13_{2,11}$	3.48×10^{-1}	1399624.500	1399624.590
954953.277	$15_{2,14} - 14_{2,13}$	3.46×10^{-1}	1432429.916	1432429.919
966301.429	$15_8 - 14_8$	1.05×10^{-1}	1449452.144	1449452.190
969053.631	$15_{5,11} - 14_{5,10}$	1.84×10^{-1}	1453580.447	1453580.548
969078.396	$15_{5,10} - 14_{5,9}$	1.84×10^{-1}	1453617.594	1453617.693
967859.943	$15_{6,9} - 14_{6,8}$	1.29×10^{-1}	1451789.915	1451790.000
967860.420	$15_{6,10} - 14_{6,9}$	1.29×10^{-1}	1451790.630	1451790.000
970756.074	$15_{4,12} - 14_{4,11}$	2.44×10^{-1}	1456134.111	1456134.016
971499.571	$15_{4,11} - 14_{4,10}$	2.44×10^{-1}	1457249.357	1457249.240
973205.601	$16_{1,16} - 15_{1,15}$	3.8×10^{-1}	1459808.402	1459808.435
978018.596	$16_{0,16} - 15_{0,15}$	3.55×10^{-1}	1467027.894	1467027.904
981022.527	$15_{3,12} - 14_{3,11}$	3.08×10^{-1}	1471533.789	1471533.860
982827.186	$15_{1,14} - 14_{1,13}$	3.84×10^{-1}	1474240.779	1474240.709
1000869.839	$15_{2,13} - 14_{2,12}$	3.68×10^{-1}	1501304.759	1501304.803
963178.168	$15_{13} - 14_{13}$	2.35×10^{-3}	1444767.252	1444767.351
963828.283	$15_{12} - 14_{12}$	6.50×10^{-3}	1445742.425	1445742.464
964452.933	$15_{11} - 14_{11}$	1.52×10^{-2}	1446679.4	1446679.387
965061.629	$15_{10} - 14_{10}$	3.17×10^{-2}	1447592.444	1447592.589
965669.417	$15_9 - 14_9$	6.02×10^{-2}	1448504.125	1448504.161
967002.551	$15_{7,9} - 14_{7,8}$	8.55×10^{-2}	1450503.827	1450503.792
967002.557	$15_{7,8} - 14_{7,7}$	8.55×10^{-2}	1450503.836	1450503.792
917823.361	$16_{3,14} - 16_{2,15}$	9.22×10^{-4}	1376735.041	1376735.163
918636.086	$17_{2,16} - 17_{1,17}$	5.76×10^{-4}	1377954.129	1377954.180

Tableau 2.4. Harmoniques parasites $\times 4$ observées dans le spectre de HDCO.

Fréquence réelle en harmonique 4	Transition	α_{\max}	Fréquence en harmonique 3	Fréquence observée en harmonique 3
1491265.452	$23_{5,18} - 22_{5,17}$	1.47×10^{-1}	1118449.089	1118449.093
1491924.370	$23_{4,20} - 22_{4,19}$	1.90×10^{-1}	1118943.277	1118943.502
1502551.622	$24_{2,23} - 23_{2,22}$	2.34×10^{-1}	1126913.717	1126913.762
1505346.720	$25_{1,25} - 24_{1,24}$	2.38×10^{-1}	1129010.04	1129010.120
1505820.319	$25_{0,25} - 24_{0,24}$	2.38×10^{-1}	1129365.239	1129365.239
1801690.637	$27_{3,24} - 26_{3,23}$	1.32×10^{-1}	1351267.978	1351268.020
1803032.736	$29_{1,28} - 28_{1,27}$	1.09×10^{-1}	1352274.552	1352274.689

Nous avons aussi découvert l'importance de l'atténuateur intégré, contrôlé par l'utilisateur, en testant un des nouvelles multiplicateurs AMC-351. Avec le minimum d'atténuation le spectre de monoxyde de carbone contient des composantes spectrales supplémentaires autour la raie prévue qui est illustré dans la figure 2.16(a). La cause de ce problème peut être le régime non linéaire du multiplicateur fonctionnant à sa capacité maximale ou des perturbations intérieurs d'appareil. L'introduction d'atténuation réduit les composantes spectrales supplémentaires (fig. 2.16(b)) et au-dessus de l'atténuation qui correspond à 2 V on a observé le profil propre de la raie (fig. 2.16(c)).

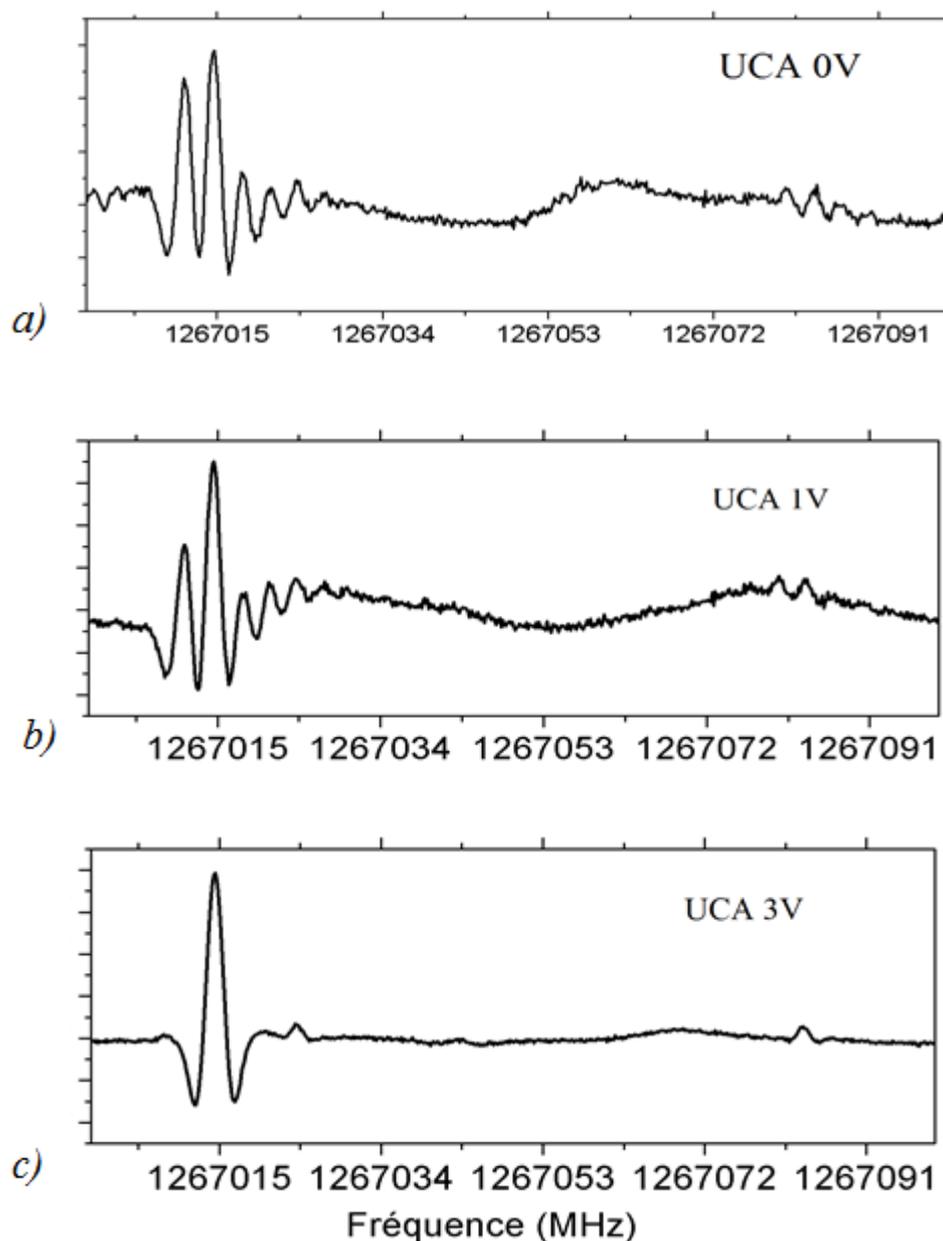


Fig. 2.16 Les échantillons de spectre de monoxyde de carbone avec différentes atténuations, mesurés avec AMC-351. a) – 0V, b) – 1V, c) – 3V.

2.9.3 Sensibilité

La sensibilité du spectromètre à la base de la nouvelle chaîne de multiplication de fréquences a été testée de deux manières.

Tout d'abord, dans les spectres du formaldéhyde mono deutéré (HDCO) et doublement deutéré (D_2CO) nous avons cherché des transitions avec les coefficients d'absorption les plus bas. Les raies les plus faibles observées pour HDCO, $35_{3,32} - 35_{2,33}$, et pour D_2CO , $27_{8,19} - 28_{6,22}$, sont

présentées dans la figure 2.17. Leurs coefficients d'absorption correspondants sont $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

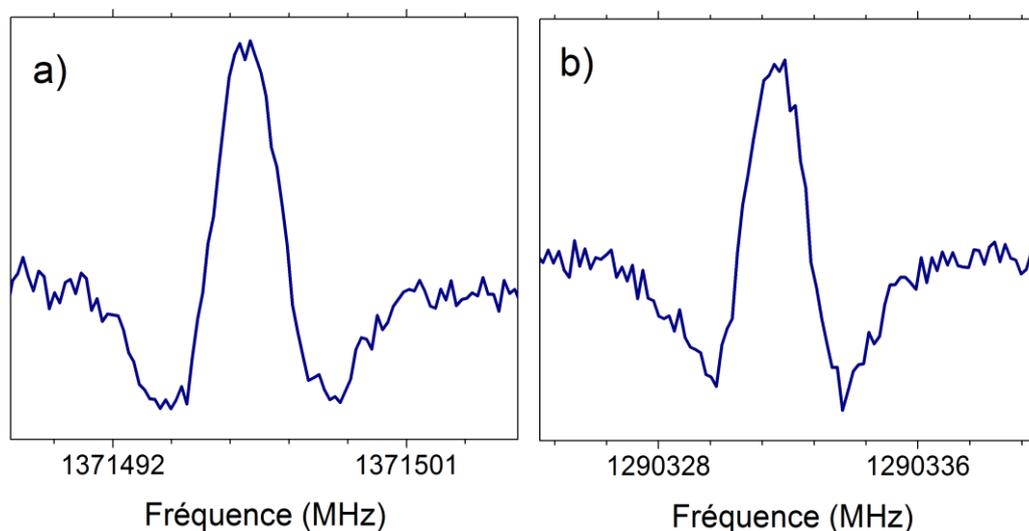


Fig. 2.17 Exemples des transitions faibles du formaldéhyde deutéré enregistrées en une seule acquisition, la vitesse d'acquisition: 25 ms/point, la constante de temps: 5 ms. (a) – transition $27_{8,19} - 28_{6,22}$ de D_2CO , $\alpha_{\text{max}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et (b) – transition $35_{3,32} - 35_{2,33}$ de HDCO , $\alpha_{\text{max}} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

Sur la base du rapport signal sur bruit des transitions les plus faibles et leurs coefficients d'absorption, le minimum de la sensibilité de l'absorption est au moins $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. L'amplitude de bruit a été déterminée comme le double de l'écart type dans un intervalle du spectre. Les coefficients d'absorption sont calculés avec le programme ASROT. Il faut noter que ce résultat a été obtenu pour des raies mesurées en une seule acquisition, avec une vitesse d'acquisition de 25 ms/point et une constante de temps de 5 ms. Un meilleur rapport signal sur bruit et par conséquent une meilleure sensibilité peut être obtenu par ralentissement de la vitesse d'acquisition et par augmentation du temps d'intégration. Ainsi, la valeur de $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ peut être considérée comme la limite supérieure de la sensibilité d'absorption minimale avec la vitesse d'acquisition spectrale plus rapide.

Deuxièmement la sensibilité peut également être estimée précisément en observant les isotopologues en abondance naturelle. Le monoxyde de carbone est une des molécules les plus abondantes dans l'Univers et a été très attentivement étudié en laboratoire, donc son spectre a été très bien modélisé, ce qui est utile pour évaluer la sensibilité absolue. Nous avons attribué des raies des espèces isotopiques ^{13}C , ^{18}O , ^{17}O en abondance naturelle, 1.1%, 0.2% et 0.037%, respectivement. Les transitions de CO ont été mesurées dans la gamme THz dans une cellule

d'absorption 2.2 m à la pression de 5 μ bar. Le tableau 2.5 présente des fréquences mesurées de ^{13}CO , C^{18}O , C^{17}O en abondance naturelle et des rapports signal sur bruit (S/B). Le rapport signal sur bruit élevé indique bonne qualité des nouveaux multiplicateurs. La transition de $^{13}\text{CO } J = 10$ a le rapport signal sur bruit plus bas en raison d'être à l'extrémité inférieure de la gamme des multiplicateurs où la puissance de sortie est plus basse.

Tableau 2.5. Fréquences observées des isotopologues CO mesurées en abondance naturelle.

Transition $J' - J$	Isotopologues	Fréquences observées (MHz)	S/B
12-11	C^{17}O	1347115.130(50)	2.5
12-11	C^{18}O	1316244.074(30)	5.5
13-12	C^{18}O	1425714.884(30)	9
10-9	^{13}CO	1101349.440(50)	3.5
11-10	^{13}CO	1211329.652(50)	13
12-11	^{13}CO	1321265.460(30)	40
13-12	^{13}CO	1431153.038(30)	42

Le tableau 2.6 représente une comparaison entre les fréquences de rotation de CO mesurées dans notre travail et les mesures avec des incertitudes de 5 à 13 kHz de la référence [57].

Table 2.6. Comparaison entre les fréquences de rotation du monoxyde de carbone mesurées dans ce travail et les résultats de la référence [57].

Transition $J' - J$	ν_{exp} (MHz) réf. [57]	$\Delta\nu_{\text{exp}}$ (kHz) réf. [57]	ν_{exp} (MHz) ce travail	$\Delta\nu_{\text{exp}}$ (kHz) ce travail
10 - 9	1151985.452	11	1151985.438	20
11 - 10	1267014.486	5	1267014.483	20
12 - 11	1381995.105	13	1381995.099	20
13 - 12	1496922.909	12	1496922.911	20

Aussi dans les spectres du formaldéhyde nous avons attribué des raies des espèces isotopiques substituées une fois par ^{13}C , ^{18}O , ^{17}O , et doublement substitués par $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (abondance naturelle de 0.002%) de HDCO et D_2CO .

2.9.4 Précision

La spectroscopie d'absorption à haute résolution, où la largeur Doppler est environ 1 partie en 10^6 (la largeur Doppler d'une raie de HDCO à 1.3 THz est de 2.9 MHz), fournit une méthode

pratique pour vérifier la précision d'une source d'oscillateur local. La précision avec laquelle le centre d'une transition peut être déterminé, est calculée par trois méthodes :

1. Une règle empirique :

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\nu_{line}}{2 SNR} + \Delta f_{abs}, \quad (2.6)$$

où Δf_{abs} - l'incertitude de la fréquence absolue et $\Delta\nu_{line}$ - la largeur de raie (à mi-hauteur). L'incertitude de la fréquence absolue est obtenue à l'aide d'un étalon au rubidium. Elle est relativement petite et peut être négligée. Pour une transition intense de D₂CO la mi-largeur à mi-hauteur de Doppler à 300 K est de 1.1×10^{-6} (~ 1.3 MHz HWHM) donc la précision est environ de 1 kHz.

2. Par la formule :

$$\Delta\nu = \frac{1}{SNR} \sqrt{\Delta\nu_{res} \Delta\nu_{line}}, \quad (2.7)$$

où $\Delta\nu_{res}$ est le pas de fréquence. La précision obtenue de 0.3 kHz nous présente la précision de mesures maximum réalisable.

3. Les transitions mesurées ont été divisées en deux parties, une contient les transitions faibles avec des raies asymétriques et la deuxième contient les transitions intenses avec le rapport signal sur bruit supérieur à 10:1. Les moyennes quadratiques des mesures des fréquences ont été calculées séparément. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.7.

Dans le dernier cas la précision est moins bonne car la présence d'onde stationnaire est prise en compte.

Tableau 2.7. Les moyennes quadratiques des mesures des fréquences de formaldéhyde

	Transitions	Nombre de transitions	Précision (kHz)
D ₂ CO	faible	78	73
	intenses	377	19
HDCO	faible	128	84
	intenses	433	19

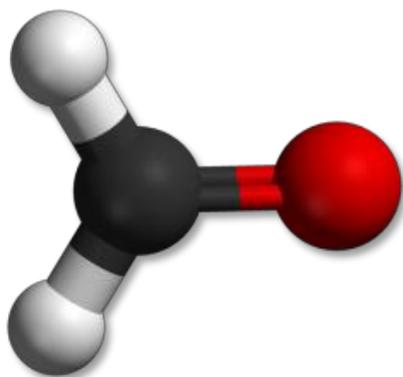
Voici pour résumer les performances de spectromètre :

- la gamme de fréquences : 0.075 – 1.5 THz
- capacité de couverture de fréquence: > 80 % de la gamme du spectromètre

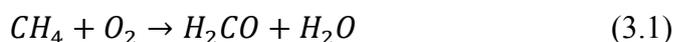
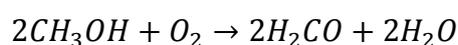
- puissance de sortie de la chaîne de multiplication: de 5 μW à 5 mW
- résolution:
 - limité par la largeur Doppler
 - des raies observées ont généralement le profil de Voigt ou Galatry avec des contributions Doppler et Lorentz sensiblement égales
 - le pas de fréquence est adapté pour avoir au minimum 10 points sur la largeur à mi-hauteur de la raie pour ajustement correct du profil
- sensibilité: 10^{-6} cm^{-1}
- temps typique d'acquisition: 35 ms/point (min: 25 ms)
- six jours sont nécessaires pour enregistrer toute la gamme complète du spectromètre à haute résolution

Chapitre 3 Formaldéhyde

3.1. Introduction. Intérêt atmosphérique.



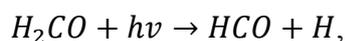
Le formaldéhyde (H_2CO) est une molécule organique simple qui joue un rôle important dans la chimie de l'atmosphère et de la combustion. Il provient des émissions primaires comme la combustion de la biomasse, et c'est aussi un produit d'oxydation du méthane, méthanol et de différents composés organiques volatils :



Le formaldéhyde est éliminé de l'atmosphère principalement par la photolyse et par la réaction avec le radical hydroxyle OH :



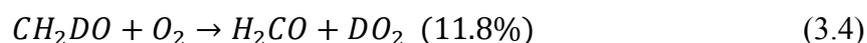
La photodissociation de H_2CO est une source importante de l'hydrogène moléculaire H_2 et du monoxyde de carbone CO dans l'atmosphère, environ la moitié du H_2 atmosphérique est produite de cette manière [58] :



L'hydrogène moléculaire est le deuxième gaz réducteur le plus abondant dans l'atmosphère après le méthane. Il est étroitement lié au cycle du carbone. H_2 a été proposé comme une source d'énergie alternative puisque son produit de combustion est plus favorable à l'environnement par rapport aux combustibles hydrocarbures conventionnels. Les conséquences potentielles comprennent des réductions des émissions de CO_2 , de NO_x et des hydrocarbures, des concentrations plus basses d'ozone troposphérique, et une augmentation de vapeur d'eau [59].

De nombreux processus chimiques et physiques modifient la répartition des espèces isotopiques dans l'atmosphère. L'étude de la répartition des isotopes stables peut fournir des informations supplémentaires sur certains phénomènes atmosphériques, y compris la pollution atmosphérique, le réchauffement climatique, l'appauvrissement de la couche d'ozone et sur l'histoire du climat de la Terre [60]. Les effets isotopiques du deutérium sont particuliers en raison

du plus grand changement relatif de masse pour une paire d'isotopes stables d'un élément. La principale source de formaldéhyde dans l'atmosphère, le méthane, est appauvri en deutérium, tandis que l'hydrogène moléculaire produit par la photolyse du formaldéhyde est fortement enrichi en deutérium. Dans la plupart des cas, l'isotopologue lourd réagit plus lentement avec les espèces radicalaires que l'isotopologue plus abondant conduisant à un enrichissement d'isotopologues lourds dans le H₂CO restant [59]. Il a été montré qu'il y a un grand enrichissement en deutérium dans la formation de formaldéhyde à partir du radical méthoxy mono deutéré [61,58].



La composition isotopique est très sensible à l'évolution des effets isotopiques cinétiques de la photolyse du formaldéhyde. Le formaldéhyde normal, H₂CO, est une espèce principale, alors que H₂¹³CO est le plus fréquent des espèces isotopiques mineures, suivie par H₂C¹⁸O, H₂C¹⁷O, et H₂¹³C¹⁸O. Le formaldéhyde mono deutéré, HDCO, a suscité un intérêt croissant, car l'abondance du deutérium est un traceur utile dans les cycles de carbone et d'hydrogène [62]. Le formaldéhyde doublement deutéré, D₂CO, est d'une importance mineure dans l'atmosphère en raison de sa plus faible abondance. Les effets isotopiques cinétiques de la photolyse de HDCO ainsi que de D₂CO ont été déterminés dans plusieurs études [58,63,64].

3.2. Intérêt spectroscopique

Le formaldéhyde est une molécule qui a été très bien étudiée expérimentalement ainsi que théoriquement par différentes techniques y compris la spectroscopie dans la région térahertz. En particulier, plus que 400 articles sont consacrés à son spectre rotationnel. Par exemple, les spectres de rotation de H₂CO ont été mesurés dans la gamme jusqu'au 2.6 THz en utilisant différents spectromètres [65]. Les mesures térahertz ont permis de déterminer toutes les constantes de rotation et de distorsion centrifuge jusqu'à sixième ordre et plusieurs constantes octiques. L'incertitude de mesure de fréquence dans la gamme de 0.8 à 2.6 THz était comprise entre 500 kHz et 1 MHz. En 2003 la partie du spectre de H₂CO a été remesurée dans les gammes de fréquence 0.830 – 0.957 THz et 1.76 – 2.01 THz avec la précision de 20 à 50 kHz en utilisant le spectromètre à bande latérale pour les applications térahertz à Cologne [66]. Et en 2012 l'état fondamental du formaldéhyde a été analysé dans la gamme de 0.7 à 1.8 THz avec une incertitude comprise entre 50 et 80 kHz à Dunkerque [67]. Ces nouvelles mesures ont permis d'améliorer la précision des constantes de distorsion.

La spectroscopie en laboratoire comprend aussi des mesures des espèces isotopiques ainsi que des isotopologues mono (HDCO) et doublement deutérés (D₂CO). Les spectres des espèces isotopiques du formaldéhyde D, ¹³C, ¹⁸O ont été mesurés par Takagi et Oka [68] et ensuite remesurés dans la gamme de 8 à 370 GHz par Dangoisse *et al.* [69]. Grâce à ces études les paramètres structurels et rotationnels ont été déterminés. Ensuite, les spectres submillimétriques et térahertz de HDCO et D₂CO ont été analysés dans la gamme de fréquence de 5 à 2000 GHz à l'université de Cologne en collaboration avec autres groupes [70]. Les espèces deutérées ont également été étudiées en utilisant la spectroscopie infrarouge lointain à transformée de Fourier [71,72]. En résumé, pour l'espèce isotopique principale H₂CO une bonne précision des mesures de 0.02 à 0.05 MHz a été obtenue dans toute la gamme de fréquences de l'expérience jusqu'à 2 THz. En même temps les fréquences de transition pour HDCO et D₂CO dans la gamme de fréquence supérieure à 1 THz ont été mesurées avec une précision comprise entre 0.3 et 1 MHz, ce qui est insuffisant.

En effet pour déterminer les paramètres de l'Hamiltonien de rotation on utilise l'ajustement par la méthode des moindres carrés pondérés où le poids de chaque fréquence expérimentale est estimé comme l'inverse du carré de l'incertitude des mesures. Dans l'ajustement, les mesures dans le domaine térahertz sont combinées avec les mesures de haute précision (0.005 à 0.2 MHz). Cette combinaison est défavorable aux mesures térahertz car à cause de leurs faibles poids statistiques celles-ci n'influent pas significativement les paramètres de l'Hamiltonien. Pour la même raison les données infrarouges lointaines [71,72] n'ont pas été considérées dans ce travail, car la précision des mesures est de 5 MHz et 3 MHz pour D₂CO et D₂¹³CO respectivement.

Par conséquent il y a un intérêt pour une nouvelle étude à haute résolution et précision des spectres de rotation du formaldéhyde deutéré dans la gamme de fréquences au-delà de 1 THz. En plus le formaldéhyde est une molécule légère dont le maximum d'absorption à la température ambiante se trouve autour de 1.5 THz ce qui fait d'elle une bonne candidate pour tester les sources de rayonnement térahertz. Ainsi les deux principaux objectifs de l'étude du spectre de rotation de HDCO et D₂CO sont : (1) caractériser la nouvelle chaîne de multiplication de fréquence dans la gamme de fréquences de 1.1 à 1.5 THz ; et (2) fournir des fréquences de transition très précises et améliorer les paramètres de l'Hamiltonien de rotation. Le deuxième objectif est aussi très important pour les applications astrophysiques puisque le formaldéhyde est omniprésent dans le milieu interstellaire et ses deux isotopologues deutérés ont été détectés dans différentes sources astronomiques. En particulier, l'amélioration de la précision des prédictions des fréquences pour le formaldéhyde deutéré au-dessus de 1 THz devrait représenter un intérêt pour la mission du télescope Herschel. Les principaux résultats des tests de la nouvelle chaîne de multiplication ont été présentés dans le chapitre 2. Dans ce chapitre nous nous concentrerons sur le deuxième objectif et présenterons

l'analyse des spectres de rotation de l'état fondamental des espèces du formaldéhyde deutéré HDCO et D₂CO ainsi que leurs espèces isotopiques ¹³C, ¹⁷O et ¹⁸O.

3.3. Conditions expérimentales

Les spectres de rotation de deux isotopologues deutérés du formaldéhyde ont été mesurés dans la gamme de fréquence entre 1.1 et 1.52 THz en utilisant le spectromètre térahertz à Lille. Les échantillons commerciaux (Eurisotop) de HDCO et D₂CO de pureté de 99% ont été utilisés. La pression du gaz dans la cellule d'absorption longue de 2 m était environ 30 μbar, et environ 1 μbar pour mesurer les raies les plus intenses sans saturation. Les spectres ont été enregistrés en utilisant la modulation de fréquence de la source avec une déviation de fréquence de 10 kHz, un pas de fréquence de 0.168 MHz, une constante de temps de l'amplificateur synchrone de 5 ms, et un délai ≥ 25 ms entre chaque acquisition pour atteindre la nouvelle fréquence. La précision des mesures de fréquence est de 30 kHz pour une raie intense et isolée et de 100 kHz pour une raie faible avec un profil d'absorption déformé.

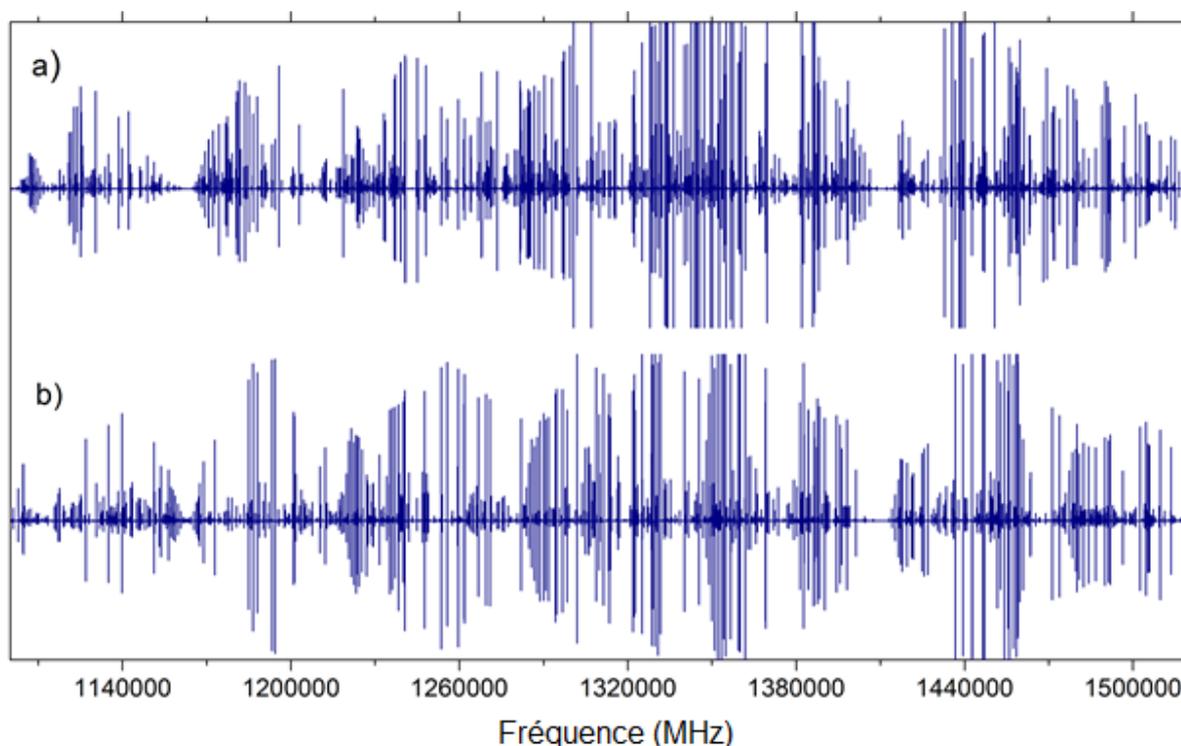


Fig. 3.1 Spectres térahertz de HDCO (a) et D₂CO (b) dans la gamme de fréquence de 1.1 à 1.52 THz.

La figure 3.1 montre les spectres de rotation de deux isotopologues deutérés du

formaldéhyde HDCO et D₂CO. Comme on peut le voir, le spectre de HDCO est plus dense, et est un peu plus compliqué à analyser en raison de la présence des faibles transitions de type *b* en plus des transitions intenses de type *a*. Chaque raie dans les spectres représente une transition entre deux niveaux rotationnels de la molécule qui appartiennent à un seul état de vibration. Dans ce travail nous considérons seulement la structure de rotation de l'état fondamental du formaldéhyde. Comme on peut le voir sur la figure 3.1 des raies très intenses dans les spectres sont déformées, puisque leurs minimum et maximum du profil de raie ne correspondent pas au rapport habituel de 1/2. La déformation est provoquée par l'absorption saturée sous les conditions expérimentales indiquées ci-dessus. Afin d'éviter la saturation, les raies les plus intenses ont été remesurées à faible pression de 1 µbar. La figure 3.2(a) illustre une des raies saturées de D₂CO qui correspond à la transition $J_{K_a K_c} = 24_{2,22} \leftarrow 23_{2,21}$ avec un coefficient d'absorption de $1.22 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La raie non saturée avec le profil de raie correct est indiquée sur la figure 3.2(b).

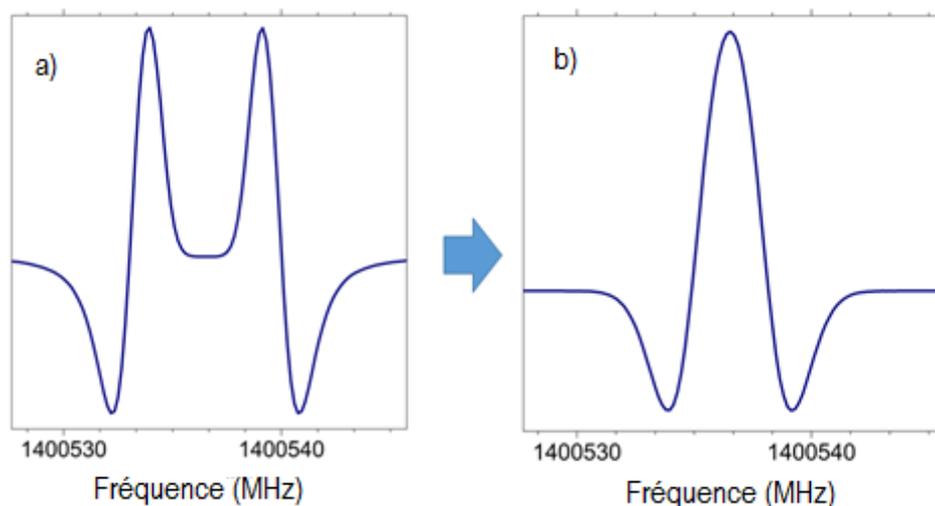


Fig. 3.2 (a) - Exemple de profil d'absorption saturée de la transition $J_{K_a K_c} = 24_{2,22} \leftarrow 23_{2,21}$ de D₂CO observé dans une cellule d'absorption de 2 m de longueur, avec une pression du gaz de 30 µbar. (b) - La même transition sans saturation enregistrée sous une pression réduite de 1 µbar.

3.4. Analyse des spectres de HDCO et D₂CO

De point de vue de la spectroscopie de rotation le formaldéhyde est une toupie asymétrique. Les espèces isotopiques H₂CO et D₂CO appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} et l'espèce HDCO appartient au groupe C_s, car elle ne possède pas d'axe de symétrie de rotation, mais seulement le plan de symétrie. Le paramètre d'asymétrie $\kappa = -0.89$ et $\kappa = -0.94$ pour D₂CO et HDCO respectivement, est proche de la limite de toupie symétrique allongée. Grâce au caractère symétrique

du D_2CO cette espèce a une seule projection du moment dipolaire non nulle $\mu_a = 2.35 D$ [73], et par conséquent dans le spectre du D_2CO on ne peut observer que des transitions de type a .

Contrairement à D_2CO la symétrie associée à deux particules identiques est d'ordre inférieur dans le $HDCO$. Le centre de masse n'est plus sur l'axe de liaison C-O, et les axes principaux d'inertie sont tournés dans le plan de la molécule. Par conséquent $HDCO$ possède aussi un faible moment dipolaire perpendiculaire à l'axe internucléaire $\mu_b = 0.195 D$ ($\mu_a = 2.33 D$) [74] et les transitions de type b sont également permises.

Pour les espèces isotopiques $HDCO$ et D_2CO l'analyse initiale des transitions de rotation de l'état fondamental était basée sur les résultats de Bocquet *et al.* [70] où toutes les études précédentes ont également été résumées. Dans les articles [70] et [71], les ajustements définitifs ont été effectués en utilisant la réduction A de l'Hamiltonien de Watson couramment utilisée. Dans les études suivantes [72,66,75] les deux réductions A et S ont été comparées. Il a été démontré sur les spectres de rotation de $H_2^{13}CO$ et H_2CO qu'en utilisant la réduction S la convergence des termes diagonaux de distorsion centrifuge dépendants du nombre quantique J est plus rapide que dans la réduction A, et par conséquent la réduction S est plus préférable pour prédire les spectres de rotation du formaldéhyde.

Premièrement, nous avons reproduit l'ajustement des données de Bocquet *et al.* [70] dans la réduction A. L'ensemble de données n'était pas suffisant pour bien déterminer tous les paramètres d'ordre octique, plusieurs constantes ont été fixées à zéro. Les conditionnements (relation 1.144) des deux ajustements pour $HDCO$ et D_2CO étaient très élevés, ce qu'indique des corrélations possibles entre les paramètres. Les ajustements ont été jugés comme pas complètement satisfaisants. Ensuite, nous avons effectué les ajustements pour les deux isotopologues du formaldéhyde dans la réduction S. Les résultats sont comparés dans les tableaux 3.1 et 3.2. Contrairement aux résultats de l'ajustement avec la réduction A, pour reproduire les fréquences expérimentales avec approximativement la même précision, nous avons besoin de moins de constantes de distorsion centrifuge avec la réduction S. Les constantes quadratiques diagonales et les constantes δ_J et d_1 sont de grandeur comparable, les valeurs des constantes sextiques et octiques de distorsion centrifuge dans la réduction S sont un peu inférieures par rapport à leurs contreparties dans la réduction A. On peut remarquer que la constante Φ_{KJ} pour D_2CO n'est pas du même signe que son équivalente H_{KJ} . Si on regarde l'ordre de grandeur des constantes non diagonales de distorsion centrifuge dépendantes du nombre quantique K_a , d_K et ϕ_K , on peut voir que la convergence de l'Hamiltonien est plus rapide dans la réduction S.

Tableau 3.1. Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de D₂CO dans les réductions A et S, les déviations standards de l'ajustement (rms), et les déviations standards pondérées (wrms).

Réduction A		Réduction S		
Paramètre	[70]	[70]	Présent travail	Paramètre
A/MHz	141653.5568(19)	141653.5967(17)	141653.59272(66)	A/MHz
B/MHz	32283.56580(45)	32282.50561(40)	32282.50636(17)	B/MHz
C/MHz	26185.31630(40)	26186.34687(35)	26186.34731(16)	C/MHz
Δ_J /kHz	52.7931(11)	45.73180(90)	45.73244(25)	D_J /kHz
Δ_{JK} /kHz	620.309(11)	662.5965(80)	662.5698(22)	D_{JK} /kHz
Δ_K /kHz	4484.385(91)	4449.68(10)	4449.479(34)	D_K /kHz
δ_J /kHz	11.45597(20)	-11.44604(11)	-11.446664(54)	d_1 /kHz
δ_K /kHz	522.7959(71)	-3.528952(53)	-3.528474(25)	d_2 /kHz
Φ_J /Hz	0.16390(72)	0.02679(48)	0.02749(11)	H_J /Hz
Φ_{JK} /Hz	16.865(28)	3.143(11)	3.1105(42)	H_{JK} /Hz
Φ_{KJ} /Hz	-34.94(14)	13.367(44)	13.1813(77)	H_{KJ} /Hz
Φ_K /Hz	509.0(15)	486.3(17)	482.01(43)	H_K /Hz
φ_J /Hz	0.07037(32)	0.04427(13)	0.045289(39)	h_1 /Hz
φ_{JK} /Hz	8.767(15)	0.06652(11)	0.065636(30)	h_2 /Hz
φ_K /Hz	309.06(43)	0.024460(17)	0.024448(12)	h_3 /Hz
L_{JK} /mHz	-0.982(19)	-0.0709(56)	-0.0363(22)	L_{JK} /mHz
L_{KKJ} /mHz	9.97(80)	0.0	0.788(15)	L_{KKJ} /mHz
l_J /mHz	-0.00300(15)	0.0	0.0	l_1 /mHz
l_{JK} /mHz	0.128(11)	0.0	0.0	l_2 /mHz
l_{KJ} /mHz	-17.89(39)	-0.000932(28)	-0.000695(13)	l_3 /mHz
l_K /mHz	0.0	-0.0001788(80)	-0.0002307(24)	l_4 /mHz
k^a			80	k^a
N^b	312	312	686	N^b
rms(MHz)	0.343	0.348049	0.235	rms(MHz)
wrms	0.62	0.625514	0.72	wrms

^a Conditionnement^b Nombre de raies de fréquences distinctes dans l'ajustement.

Tableau 3.2. Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de HDCO dans les réductions A et S, les déviations standards de l'ajustement (rms), et les déviations standards pondérées (wrms).

Réduction A		Réduction S		
Paramètre	[70]	[70]	Présent travail	Paramètre
A/MHz	198118.3257(39)	198118.3533(43)	198118.35720(75) ^a	A/MHz
B/MHz	34910.53736(65)	34909.10605(74)	34909.10614(15)	B/MHz
C/MHz	29561.46242(60)	29562.87093(67)	29562.87141(16)	C/MHz
Δ_J /kHz	63.9404(21)	58.2547(23)	58.25351(27)	D_J /kHz
Δ_{JK} /kHz	727.019(21)	761.064(24)	760.9743(35)	D_{JK} /kHz
Δ_K /kHz	11080.37(13)	11051.93(12)	11052.942(35)	D_K /kHz
δ_J /kHz	11.73373(27)	-11.72041(27)	-11.720560(57)	d_1 /kHz
δ_K /kHz	710.531(21)	-2.842106(91)	-2.841587(23)	d_2 /kHz
Φ_J /Hz	0.1674(18)	0.0443(16)	0.04072(16)	H_J /Hz
Φ_{JK} /Hz	24.155(59)	5.448(30)	5.2060(71)	H_{JK} /Hz
Φ_{KJ} /Hz	-105.75(38)	-40.80(18)	-42.765(26)	H_{KJ} /Hz
Φ_K /Hz	2089.2(16)	2040.1(18)	2093.95(68)	H_K /Hz
φ_J /Hz	0.06810(42)	0.04849(42)	0.049922(40)	h_1 /Hz
φ_{JK} /Hz	12.546(55)	0.06246(25)	0.060485(31)	h_2 /Hz
φ_K /Hz	725.0(20)	0.019886(49)	0.0199820(81)	h_3 /Hz
L_{JK} /mHz	-1.119(36)	-0.3140(98)	-0.0811(43)	L_{JK} /mHz
L_{JK} /mHz	-6.42(21)	0.0	-0.427(25)	L_{JK} /mHz
L_{KKJ} /mHz	33.6(21)	0.0	18.768(63)	L_{KKJ} /mHz
L_K /mHz	0.0	0.0	-551.2(41)	L_K /mHz
l_{KJ} /mHz	-40.71(90)	-0.001439(17)	-0.000716(10)	l_3 /mHz
l_K /mHz	0.0	0.0	-0.0001789(23)	l_4 /mHz
k^a			158	k^a
N^b	219	219	675	N^b
rms(MHz)	0.128213	0.191650	0.053	rms(MHz)
wrms	0.840063	0.969867	0.74	wrms

^a Conditionnement^b Nombre de raies de fréquences distinctes dans l'ajustement.

A l'aide du nouvel ensemble des constantes de rotation et de distorsion centrifuge, nous avons calculé les prévisions des fréquences initiales pour les HDCO et D₂CO. L'attribution des spectres était assez simple, car les fréquences de transitions prédites se trouvaient dans l'intervalle de 0.1 à 0.5 MHz des positions des raies observées. Nous avons commencé l'attribution par les transitions les plus intenses de branche R avec le nombre quantique $K_a = 0/1$, car elles sont le moins sensibles à la distorsion centrifuge. Les prévisions ont été améliorées étape par étape tant que

des nouvelles mesures ont été ajoutées dans l'ajustement. L'étape suivante était d'augmenter en nombre quantique K_a et d'attribuer les raies des branches Q et P. Finalement, nous avons attribué les transitions jusqu'aux nombres quantiques $J_{max}, K_{a_{max}} = 40, 22$ pour D_2CO et $J_{max}, K_{a_{max}} = 38, 17$ pour HDCO.

L'ajustement des données a été réalisé avec la version modifiée du programme ASFIT [76] en utilisant l'Hamiltonien de Watson dans la réduction S et la représentation I' . Les ensembles finaux de mesures à haute résolution pour les principales espèces isotopiques HDCO et D_2CO se composent de 675 et 686 raies respectivement. Comparativement aux 219 et 312 fréquences des transitions de HDCO et D_2CO disponibles de [70], l'étude actuelle représente une extension significative dans l'ensemble des transitions de rotation pour le formaldéhyde deutéré. Les résultats des ajustements sont présentés dans les dernières colonnes des tableaux 3.1 et 3.2. Les nouvelles mesures en laboratoire ont permis d'améliorer les valeurs des constantes de rotation et de distorsion centrifuge qui avaient été déterminées avant, et de déterminer plusieurs nouvelles constantes octiques.

Dans l'ajustement certaines fréquences de transitions mesurées dans les travaux antérieurs présentaient de grandes différences avec les fréquences théoriques. Soupçonnant une erreur expérimentale ces fréquences ont été exclues de l'ajustement final. La déviation standard dans l'ajustement de D_2CO est plus élevée par rapport à celle de HDCO, vu que l'ensemble de données des études précédentes contient des transitions avec l'incertitude comprise entre 1 kHz et 1 MHz, tandis que l'incertitude pour les transitions de HDCO est de 5 – 300 kHz.

3.5. Analyse des espèces isotopiques ^{13}C , ^{17}O , ^{18}O

Pour les espèces isotopiques ^{13}C , ^{17}O , ^{18}O de HDCO et D_2CO mesurées en abondance naturelle, des prévisions initiales des fréquences ont été calculées de la façon suivante. Pour les isotopologues étudiés précédemment, l'ensemble de départ des paramètres était composé des constantes de rotation disponibles dans la littérature [69]. Puisque la substitution isotopique ne modifie significativement le champ de force de la molécule, pour l'ajustement initial nous avons utilisé les constantes de distorsion centrifuge jusqu'à sixième ordre des résultats de l'analyse de HDCO et D_2CO . Nous avons ajusté des transitions de rotation de [69] pour prédire les spectres expérimentaux dans la gamme térahertz. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'information sur les spectres de rotation de $HDC^{17}O$, $D_2C^{17}O$, $HD^{13}C^{18}O$, $D_2^{13}C^{18}O$, $HDC^{18}O$. Par conséquent, les valeurs initiales des constantes de rotation de ces espèces ont été calculées par un programme spécialement écrit à cette fin, comme expliqué ci-après.

Chaque constante de rotation est liée au moment d'inertie de la molécule par la relation :

$$\beta_g = \frac{h}{8\pi^2 c I_g}, \quad (3.7)$$

où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière, I_g est une composante principale du moment d'inertie, $g = a, b, c$ et $\beta = A, B, C$. Le moment d'inertie d'une molécule dépend des masses des atomes, m_i , et de leur distance à l'axe de rotation r_i :

$$I = \sum_i m_i r_i^2. \quad (3.8)$$

Les trois moments principaux d'inertie pour chaque espèce isotopique de HDCO et D₂CO ont été calculés par la diagonalisation de la matrice du tenseur d'inertie (Chapitre 1, formule 1.40). Dans les calculs nous avons utilisé des paramètres de la structure du formaldéhyde déterminée par Takagi et Oka [68]. Ils sont représentés sur la figure 3.4 et dans le tableau 3.3.

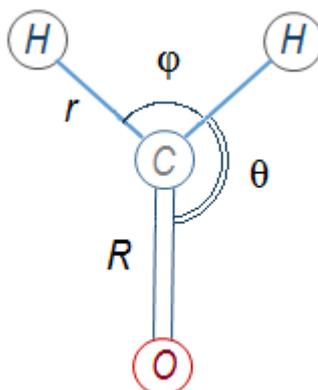


Fig. 3.4 Structure du formaldéhyde [68].

Tableau 3.3. Paramètres structuraux du formaldéhyde deutéré [68].

D ₂ CO	HDCO
R = 1.2078 ± 0.003 Å	R = 1.2078 ± 0.003 Å
r = 1.1117 ± 0.007 Å	r = 1.1161 ± 0.007 Å
φ = 116°37' ± 40'	φ = 116°31' ± 40'

Pour chaque espèce isotopique nous avons utilisé les masses des atomes correspondants :

Atome	Masse molaire (g/mol)
H	1.007825
D	2.014102
¹² C	12.000000
¹³ C	13.003355
¹⁶ O	15.994915
¹⁷ O	16.999132
¹⁸ O	17.999160

Le moment d'inertie calculé à partir de la structure moléculaire qui indique les positions moyennes des noyaux dans l'état fondamental de vibration, ici noté par I_0 , est différent de celui obtenu expérimentalement. Le moment d'inertie obtenu à partir des constantes rotationnelles est affecté par des interactions de rotation-vibration de point zéro et des interactions électroniques. Il peut être écrit dans la forme suivante (pour la forme plus détaillé voir [68,77]) :

$$I_{exp} = I_0 + I_{r-v} + I_{el}. \quad (3.9)$$

Les deux derniers termes dans ce travail sont combinés en un seul, ΔI , qui représente toutes les interactions de vibration et électroniques. L'effet causé par ces interactions est plus important dans le cas des molécules légères comme le formaldéhyde et doit être pris en compte. Les corrections ΔI pour HDCO et D₂CO ont été obtenues de la formule 3.9 :

$$\beta_{g\ exp} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{g\ exp}} = \frac{h}{8\pi^2 c (I_{g\ 0} + \Delta I_g)} \quad (3.10)$$

où β_{exp} ($\beta = A, B, C$) est la valeur expérimentale d'une constante rotationnelle et I_0 est le moment d'inertie dans la position d'équilibre. Ici :

$$\Delta I = \frac{h}{8\pi^2 c \beta_{g\ exp}} - I_{g\ 0}. \quad (3.11)$$

Puisque la substitution isotopique ne modifie pas significativement la structure de la molécule, les corrections ΔI sont supposées être les mêmes pour chacune espèce isotopique ¹³C, ¹⁷O, ¹⁸O pour HDCO et D₂CO respectivement. En tenant compte des corrections ΔI , des paramètres structuraux et des masses des atomes le programme calcule les moments principaux d'inertie et ensuite les constantes rotationnelles pour chacune des espèces isotopiques du formaldéhyde deutéré. Nous avons comparé les valeurs expérimentales avec celles calculées à partir de la structure. Comme on

peut le voir au tableau 3.4 la précision des calculs pour les constantes B et C est comprise entre 1 et 5 MHz, et pour la constante A – de 10 à 20 MHz, selon les espèces isotopiques. Les prévisions basées sur ces constantes combinées avec des constantes de distorsion centrifuge de D₂CO et HDCO ont permis l’attribution relativement facile des raies de rotation dans la gamme térahertz. La principale complication consistait au faible rapport signal sur bruit pour les espèces isotopiques les plus rares comme HD¹³C¹⁸O et D₂¹³C¹⁸O (figure 3.5).

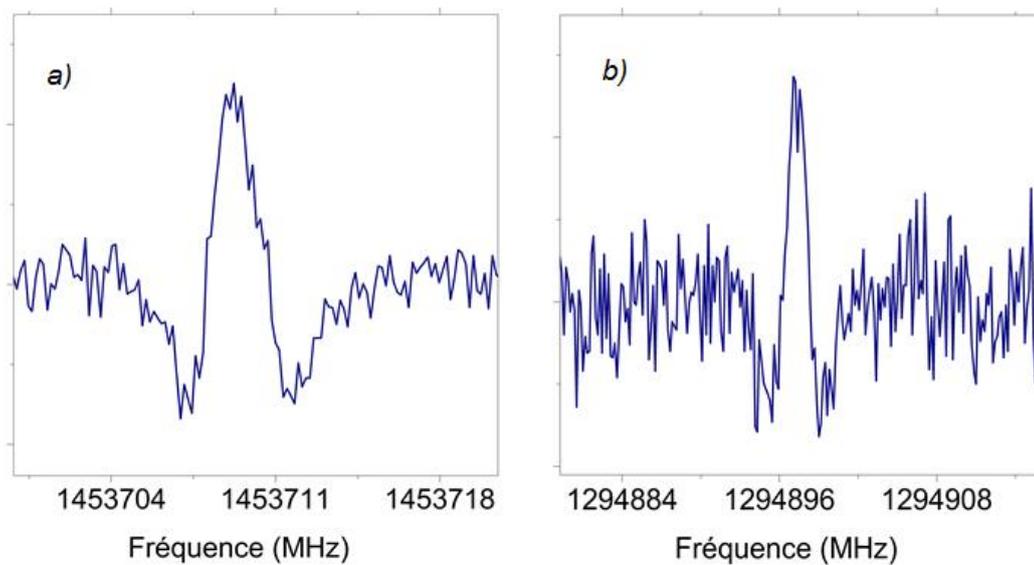


Fig. 3.5 Exemples des transitions des espèces isotopiques du formaldéhyde deutéré (a) – transition $J_{K_a K_c} = 29_{0,29} \leftarrow 28_{0,28}$ de D₂¹³C¹⁸O, et (b) – transition $J_{K_a K_c} = 22_{2,21} \leftarrow 21_{2,20}$ de HD¹³C¹⁸O.

Dans les ajustements finaux des espèces isotopiques toutes les raies attribuées ont également été combinées avec les mesures précédentes, lorsqu’elles étaient disponibles [69,70]. Les résultats des ajustements sont présentés dans les tableaux 3.5 et 3.6. Les tableaux contiennent les valeurs des paramètres ajustés, leurs déviations standards, nombre des raies de chaque ensemble de données, la déviation standard de l’ajustement (rms), la déviation standard pondérée (weighted rms), et le conditionnement. Ce dernier, un des critères de l’ajustement, a été utilisé pour confirmer le choix des paramètres ajustés et fixes et pour vérifier des incohérences dans l’ensemble de données. Pour les espèces isotopiques rares le nombre limité des raies de rotation attribuées n’a pas permis de bien déterminer plusieurs constantes sextiques de distorsion centrifuge pour HD¹³C¹⁸O et D₂¹³C¹⁸O et la constante H_K pour les espèces ¹⁷O et ¹⁸O. En même temps, les résultats de l’ajustement sans paramètres sextiques étaient mauvais, avec le conditionnement très élevé. Pour cette raison dans les ajustements nous avons décidé de fixer les constantes pas bien déterminées aux valeurs correspondantes des isotopologues principaux. Dans les ajustements de toutes les espèces

isotopiques nous avons un bon accord en ordre de grandeur et en signe entre les paramètres, donc nous pouvons justifier le choix de la réduction S pour le formaldéhyde deutéré.

Tableau 3.4. Comparaison des constantes de rotation A, B et C expérimentales avec les constantes calculées à partir de la structure du formaldéhyde.

Par.	Valeur théorique/ MHz	Valeur expérimentale/ MHz	Exp. – Théor./ MHz	Valeur théorique/ MHz	Valeur expérimentale/ MHz	Exp. – Théor./ MHz
	D ₂ ¹³ CO			HD ¹³ CO		
A	141653.576	141668.485	14.9	197622.675	197648.210	25.5
B	31729.022	31732.267	3.2	34187.139	34191.200	4.1
C	25820.980	25823.499	2.5	29032.785	29035.860	3.1
	D ₂ C ¹⁸ O			HDC ¹⁸ O		
A	141653.576	141649.244	-4.3	198008.916	198003.909	-5.0
B	30588.404	30594.801	6.4	33132.843	33139.763	6.9
C	25060.498	25064.163	3.7	28276.772	28281.233	4.5
	D ₂ C ¹⁷ O			HDC ¹⁷ O		
A	141653.576	141651.326	-2.3	198060.077	198057.580	-2.5
B	31385.203	31388.673	3.5	33968.235	33971.986	3.8
C	25592.820	25594.784	2.0	28884.081	28886.478	2.4
	D ₂ ¹³ C ¹⁸ O			HD ¹³ C ¹⁸ O		
A	141653.576	141663.010	9.4	197512.520	197532.020	19.5
B	30013.688	30023.175	9.5	32388.351	32399.114	10.8
C	24673.422	24679.544	6.1	27722.967	27730.397	7.4

Tableau 3.5. Les paramètres rotationnels de l'état fondamental pour différentes espèces isotopiques de HDCO.

Paramètre	HDCO	HD ¹³ CO	HDC ¹⁸ O	HDC ¹⁷ O	HD ¹³ C ¹⁸ O
A (MHz)	198118.35720(75) ^a	197648.2097(65)	198003.909(84)	198057.58(25)	197532.02(32)
B (MHz)	34909.10614(15)	34191.19978(57)	33139.7634(26)	33971.9858(56)	32399.1137(64)
C (MHz)	29562.87141(16)	29035.85954(63)	28281.2325(21)	28886.4781(50)	27730.3965(38)
DJ (kHz)	58.25351(27)	55.45941(43)	52.9590(49)	55.4195(49)	50.2909(33)
DJK (kHz)	760.9743(35)	761.6398(79)	693.736(17)	725.233(18)	692.45(12)
DK (kHz)	11052.942(35)	11034.75(66)	11115.(17)	11131.(28)	10887.(40)
d ₁ (kHz)	-11.720560(57)	-10.89698(90)	-10.1469(19)	-10.8658(54)	-9.4045(24)
d ₂ (kHz)	-2.841587(23)	-2.66709(36)	-2.36857(81)	-2.5844(14)	-2.2105(34)
H _J (Hz)	0.04072(16)	0.04072 ^b	0.0384(33)	0.0416(36)	0.04072 ^b
H _{JK} (Hz)	5.2060(71)	4.8333(78)	4.298(17)	4.654(19)	4.08(11)
H _{KJ} (Hz)	-42.765(26)	-39.408(85)	-40.481(69)	-41.20(14)	-38.3(10)
H _K (Hz)	2093.95(68)	2072.(16)	2093.95 ^b	2093.95 ^b	2093.95 ^b
h ₁ (Hz)	0.049922(40)	0.04557(89)	0.0410(16)	0.0434(42)	0.049922 ^b
h ₂ (Hz)	0.060485(31)	0.05550(55)	0.04789(98)	0.0520(15)	0.0571(42)
h ₃ (Hz)	0.0199820(81)	0.017907(67)	0.01459(46)	0.01558(78)	0.0199820 ^b
L _{JJK} (mHz)	-0.0811(43)				
L _{JK} (mHz)	-0.427(25)				
L _{KKJ} (mHz)	18.768(63)	18.62(30)			
L _K (mHz)	-551.2(41)				
l ₃ (mHz)	-0.000716(10)				
l ₄ (mHz)	-0.0001789(23)				
η ^c	158	67	210	280	56
N ^d	675	278	129	102	65
rms	0.053	0.063	0.044	0.029	0.104
weighted rms	0.74	0.88	0.93	0.71	0.54

^a Les chiffres entre parenthèses sont 1 écart-type^b Fixé à la valeur correspondante du HDCO^c Conditionnement^d Nombre de raies de fréquences distinctes dans l'ajustement.

Tableau 3.6. Les paramètres rotationnels de l'état fondamental pour différentes espèces isotopiques de D₂CO.

Paramètre	D ₂ CO	D ₂ ¹³ CO	D ₂ C ¹⁸ O	D ₂ C ¹⁷ O	D ₂ ¹³ C ¹⁸ O
A (MHz)	141653.59272(66) ^a	141668.485(10)	141649.244(22)	141651.326(91)	141663.01(12)
B (MHz)	32282.50636(17)	31732.2674(11)	30594.8006(11)	31388.6733(39)	30023.1748(55)
C (MHz)	26186.34731(16)	25823.4993(10)	25064.1628(10)	25594.7836(32)	24679.5441(31)
DJ (kHz)	45.73244(25)	43.7604(20)	41.6042(17)	43.5223(32)	39.7359(38)
DJK (kHz)	662.5698(22)	659.5129(33)	603.5287(51)	631.173(10)	599.93(30)
DK (kHz)	4449.479(34)	4455.12(99)	4507.7(12)	4483.8(49)	4420.5(75)
d ₁ (kHz)	-11.446664(54)	-10.73340(49)	-9.90990(80)	-10.6146(29)	-9.2643(17)
d ₂ (kHz)	-3.528474(25)	-3.33548(15)	-2.92700(29)	-3.20084(78)	-2.7564(15)
H _J (Hz)	0.02749(11)	0.0185(12)	0.0284(10)	0.0265(19)	0.02749 ^b
H _{JK} (Hz)	3.1105(42)	3.004(20)	2.5961(39)	2.8238(91)	3.04(28)
H _{KJ} (Hz)	13.1813(77)	13.808(64)	10.128(11)	11.608(30)	13.1813 ^b
H _K (Hz)	482.01(43)	494.(24)	482.01 ^b	482.01 ^b	482.01 ^b
h ₁ (Hz)	0.045289(39)	0.04111(41)	0.04034(55)	0.0419(18)	0.045289 ^b
h ₂ (Hz)	0.065636(30)	0.06083(25)	0.05249(37)	0.05837(93)	0.0630(12)
h ₃ (Hz)	0.024448(12)	0.022233(39)	0.018514(92)	0.02058(38)	0.024448 ^b
L _{JJK} (mHz)	-0.0363(22)				
L _{KKJ} (mHz)	0.788(15)				
l ₃ (mHz)	-0.000695(13)				
l ₄ (mHz)	-0.0002307(24)				
η ^c	80	241	165	301	122
N ^d	686	241	191	143	62
rms	0.235	0.055	0.036	0.028	0.069
weighted rms	0.72	0.69	0.68	0.70	0.64

^a Les chiffres entre parenthèses sont 1 écart-type^b Fixé à la valeur correspondante du D₂CO^c Conditionnement^d Nombre de raies de fréquences distinctes dans l'ajustement.

Chapitre 4. Étude spectroscopique de produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone.

4.1 Méthacroléine

4.1.1 Intérêt atmosphérique

La pollution atmosphérique est l'objet de nombreuses études en raison de son impact sur la santé publique, sur la chimie de l'atmosphère et sur le climat. Les gaz biogéniques produits par la biosphère sont dominés par des composés organiques volatils (COVs) [78]. Les sources de COVs atmosphériques comprennent des émissions biogéniques provenant des écosystèmes terrestres, tels que l'isoprène (C_5H_8) et des terpènes ($(C_5H_8)_n$ ($n > 1$)), et de l'océan (1150 TgC/an, TgC - teragrammes de carbone), les émissions anthropogéniques (142 TgC/an) et une petite source supplémentaire de la combustion de la biomasse et de la décomposition de la végétation [79]. L'isoprène constitue environ un tiers de l'émission totale des composés organiques volatils (500 TgC/an). La méthacroléine (MAC, $H_2C=C(CHO)-CH_3$) et le méthyl vinyl cétone (MVC, $CH_3-C(O)CH=CH_2$) sont les principaux produits de réactions d'oxydation complexes de l'isoprène [80], mais ils peuvent également provenir d'émissions primaires comme l'évaporation ou la combustion des carburants (émissions des véhicules) en milieu urbain.

Les COVs ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années. Les mesures du rapport de l'isoprène et ses produits d'oxydation, tels que MVC/MAC et $[MVC+MAC]/isoprène$, ont été utilisées dans de nombreuses études pour examiner la grandeur et la localisation des sources de l'isoprène et ses transformations photochimiques [81,82]. En particulier, Cheung *et al.* [82] ont étudié des profils diurnes de l'isoprène, MAC et MVC à Hong Kong. Ils ont conclu que dans les zones urbaines avec de fortes sources anthropogéniques, l'utilisation de MVC et MAC pour estimer le taux d'oxydation de l'isoprène est inapproprié en raison des émissions primaires de MVC et MAC. En effet, ces composés restant en phase gazeuse sont très réactifs dans l'atmosphère. L'isoprène est éliminé de l'atmosphère principalement par la réaction avec des radicaux OH pendant la journée et avec O_3 et des radicaux NO_3 pendant la nuit [82,83]. Dans les zones, où les trois espèces proviennent des émissions biogéniques, la chimie d'oxydation détruit l'isoprène et produit et détruit MAC et MVC pendant la journée [82]. Les durées de vie troposphériques sont estimées à 1.7 h pour l'isoprène, 8.6 h et 6.1 h pour MVC et MAC respectivement [84].

Les COVs biogéniques apportent une contribution significative à la formation de l'ozone troposphérique O_3 et des aérosols organiques secondaires (AOS) [85,86]. Ces polluants atmosphériques peuvent influencer le bilan radiatif de la Terre et avoir des effets néfastes sur la santé humaine. Cependant, l'effet de AOS sur le climat n'est pas encore complètement étudié, nous

avons besoin d'une meilleure compréhension de leurs sources, formation chimique et caractéristiques physiques et chimiques [87]. Par conséquent, il est important d'étudier leurs propriétés spectroscopiques en laboratoire dans le but de mieux comprendre leurs formation, composition et transformation. Dans cette étude, nous nous concentrons sur l'analyse des spectres de rotation de l'état fondamental et les états excités de vibration les plus bas de la méthacroléine, fournissant une étude détaillée dans le domaine millimétrique et térahertz.

L'objectif principal de notre étude est de fournir les paramètres précis de torsion - rotation afin de permettre l'analyse détaillée des spectres infrarouges enregistrés par la spectroscopie FTIR à haute résolution. Le deuxième objectif, du point de vue théorique, est d'analyser le mouvement de grande amplitude, la rotation interne du groupement méthyle, dans la méthacroléine.

4.1.2 Etudes antérieures

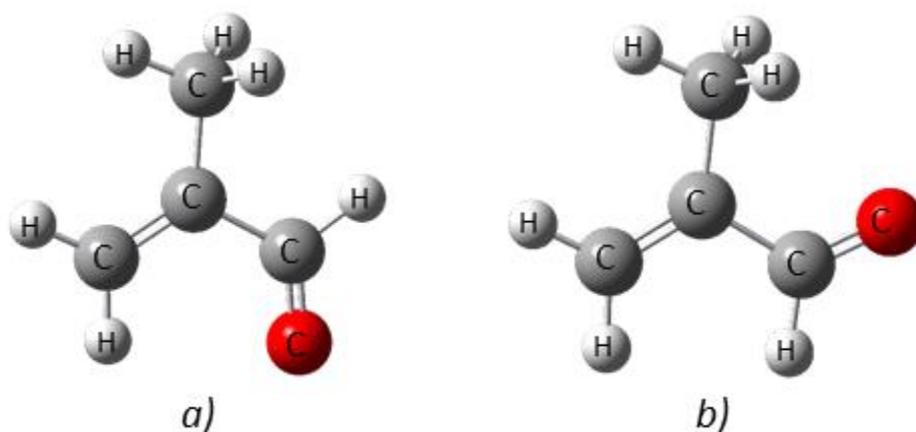


Fig. 4.1.1 Structures des conformères de la méthacroléine : a) *s-trans*, b) *s-cis*.

Le spectre micro-onde de la MAC a été mesuré pour la première fois en 1971 par Suzuki et Kozima dans la gamme de 7.6 - 25 GHz [88]. Ils ont pu observer et attribuer des transitions de rotation du conformère *s-trans* selon l'orientation des deux liaisons doubles l'une par rapport à l'autre (figure 4.1.1(a)). Des raies du conformère *s-cis* (figure 4.1.1(b)) ont été soigneusement recherchées, mais aucune d'entre elles avaient été observée. Ainsi, le conformère *s-trans* a été établi comme étant le plus stable. L'analyse des dédoublements dues à la rotation interne dans les raies de l'état fondamental de vibration a permis d'obtenir une valeur approximative de la barrière de potentiel de rotation interne du groupement méthyle : 467 cm^{-1} [88]. Plus tard, les spectres dans l'infrarouge lointain (IRL) de la méthacroléine gazeuse (molécule mère et des espèces deutérées) ont été enregistrés et analysés dans la région $50 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ par Durig et al [89]. Dans le cadre de cette étude les deux conformères *s-trans* et *s-cis* ont été observés. En combinant les données micro-

Chapitre 4. Étude spectroscopique de produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone.

ondes et infrarouges lointains les auteurs ont déterminé la barrière de rotation interne pour le conformère *s-trans*, $444 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, tandis que la barrière correspondante du conformère *s-cis* a été déterminée uniquement à partir des données IRLs, $441 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. De plus, les calculs Hartree-Fock restreints LCAO-MO-SCF en employant la base 6-31G*, réalisés dans la Réf. [89], ont permis d'obtenir la différence des énergies entre les conformères *s-trans* et *s-cis*, 1057 cm^{-1} . Le facteur de Boltzmann faible (0.006 à température ambiante) pour le conformère *s-cis* peut donc expliquer les difficultés à identifier ses raies de rotation dans les spectres.

4.1.3 Enregistrement du spectre de rotation de la méthacroléine

Les spectres de rotation millimétrique et térahertz du conformère *s-trans* de la méthacroléine ont été mesurés dans la gamme de fréquences 150 – 465 GHz à température ambiante en utilisant le spectromètre à Lille, dont la description est présentée au chapitre 2. L'échantillon de MAC (95% de pureté) a été acheté chez Sigma Aldrich et utilisé sans purification. Les gammes de fréquences 150 – 205 GHz, 225 – 290 GHz et 400 – 465 GHz ont été couvertes par la multiplication de 6×2 , 6×3 et 6×5 avec un pas de fréquence de 30 kHz, 36 kHz et 48 kHz respectivement. La pression dans la cellule du spectromètre est d'environ 0.02 mbar. Les spectres ont été enregistrés en utilisant la technique de modulation de fréquence de la source avec une déviation de fréquence de 15 kHz, et une constante de temps de l'amplificateur synchrone de 5 ms (temps d'acquisition d'un point est de 35 ms). Les incertitudes estimées pour la fréquence des raies mesurées sont 30 kHz, 50 kHz et 100 kHz en fonction du rapport signal sur bruit, du profil de raie observé et de la gamme de fréquences.

Une partie des spectres de rotation de MAC dans la gamme de fréquence 155 – 205 GHz, ce qui correspond à la gamme du multiplicateur passif $\times 2$, est représentée sur la figure 4.1.2. Pour l'identification des transitions de rotation nous utilisons les nombres quantiques m et $J_{K_a K_c}$. Dans les spectres on observe des séries de transitions de type a appartenant à la branche R. Dans cette gamme de fréquences pour $K_a = 0/1$ le nombre quantique J' varie de $J'_{min} = 25$ à $J'_{max} = 33$. On observe aussi une transition, qui n'appartient à aucune série, une transition de l'eau $J_{K_a K_c} = 3_{1,3} - 2_{2,0}$ à la fréquence 183310.087 MHz.

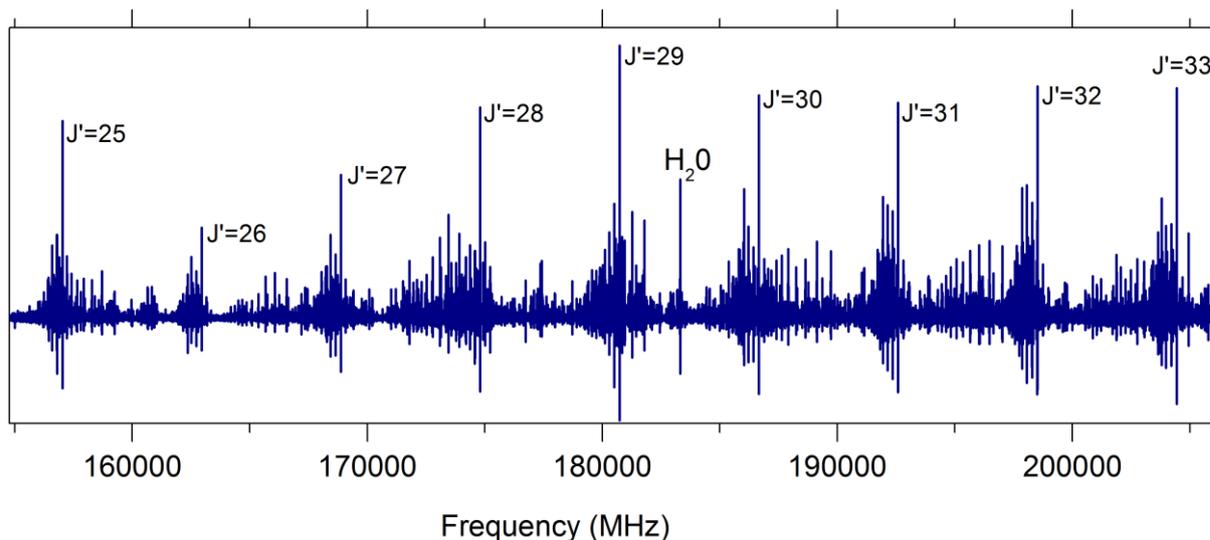


Fig. 4.1.2 Exemple du spectre de rotation de la méthacroléine dans la gamme 155 – 205 GHz (une transition de H₂O $J_{K_a K_c} = 3_{1,3} - 2_{2,0}$ à la fréquence 183310.087 MHz).

4.1.4 Analyse de l'état fondamental du conformère le plus stable *s-trans* de la méthacroléine

A partir des calculs de chimie quantique au niveau de théorie MP2/6-311++G(2d,2p), effectués en utilisant le logiciel Gaussian 09 [90], l'énergie relative entre les deux conformères a été calculée à 1286 cm^{-1} (voir la figure 4.1.3). Cette valeur théorique est proche de la valeur calculée précédemment (1057 cm^{-1} [89]). Le conformère *s-cis* est moins stable. Comme dans le cas de l'étude micro-onde il n'est pas observé dans nos spectres. Ainsi nous nous concentrons sur l'analyse du conformère le plus stable *s-trans* de la méthacroléine.

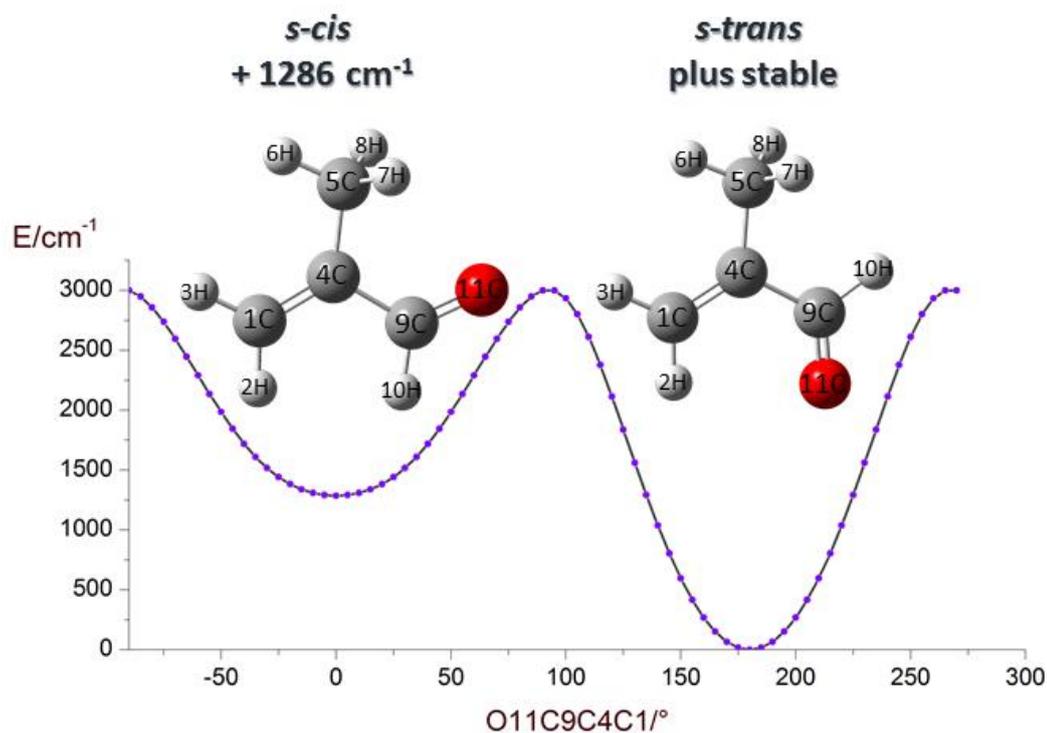


Fig. 4.1.3 Scan de la surface d'énergie potentielle de la méthacroléine au niveau de théorie MP2/6-311++G(2d,2p) le long de l'angle diédral O11C9C4C1.

La méthacroléine est une molécule de toupie asymétrique prolata (allongée) avec un groupement méthyle. L'analyse de son spectre de rotation est compliquée à cause des dédoublements A – E dus à la rotation interne du groupe méthyle qu'on observe dans les spectres, un exemple est présenté sur la figure 4.1.4. La méthacroléine possède un plan de symétrie (ab), qui contient tous les atomes sauf deux atomes d'hydrogène du groupement méthyle.

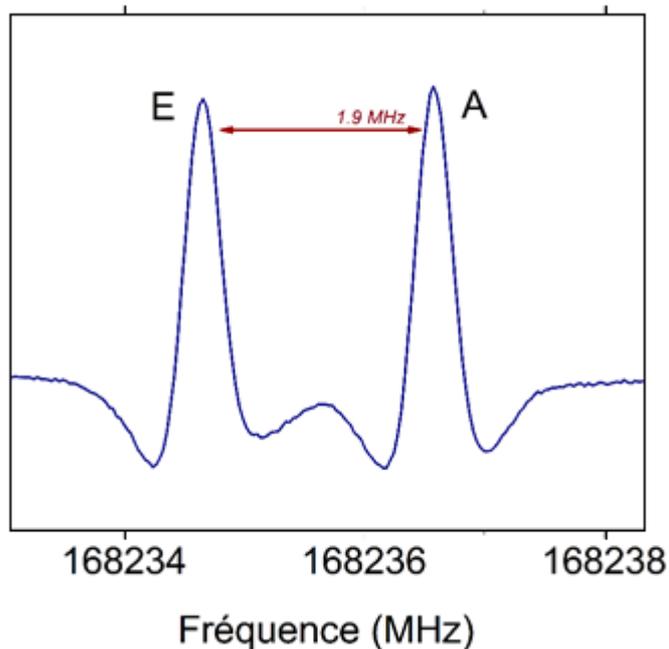


Fig. 4.1.4 Dédoublings A – E pour la transition de rotation $J_{K_a K_c} = 24_{4,20} - 23_{4,19}$ du conformère *s-trans* de la méthacroléine.

Le conformère *s-trans* de MAC possède deux composantes du moment dipolaire non nulles le long des axes principaux de la molécule *a* et *b*, $\mu_a = 2.67$ D et $\mu_b = 0.84$ D [88]. Par conséquent les transitions de type *a* sont beaucoup plus intenses par rapport aux faibles transitions de type *b* (figure 4.1.5).

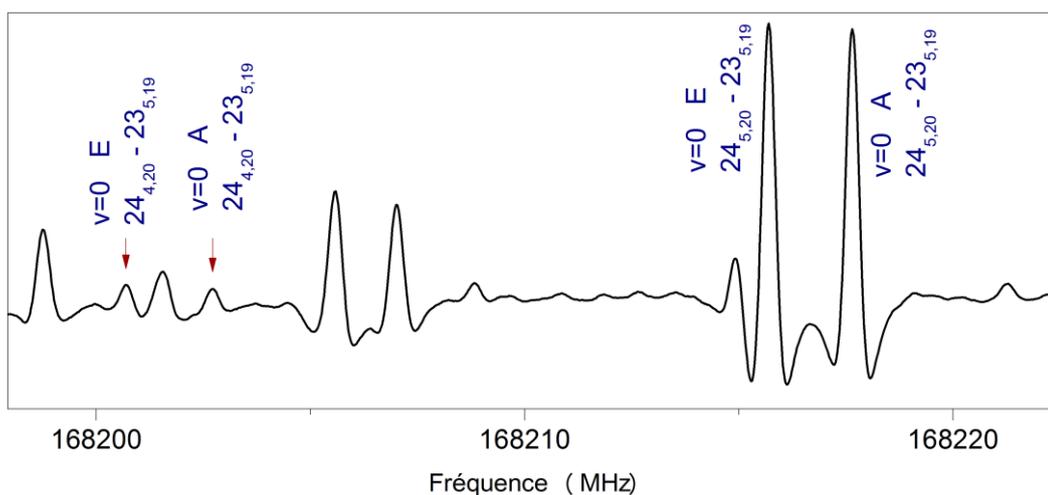


Fig. 4.1.5 Exemple des transitions intenses de type *a*, $J_{K_a K_c} = 24_{5,20} - 23_{5,19}$, par rapport aux faibles transitions de type *b*, $J_{K_a K_c} = 24_{4,20} - 23_{5,19}$.

L'analyse de nos spectres a été basée sur les résultats de Suzuki *et al.* [88]. Nous avons produit une prévision initiale en utilisant le programme XIAM. L'ensemble des paramètres a été composé des constantes de rotation déterminées par Suzuki [88] et des constantes de distorsion centrifuge calculées par la méthode M062X. Un ajustement global des transitions de type A et E est possible avec XIAM, mais il est connu de l'expérience d'analyse des spectres qu'il y a certaines restrictions. Dans les cas des barrières faibles et moyennes et des nombres quantiques J et K_a élevés ($J > 30$ et $K_a > 10$), les transitions de type E peuvent ne pas être correctement prédites. Le Hamiltonien de XIAM n'inclue pas d'opérateur de distorsion de la rotation interne, et implique seulement 4 constantes de l'opérateur de distorsion entre les rotations interne et globale. C'est pourquoi pour analyser des doublements A - E dus à la rotation interne du groupement méthyle nous avons utilisé l'Hamiltonien de la méthode des axes rho (RAM) et le code RAM36 (sous-sections 1.14.2 et 1.15.8). Ce n'est pas vraiment correct de comparer les deux codes parce qu'ils utilisent des méthodes différentes. Mais on peut remarquer que le Hamiltonien de RAM36 comprend beaucoup plus de termes de distorsion de torsion-rotation par rapport à XIAM et permet décrire et prédire les spectres avec une bonne précision (voir les résultats dans le tableau 4.1.1).

Il existe six manières différentes (représentations) pour identifier le système d'axes (x, y, z) de la molécule avec le système d'axes principaux (a, b, c). En règle générale, pour les toupies asymétriques allongées comme le conformère *s-trans* de MAC, la représentation I' (a, b, c) = (z, x, y) est utilisée. De la structure calculée du conformère *s-trans* nous avons déterminé que dans la représentation I' l'angle θ_{RAM} vaut 80.765° . Cependant, en passant du système PAM au système RAM par la rotation de 80.765° dans le plan (ab) on obtient de nouvelles constantes rotationnelles avec $B > A$. Par conséquent, pour le traitement correct en utilisant le Hamiltonien RAM, la partie de rotation pure pour le conformère *s-trans* devrait être définie dans la représentation II' (a, b, c) = (x, z, y). Dans ce cas-là, l'angle θ_{RAM} est seulement 9.235° et le bon ordre des constantes de rotation ($A > B$) est maintenu. Les constantes de rotation et les composantes du moment dipolaire ont été recalculées dans le cadre de système d'axes rho en utilisant les formules (1.116 – 1.120) présentées dans la sous-section 1.14.2.

L'analyse des spectres de rotation millimétrique et térahertz a été effectuée de manière habituelle "bootstrap" à partir des résultats de l'ajustement des données obtenues dans la gamme des basses fréquences [88]. Les raies attribuées ont été incluses progressivement dans l'ajustement par la méthode des moindres carrés par séries en nombre quantique K_a à partir des transitions les plus intenses de type a appartenant à la branche R avec le nombre quantique $K_a = 0/1$. De nouvelles transitions ont permis d'améliorer les valeurs des paramètres du Hamiltonien et de fournir des prévisions des fréquences fiables pour les transitions avec des valeurs de K_a plus élevées. Ensuite,

Chapitre 4. Étude spectroscopique de produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone.

en utilisant la même méthode, nous avons attribué les transitions appartenant à la branche Q et les transitions de type *b*. Finalement, 1428 raies ont été attribuées jusqu'aux nombres quantiques J_{max} , $K_{a_{max}} = 76, 19$ pour l'état fondamental.

4.1.5 Analyse des états excités de vibration

Les spectres d'absorption à température ambiante contiennent également des raies de rotation des états excités de vibration les plus bas, et il était logique d'attribuer ces raies. La méthacroléine possède 27 modes normaux de vibration. Les trois modes de vibration à faible énergie sont la torsion de CH_3 (ν_{27} , 130.8 cm^{-1}), le pliage antisymétrique CCC hors du plan (ν_{26} , 169.82 cm^{-1}) et le pliage symétrique CCC dans le plan (ν_{25} , 266 cm^{-1}), classés en fonction de leur symétrie dans le groupe ponctuel C_s (A' et A'') comme le montre la figure 4.1.6. Les niveaux d'énergie de vibration ont été pris de la référence [89]. Notre premier objectif était le premier état excité du mode de torsion du groupement méthyle. L'excitation vibrationnelle ne conduit pas à une variation importante des valeurs des constantes de rotation. Par conséquent, les raies de rotation dans les états excités de vibration forment généralement une série de raies satellites proche des raies de l'état fondamental, et avec les intensités proportionnelles aux facteurs de Boltzmann des états excités. Des transitions de rotation de l'état $\nu_{27} = 1$ ont été prédites en utilisant le programme RAM36 avec l'ensemble des paramètres obtenu à partir de l'ajustement des transitions de l'état fondamental. Les prévisions initiales étaient légèrement décalées par rapport aux raies expérimentales, ce qui rend le processus d'attribution assez simple. Nous avons attribué 1001 raies du premier état excité de torsion jusqu'aux nombres quantiques J_{max} , $K_{a_{max}} = 78, 18$.

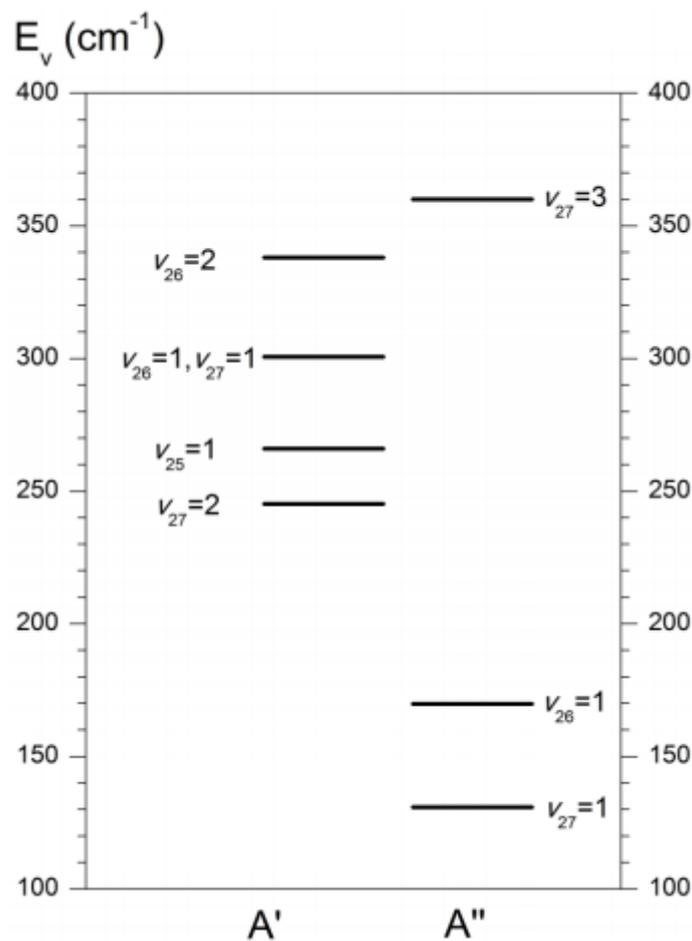


Fig. 4.1.6 Etats de vibration les plus bas du conformère *s-trans* de la méthacroléine [89].

La même procédure a été appliquée pour prédire et attribuer les raies du deuxième état excité de torsion méthyle $\nu_{27} = 2$. Pour faire les prévisions initiales les résultats de l'ajustement global des états $\nu = 0$ et $\nu_{27} = 1$ ont été utilisés.

A proximité des transitions de rotation de l'état fondamental, après avoir attribué les raies des premier et deuxième états excités de torsion méthyle, nous avons trouvé d'autres raies (voir la figure 4.1.7). Selon le schéma des niveaux d'énergie (figure 4.1.6) la série des transitions les plus intenses, après le premier état excité du mode de torsion méthyle $\nu_{27} = 1$, appartient au premier état excité du mode de torsion du squelette $\nu_{26} = 1$. Nous avons attribué 835 raies de l'état $\nu_{26} = 1$ jusqu'aux nombres quantiques $J_{max}, K_{a,max} = 44, 17$.

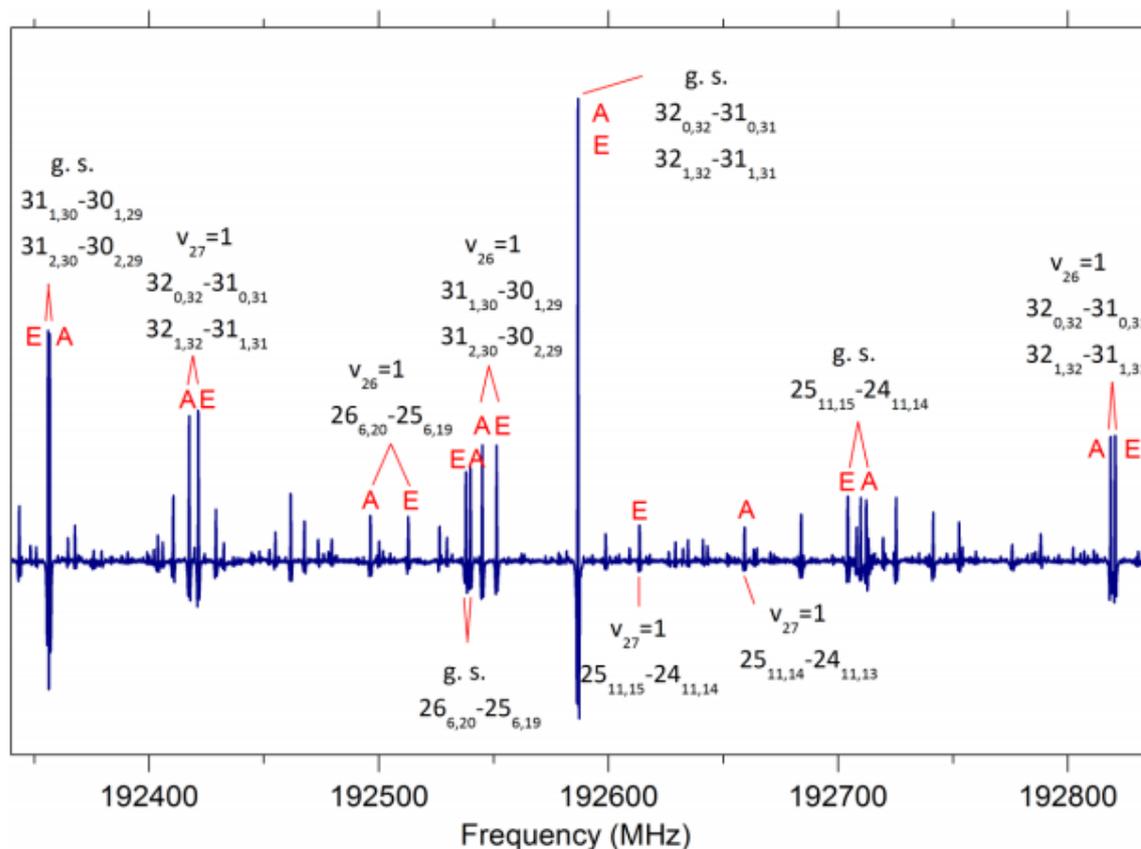


Fig. 4.1.7 Partie du spectre de la méthacroléine, montrant des raies de rotation du conformère *s-trans* dans les états fondamentaux, $v_{27} = 1$ et $v_{26} = 1$. Des dédoublements dus à la rotation interne ne sont pas résolus dans l'état fondamental pour le nombre quantique $K_a = 0/1$. Les raies sont notées par $J''_{K_a K_c} \leftarrow J'_{K_a K_c}$.

4.1.5.1 Mode de torsion du groupement méthyle

Les constantes spectroscopiques résultant de l'ajustement global de l'état fondamental $v = 0$ avec le premier état excité de torsion méthyle $v_{27} = 1$ sont présentées dans le tableau 4.1.1. Le modèle de RAM est non-linéaire et assez fortement dépendant de l'ensemble de données. Aussi il peut y avoir de fortes corrélations, par exemple, entre les paramètres D_{ab} et A et B , ou entre les paramètres de la rotation interne F , ρ et V_3 . Dans le cas de la méthacroléine, l'ensemble des transitions de rotation de l'ajustement global de $v = 0$ et $v_{27} = 1$ n'a pas permis de faire varier la constante de la rotation interne F . Lorsque F a été variée nous avons eu de fortes corrélations, et les paramètres principaux décrivant la rotation interne n'étaient pas bien déterminés. Par conséquent, dans l'ajustement final, la constante F a été fixée à la valeur calculée à partir des paramètres structuraux des calculs *ab initio*, tandis que les 27 autres paramètres ont été variés.

Tableau 4.1.1 Liste des paramètres du Hamiltoniens RAM pour le conformère *s-trans* de méthacroléine obtenus dans l'ajustement global de l'état fondamental avec $\nu_{27} = 1$, et $\nu_{26} = 1$.

Opérateur ^a	n_{tr} ^b	Paramètre ^c	$\nu_{27} = 0, 1$ (cm ⁻¹) ^d	$\nu_{26} = 1$ (cm ⁻¹) ^d
P_a^2	2 ₂₀	F	5.48993 fixé	5.48993 fixé
$p_a P_a$	2 ₁₁	ρ	$0.279633(41) \cdot 10^{-1}$	$0.28248(45) \cdot 10^{-1}$
$(1/2)(1 - \cos(3\alpha))$	2 ₂₀	V_3	$0.491574(24) \cdot 10^3$	$0.62364(28) \cdot 10^3$
$(1/2)(1 - \cos(6\alpha))$	4 ₄₀	V_6	$-0.33302(22) \cdot 10^2$	
P_a	2 ₀₂	A	0.2844280(23)	0.281599(14)
P_b	2 ₀₂	B	0.1501610(25)	0.153139(43)
P_c	2 ₀₂	C	$0.9893740(45) \cdot 10^{-1}$	$0.989779(17) \cdot 10^{-1}$
$\{P_a, P_b\}$	2 ₀₂	D_{ab}	$-0.21133(9) \cdot 10^{-1}$	$-0.28089(28) \cdot 10^{-1}$
$-P^4$	4 ₀₄	D_J	$0.115029(11) \cdot 10^{-6}$	$0.10520(13) \cdot 10^{-6}$
$-P^2 P_a^2$	4 ₀₄	D_{JK}	$-0.2608(29) \cdot 10^{-7}$	$-0.1084(46) \cdot 10^{-7}$
$-P_a^4$	4 ₀₄	D_K	$-0.39010(29) \cdot 10^{-7}$	$-0.5975(38) \cdot 10^{-7}$
$-2P^2(P_b^2 - P_c^2)$	4 ₀₄	d_j	$0.051926(6) \cdot 10^{-6}$	$0.4703(7) \cdot 10^{-7}$
$-\{P_a, (P_b^2 - P_c^2)\}$	4 ₀₄	d_k	$0.06774(16) \cdot 10^{-6}$	$0.05665(13) \cdot 10^{-6}$
$P^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3j}	$-0.12923(49) \cdot 10^{-2}$	$-0.2012(15) \cdot 10^{-2}$
$P_a^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3k}	$0.7511(61) \cdot 10^{-3}$	$0.1724(75) \cdot 10^{-2}$
$(P_b^2 - P_c^2)(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3bc}	$-1.4206(34) \cdot 10^{-3}$	$-0.4262(32) \cdot 10^{-2}$
$(1/2)\{P_a, P_b\}(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3ab}	$-0.58760(60) \cdot 10^{-2}$	$-0.6116(64) \cdot 10^{-2}$
$p_a^2 P^2$	4 ₂₂	F_J	$-0.10101(88) \cdot 10^{-4}$	
$p_a^2(P_b^2 - P_c^2)$	4 ₂₂	F_{bc}	$-0.11301(52) \cdot 10^{-4}$	
$(1/2)\{P_a, (P_b^2 - P_c^2)\}p_a$	4 ₁₃	ρ_{bc}	$0.1523(10) \cdot 10^{-5}$	
$(1/2)\{P_b, P_c\} \sin(3\alpha)$	4 ₂₂	D_{3bc}	$0.53343(27) \cdot 10^{-2}$	
$p_a P_a P^2$	4 ₁₃	ρ_J	$0.574(10) \cdot 10^{-6}$	
$P^4 P_a^2$	6 ₀₆	Φ_{JK}	$0.3856(66) \cdot 10^{-13}$	
$P^2 P_a^4$	6 ₀₆	Φ_{KJ}	$-0.1639(32) \cdot 10^{-12}$	
P_a^6	6 ₀₆	Φ_K	$0.1476(32) \cdot 10^{-12}$	
$P^2(1 - \cos(6\alpha))$	6 ₄₂	V_{6j}	$0.1502(30) \cdot 10^{-3}$	
$(1/2)\{P_a, P_b\}(1 - \cos(6\alpha))$	6 ₄₂	V_{6ab}	$0.1396(12) \cdot 10^{-2}$	
$(1/2)\{P_a, (P_b^2 - P_c^2)\}p_a^3$	6 ₃₃	ρ_{mbc}	$0.50836(76) \cdot 10^{-8}$	
		N de raies	2429	835
		rms (MHz)	0.0318	0.0376
		wrms	0.776	0.843

^a $\{A, B\} = AB + BA$ est un commutateur.

^b $n_{tr} = t + r$, où n_{tr} est l'ordre total de l'opérateur, t est l'ordre de la partie de torsion et r est l'ordre de la partie de rotation.

^c Toutes les valeurs sont en cm⁻¹ sauf le paramètre ρ qui est sans unité.

^d Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types des transitions de rotation.

Pour estimer la qualité de l'ajustement avec la restriction sur F, nous avons comparé les résultats de l'ajustement avec les observations expérimentales de la bande de torsion méthyle $\nu_{27} = 1-0$ dans la référence [89]. Il est bien connu (voir par exemple la référence [91]), que les spectres de rotation pure ne contiennent que des données indirectes sur le mouvement de torsion, et des informations importantes sont obtenues à partir des bandes de torsion. Dans la référence [89] les

spectres IRLs de MAC ont été mesurés à la résolution de 0.125 cm^{-1} , et n'ont pas permis d'observer la structure de rotation résolue, mais seulement de déterminer le centre de la bande $\nu_{27} = 1-0$ à 130.8 cm^{-1} . Evidemment, cette information n'est pas utilisée dans l'ajustement par la méthode des moindres carrés avec des spectres micro-ondes à haute résolution. Pourtant, on peut avoir une évaluation générale de la qualité de l'ajustement. La comparaison entre le spectre IRL de la référence [89] et le spectre simulé sur la base de l'ajustement global des deux états $\nu = 0$ et $\nu_{27} = 1$ à la résolution de l'expérience est représentée sur la figure 4.1.8. Comme on peut le voir, un très bon accord entre l'expérience et la théorie est obtenu pour la bande de torsion $\nu_{27} = 1-0$. Le centre de la bande observée $\nu_{27} = 1-0$ est à 130.8 cm^{-1} , alors qu'il est prédit à 131 cm^{-1} sur la base des paramètres de l'ajustement final. Ainsi, même avec le paramètre F fixé, la qualité de l'ajustement global des deux états $\nu = 0$ et $\nu_{27} = 1$ est confirmée et le choix des paramètres d'ordre supérieur du Hamiltonien est justifié.

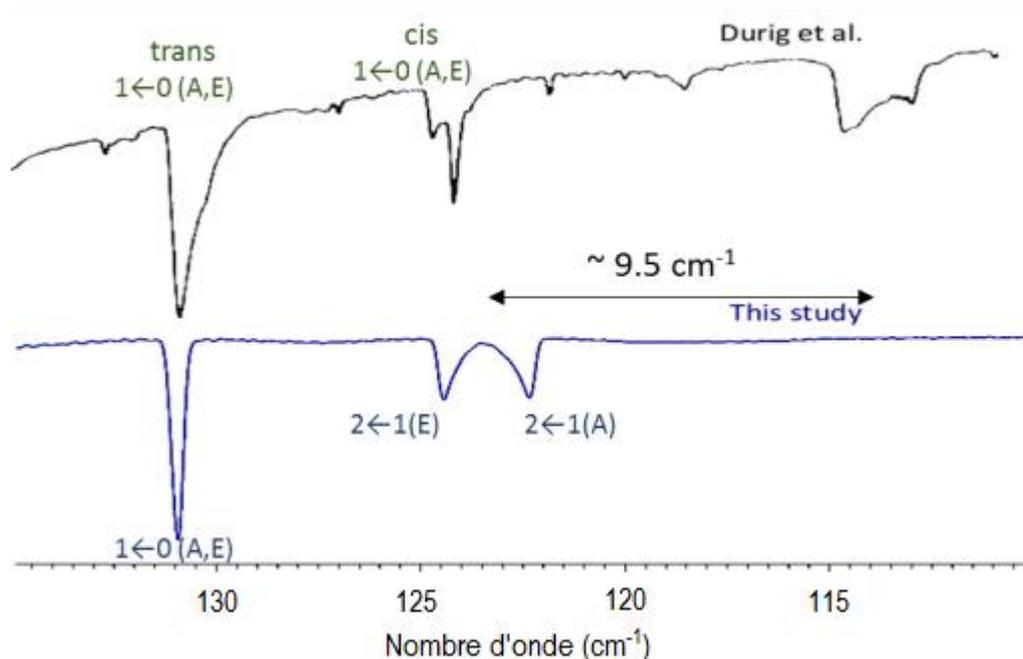


Fig. 4.1.8 Comparaison entre le spectre IRL de la méthacroléine [89] et le spectre simulé du conformère *s-trans* sur la base de l'ajustement global des deux états $\nu = 0$ et $\nu_{27} = 1$ à la résolution de l'expérience.

Par ailleurs, on peut remarquer sur la figure 4.1.8 un décalage d'environ 9.5 cm^{-1} entre les bandes de torsion méthyle $\nu_{27} = 2-1$ observée et prédite. Outre le fait que la bande $\nu_{27} = 2-1$ a été prédite sans transitions de rotation pure de l'état $\nu_{27} = 2$ dans l'ensemble de données, une autre explication possible de ce décalage est la présence d'interactions de Fermi et de Coriolis de type *c*

entre les états $\nu_{27} = 2$ et $\nu_{25} = 1$. Comme on peut voir sur la figure 4.1.6 les deux niveaux de vibration sont proches et appartiennent à la même type de symétrie (A') du groupe ponctuel C_s . Dans l'analyse des spectres de rotation pure de la méthacroléine, les transitions de l'état $\nu_{27} = 1$ ont été prédites sur la base de l'ajustement de l'état fondamental. Pour les transitions de faible nombre quantique K_a la différence entre les transitions de rotation de $\nu_{27} = 1$ prédites et observées ne dépassaient pas 1 ou 2 MHz. Nous avons attendu également la même qualité des prédictions pour les transitions de rotation de l'état $\nu_{27} = 2$ sur la base de l'ajustement de deux états $\nu = 0$ et $\nu_{27} = 1$. Cependant, les transitions observées ont été décalées de plus de 10 MHz de celles prédites. De plus, nous n'avons pas pu obtenir un ajustement à la précision expérimentale en ajoutant des raies attribuées de l'état $\nu_{27} = 2$ dans l'ensemble de données existant. Finalement, nous avons attribué des transitions de rotation seulement jusqu'au nombre quantique $K_a = 4$. Ainsi, la symétrie des niveaux d'énergie de vibration, et aussi des perturbations dans les spectres de rotation et de rotation - vibration soutiennent l'hypothèse des interactions entre les états $\nu_{27} = 2$ et $\nu_{25} = 1$.

4.1.5.2 Comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs de chimie quantique

Il est intéressant de comparer les valeurs expérimentales des paramètres moléculaires avec leurs valeurs correspondantes des calculs ab initio et DFT effectués par Dr. J.-R. Alives Moreno. Pour des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de l'état fondamental, nous avons obtenu un bon accord entre la théorie et l'expérience. Les valeurs calculées par la méthode M062X diffèrent de moins de 1% des constantes expérimentales dans le système PAM du présent travail. Les constantes de rotation expérimentales et théoriques sont présentées dans le tableau 4.1.2.

Tableau 4.1.2 Comparaison des constantes de rotation A, B et C expérimentales et théoriques.

Paramètre	Valeur expérimentale	Méthode M062X
A/MHz	8624.291	8651.065
B/MHz	4404.327	4437.623
C/MHz	2966.051	2986.649

Il convient de mentionner que les valeurs des paramètres quartiques de distorsion centrifuge calculés dans la représentation II' ($D_J = 3.296$ kHz, $D_{JK} = -1.259$ kHz, $D_K = -0.585$ kHz, $d_J = 1.486$ kHz, $d_K = 1.210$ kHz) ont été utilisés avec succès pour prédire le spectre de l'état fondamental dans la gamme de fréquences millimétrique et térahertz, afin de faciliter les attributions. Aussi les résultats obtenus à partir de l'ajustement des scans relaxés de la surface d'énergie potentielle (SEP) aux niveaux théoriques M06-2X/6-311++G(2df,p) et MP2/aug-cc-pVTZ pour les barrières à la

Chapitre 4. Étude spectroscopique de produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone.

rotation interne du groupement méthyle sont en bon accord avec l'expérience (voir tableau 4.1.3). Pour le conformère *s-trans*, la valeur de V_3 calculée est sous-estimée de seulement 3%. En ce qui concerne la valeur de V_6 , le meilleur résultat en termes de signe et d'ordre de grandeur est obtenu avec la méthode MP2/aug-cc-pVTZ.

Tableau 4.1.3 Termes de la barrière de rotation interne V_3 et V_6 (cm^{-1}) du groupement méthyle des conformères *s-trans* et *s-cis* de la méthacroléine obtenus à différents niveaux de théorie, et les résultats expérimentaux [92].

	Méthode	<i>s-trans</i>		<i>s-cis</i>
		V_3	V_6	V_3
QST3	M062X/6-311++G(2df,p)	479.3		484.2
	MP2/aug-cc-pVTZ	476.5		480.1
SEP relaxée	M062X/6-311++G(2df,p)	481.9 (2.1)	-9.1 (2.1)	
	MP2/aug-cc-pVTZ	476.8 (1.8)	-10.8 (1.8)	
Expérimental	$\nu = 0 + \nu_{27} = 1$	493.848 (24)	-33.514 (22)	
	Réf. [88] $\nu = 0$	469 (7)		
	Réf. [89] IR	444 (3)		441 (2)

4.1.5.3 Mode de torsion du squelette

Dans la gamme de fréquences de l'expérience, pour des transitions de rotation dans l'état fondamental avec le nombre quantique $K_a = 0/1$ les dédoublements A-E dus à l'effet tunnel sont trop faibles (<0.2 MHz) pour être observés à la résolution du spectromètre limitée par l'effet Doppler. Pour les mêmes transitions dans l'état $\nu_{27} = 1$, les dédoublements sont d'environ 30 fois plus larges et faciles à distinguer. On peut voir sur la figure 4.1.9 que pour les transitions dans l'état $\nu_{26} = 1$ avec $K_a = 0/1$ des dédoublements A-E sont également beaucoup plus importants par rapport à ceux de l'état fondamental.

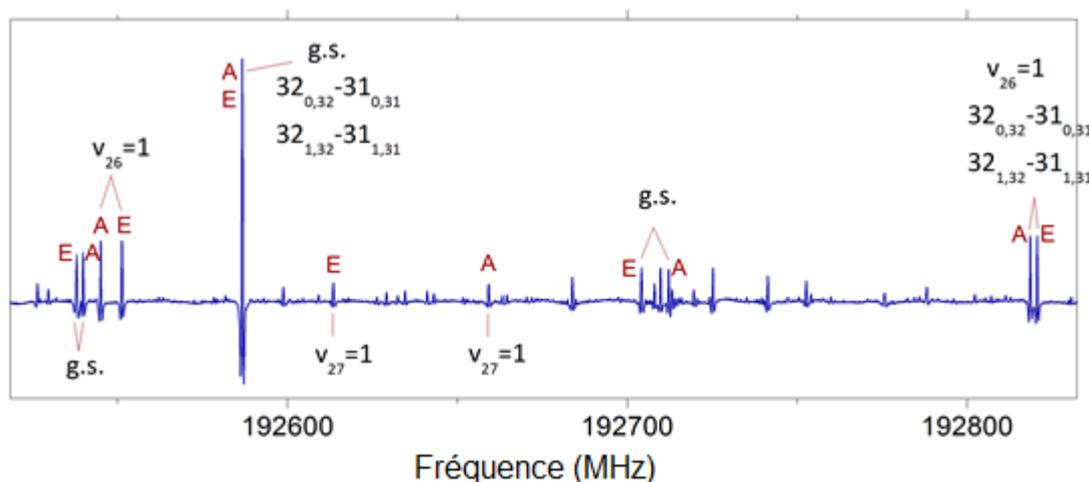


Fig. 4.1.9 Dédoubléments A-E anormaux observés pour le conformère *s-trans* de la méthacroléine: des dédoublements du mode $\nu_{26} = 1$ sont beaucoup plus importants que ceux de l'état fondamental. Les raies sont notées par $J''_{K_a K_c} \leftarrow J'_{K_a K_c}$.

Normalement, quand un mode de vibration donné n'est pas couplé à un mode de torsion, l'ordre de grandeur des composantes de l'effet tunnel de la transition de rotation doit être le même que dans l'état fondamental, ce qui veut dire que la composante de type E doit être décalée vers des fréquences plus basses, tandis que la composante de type A - vers des fréquences plus élevées, par rapport à la fréquence de transition de rotation non résolue. En plus des dédoublements anormalement élevés dans l'état $\nu_{26} = 1$, l'ordre des sous-niveaux A et E dus à l'effet tunnel et aussi l'ordre des raies de rotation dans le spectre sont inversés par rapport à l'ordre typique des transitions dans l'état fondamental. On peut le voir sur la figure 4.1.10, qui montre un comportement particulier des dédoublements résolus dus à la rotation interne du groupement méthyle avec le nombre quantique K_a élevé. Du fait du couplage de Coriolis deux transitions de composante de symétrie E sont séparées, alors que deux transitions de symétrie A sont presque dégénérées et représentées par une seule raie à intensité double. Les faits mentionnés ci-dessus indiquent une interaction entre les torsions du groupement méthyle et du squelette.

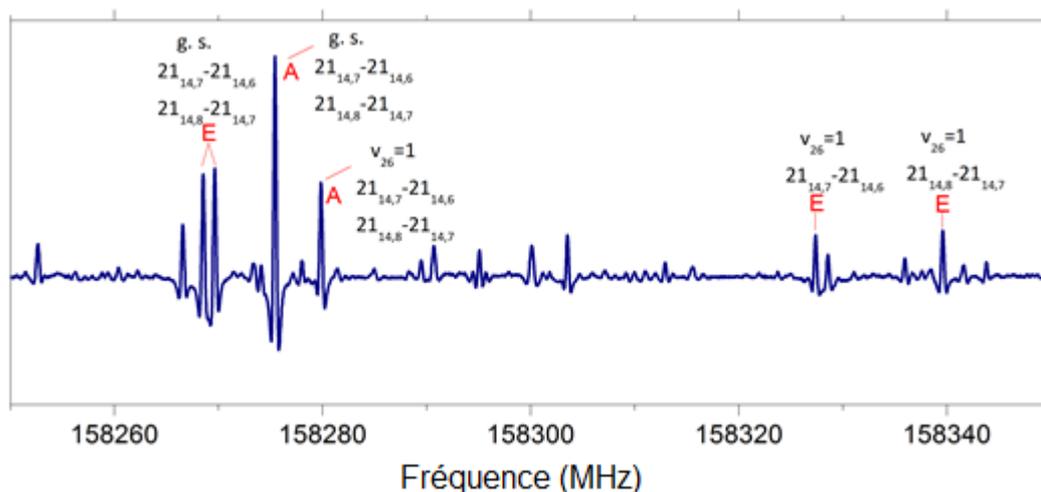


Fig. 4.1.10 Comportement particulier des dédoublements résolus dus à la rotation interne du groupement méthyle avec le nombre quantique K_a élevé. Les raies sont notées par $J''_{K_a K_c} \leftarrow J'_{K_a K_c}$.

Ce type de séquence A-E anormale a été précédemment observé dans plusieurs études des molécules avec un [93-95] ou deux groupements méthyle [96], et expliqué par un couplage de l'énergie cinétique ou potentielle entre des modes de torsion méthyle et de torsion du squelette. Dans les références [93,92] un modèle flexible à deux dimensions a été développé pour tenir compte de

ce genre d'interaction. Les calculs effectués en utilisant ce modèle ont montré un bon accord avec les données expérimentales sur des niveaux d'énergie de torsion et des énergies des dédoublements A-E. Ce genre d'interaction a été largement étudié dans le méthanol par des théoriciens, notamment par un modèle de mode local [97], des calculs ab initio [98] et des méthodes de théorie des groupes [99].

Afin d'élucider le mécanisme de couplage entre les torsions du groupement méthyle et du squelette dans MAC, on peut utiliser les résultats des calculs de champ de force harmonique. Le tableau 4.1.4 représente des déplacements relatifs des atomes pour les modes $\nu_{27} = 1$ et $\nu_{26} = 1$ obtenus avec le calcul MP2/aug-cc-pVTZ. De l'analyse des résultats il s'ensuit que les deux modes de vibration impliquent les déplacements des mêmes coordonnées mais dans des proportions différentes selon le mode de vibration. Le mouvement de torsion méthyle est décrit par des changements importants des coordonnées X et Z des hydrogènes du groupement méthyle (H6 - H8), et des déplacements hors plan relativement petits des autres atomes. Dans le cas de la torsion du squelette, les hydrogènes du groupement méthyle sont également impliqués mais avec des proportions plus petites, bien que des déplacements hors plan des autres atomes sont plus grands par rapport à ceux du mode ν_{27} . Ainsi, les deux modes normaux peuvent être représentés par un mélange de torsion du groupement méthyle pure et le mouvement hors plan des autres atomes, ou en d'autres termes, le couplage représente un mélange des mouvements de torsion du groupement méthyle et du squelette. On peut aussi remarquer à partir des déplacements relatifs présentés dans le tableau 4.1.4 que les mouvements de torsion du groupement méthyle des modes ν_{27} et ν_{26} sont en opposition de phase. Dans le cadre du modèle flexible pour les mouvements intramoléculaires développés par Meyer [93-95] l'interaction, qui peut être prise en compte en utilisant des termes de couplage de l'énergie potentielle, est appelée le couplage d'engrenage. En effet, les résultats des calculs ab initio montrent que l'un des mouvements de vibration, par exemple la torsion méthyle, engendre le second, la torsion du squelette, et vice versa.

Tableau 4.1.4 Déplacements relatifs (angströms) des atomes pour les modes ν_{27} et ν_{26} du conformère *s-trans* de la méthacroléine obtenu des calculs MP2/aug-cc-pVTZ. Les atomes du groupement méthyle sont C5, H6, H7 et H8.

Atome	ν_{27}			ν_{26}		
	X	Y	Z	X	Y	Z
C1	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.13
H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
H3	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.32
C4	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	-0.08
C5	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	-0.03
H6	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	-0.45
H7	0.46	-0.03	-0.31	-0.38	0.06	0.22
H8	-0.46	0.03	-0.31	0.38	-0.06	0.22
C9	0.00	0.00	-0.09	0.00	0.00	-0.17
H10	0.00	0.00	-0.29	0.00	0.00	-0.48
O11	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.12

Le mode $\nu_{26} = 1$ implique les mouvements de torsion du groupement méthyle, et les niveaux A et E dans l'état $\nu_{26} = 1$ sont inversés par rapport à l'état fondamental comme dans l'état $\nu_{27} = 1$. Pour ces raisons, nous avons l'attribué l'état $\nu_{26} = 1$ comme le premier état excité du mode de torsion méthyle virtuel, et par conséquent, le Hamiltonien RAM pourrait ensuite être utilisé pour l'ajustement des transitions observées. La "méthode de l'état virtuel" a été appliquée avec succès, elle a permis d'ajuster à la précision expérimentale toutes les raies de l'état $\nu_{26} = 1$ et de reproduire le spectre observé, comme on peut le voir sur la figure 4.1.11. Le spectre en couleur bleue est le spectre expérimental, et celui en couleur rouge est le spectre prédit sur la base des deux ajustements finaux.

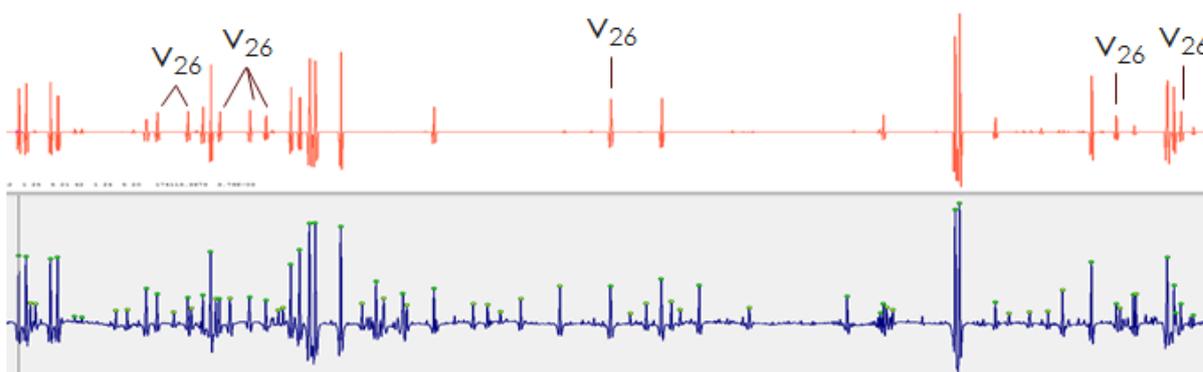


Fig. 4.1.11 Spectres expérimental et prédit pour le conformère *s-trans* de la méthacroléine.

Chapitre 4. Étude spectroscopique de produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone.

Les résultats de l'ajustement sont donnés dans la dernière colonne du tableau 4.1.1. Il n'y a pas de changements importants des valeurs des constantes de rotation, de distorsion centrifuge et de la rotation interne ρ et D_{ab} , sauf la constante V_3 . Il faut noter que l'ajustement est purement effectif, et le paramètre V_3 n'a pas le sens physique habituel dans le modèle dans la base de la méthode d'axes rho. Néanmoins, il y a un accord général entre les paramètres de l'ajustement global des deux états $v = 0$ et $v_{27} = 1$ et l'ajustement de l'état $v_{26} = 1$.

4.2 Méthyl vinyl cétone

4.2.1 Etudes spectroscopiques

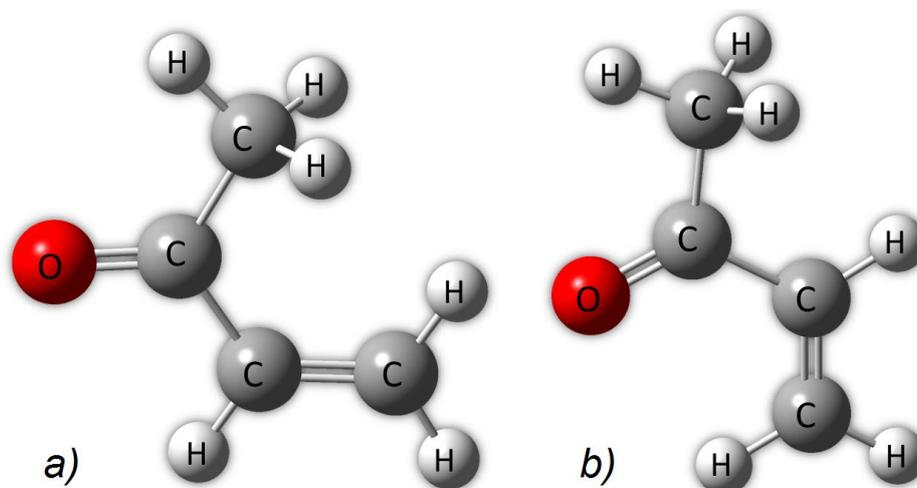


Fig. 4.2.1 Structures des conformères du méthyl vinyl cétone : a) antipériplanaire (*ap*) et b) synpériplanaire (*sp*).

Le méthyl vinyl cétone (MVC) existe sous deux conformations stables provenant de la rotation autour d'une liaison C-C simple, antipériplanaire *ap* (les deux liaisons doubles sont en configuration *trans* l'une par rapport à l'autre) et synpériplanaire *sp* (les deux liaisons doubles sont en configuration *cis*), comme présenté sur la figure 4.2.1. Le spectre micro-onde de MVC a été mesuré pour la première fois par Foster *et al.* dans la gamme de fréquences 7 – 33 GHz en 1965 [100]. Foster et collaborateurs ont identifié seulement le conformère *ap* (appelé précédemment *s-trans*). L'analyse des dédoublements A-E a permis d'évaluer la valeur de la barrière à la rotation interne du groupement méthyle à $437(7) \text{ cm}^{-1}$. En 1987 le spectre micro-onde a été mesuré dans la gamme de fréquences plus haute 26.4 – 40 GHz par Fantoni *et al.* [101]. Les transitions rotationnelles dans l'état fondamental ainsi que dans le premier état excité des modes de torsion du groupement méthyle (ν_{26}) et du squelette (ν_{27}) ont été mesurées. Le couplage entre les deux modes de torsion a été étudié. Il a été montré que les interactions des énergies cinétique et potentielle ont lieu entre les deux mouvements. La valeur de la barrière à la rotation interne de CH_3 a été obtenue légèrement plus petite, $424.6(2) \text{ cm}^{-1}$. Cette différence des hauteurs de barrière peut être expliquée par les méthodes différentes utilisées dans les travaux [100] et [101].

L'analyse des spectres infrarouges et Raman en phases gazeuse, liquide et solide [102-104] a confirmé la présence d'un second conformère stable de MVC *sp* (appelé précédemment *s-cis*). Selon les mesures des enthalpies le conformère *ap* est plus stable. La différence des enthalpies entre les deux conformères en phase vapeur a été évaluée à 198 cm^{-1} par Bowles *et al.* [104]. Toutefois la

Chapitre 4. Étude spectroscopique de produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone.

valeur calculée par Durig *et al.* de 280 cm^{-1} semble être plus précise [102]. Différents types des calculs de chimie quantique ont été réalisés pour déterminer les géométries et les énergies des conformères de MVC [105-108]. La différence énergétique entre les deux conformères varie en fonction de la méthode choisie entre 7 et 682 cm^{-1} . Les calculs, compatibles avec les résultats expérimentaux, avec différentes méthodes de chimie quantique (MP2, QCISD, CCSD(T), VFPA et les autres) ont été effectués par Bokareva *et al.* [108]. Les paramètres géométriques, l'énergie relative des deux conformères (141 cm^{-1}) et les barrières à la rotation interne ($387 - 461\text{ cm}^{-1}$ et $300 - 356\text{ cm}^{-1}$ pour les conformères *ap* et *sp* respectivement) ont été calculés. La construction de la surface d'énergie potentielle bidimensionnelle a montré le couplage d'énergie potentielle entre deux modes de torsion du groupement méthyle et du squelette.

Plus récemment le spectre de rotation micro-onde de MVC a été enregistré dans la gamme $7.5 - 18.5\text{ GHz}$ [107]. Les deux conformères *ap* et *sp* ont été observés, les valeurs de la barrière à la rotation interne du groupement méthyle ont été déterminées à $433.8(1)\text{ cm}^{-1}$ et $376.6(2)\text{ cm}^{-1}$ pour les conformères *ap* et *sp* respectivement.

Afin de fournir un ensemble de paramètres spectroscopiques plus précis, nécessaires pour l'analyse des spectres infrarouge enregistrés au synchrotron SOLEIL, nous avons étendu les mesures à la gamme millimétrique et térahertz. Dans cette étude nous présentons l'analyse globale des données micro-ondes, millimétrique et térahertz des deux conformères de MVC dans l'état fondamental et les états excités de vibration les plus bas. En plus de l'application atmosphérique le nouvel ensemble des paramètres permet calculer les prévisions fiables des fréquences qui peuvent être utiles pour les missions astrophysiques.

4.2.2 Enregistrement du spectre de rotation du méthyl vinyl cétone

Les spectres de rotation millimétrique et térahertz ont été mesurés dans la gamme de fréquence entre 50 et 650 GHz à température ambiante en utilisant le spectromètre à Lille, dont la description est présentée au chapitre 2. Dans la gamme $50 - 110\text{ GHz}$ les performances du spectromètre ne sont pas optimales par rapport à la gamme habituelle $0.15 - 1.5\text{ THz}$, mais il est possible de mesurer les spectres avec des sensibilité et précision suffisantes. L'échantillon de MVC (90% de pureté) a été acheté chez Sigma Aldrich et utilisé sans purification. Le spectre de rotation de MVC a été enregistré dans six fenêtres de fréquences : $50 - 75\text{ GHz}$, $75 - 110\text{ GHz}$, $150 - 220\text{ GHz}$, $225 - 330\text{ GHz}$, $400 - 500\text{ GHz}$ et $500 - 650\text{ GHz}$ avec un pas de fréquence de 20 kHz , 21 kHz , 20 kHz , 36 kHz , 48 kHz et 52 kHz respectivement. Dans la gamme de fréquence $50 - 75\text{ GHz}$ on utilise également une source solide représentée par le multiplicateur actif $\times 4$ dont la fréquence d'entrée varie entre 12.5 et 18.8 GHz . La pression dans la cellule du spectromètre était d'environ

Chapitre 4. Étude spectroscopique de produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone.

0.015 mbar. Les spectres ont été enregistrés en utilisant la technique de modulation de fréquence. Nous avons utilisé une fréquence de modulation de la source de 20.5 kHz avec une profondeur de modulation (déviation de fréquence) au niveau de synthétiseur de référence de 30 kHz et 12 kHz pour les gammes 50 – 110 GHz et 150 – 650 GHz respectivement. Habituellement la constante de temps de l'amplificateur synchrone est de 5 ms (temps d'acquisition d'un point de spectre est de 35 ms). Pour améliorer la sensibilité du spectromètre dans la gamme 50 – 110 GHz la constante de temps et le temps d'acquisition d'un point ont été augmentés à 20 ms et 115 ms respectivement. Les incertitudes estimées pour la fréquence des raies mesurées sont 30 kHz, 50 kHz et 100 kHz en fonction du rapport signal sur bruit, du profil de raie observé et de la gamme de fréquences.

Une partie du spectre de rotation de MVC dans la gamme de fréquences 226 – 268 GHz est présentée sur la figure 4.2.2. Sur cette figure on observe des séries des transitions les plus intenses de type *a* appartenant à la branche R du conformère le plus stable *ap*. Dans cette gamme de fréquences pour les valeurs du nombre quantique $K_a = 0/1$ le nombre quantique J' varie de $J'_{min} = 37$ à $J'_{max} = 44$. Par rapport au spectre de la méthacroléine le spectre du méthyl vinyl cétone est plus dense, puisque on observe les transitions rotationnelles des deux conformères, ce qui rend l'analyse spectrale plus compliquée. De plus, à cause de l'impureté de l'échantillon, dans le spectre on a observé également les transitions de CH_3CN . Cette molécule est bien étudiée et ses fréquences des transitions rotationnelles sont déjà précisément mesurées et connues. Ainsi la présence de CH_3CN n'influence pas l'analyse de nos spectres.

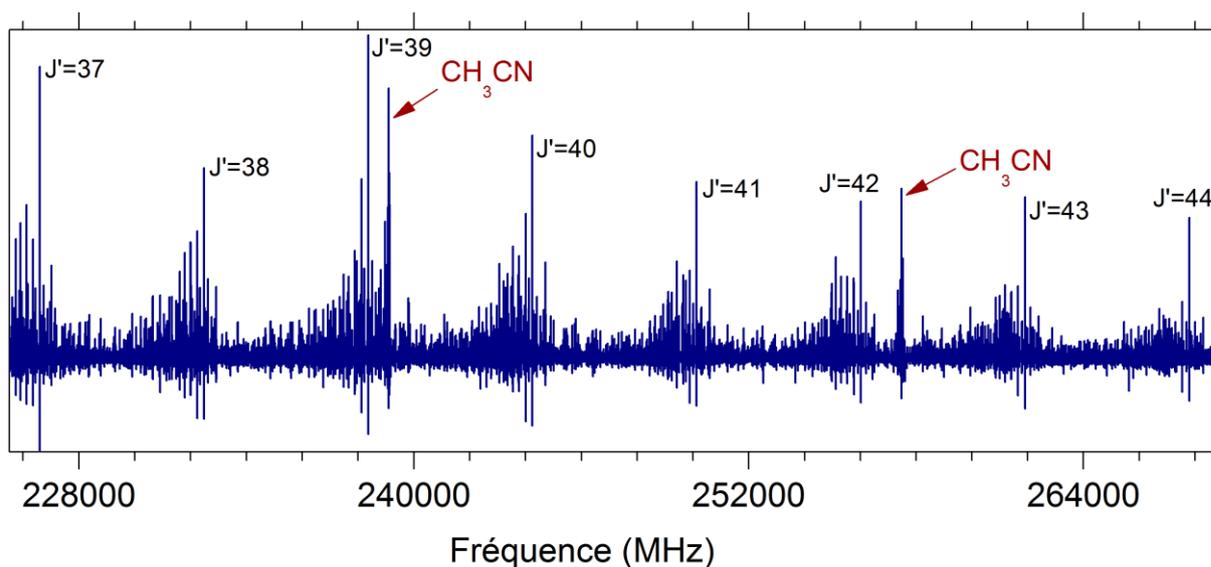


Fig. 4.2.2 Portion du spectre du méthyl vinyl cétone dans la gamme de fréquences 225 – 269 GHz.

4.2.3 Analyse de l'état fondamental des deux conformères

Le travail expérimental a été complété par des calculs de chimie quantique pour modéliser la structure de deux conformères du méthyl vinyl cétone et le mouvement de grande amplitude associé au groupement méthyle. Les calculs ont été effectués en utilisant le logiciel Gaussian 09 [90]. Les paramètres moléculaires, le champ de force harmonique et les barrières à la rotation interne du groupement méthyle ont été évalués en utilisant la théorie de second ordre de Møller-Plesset (MP2) [109] avec la base 6-311++G(2d,2p).

Sur la figure 4.2.3 nous présentons le scan relaxé de la surface d'énergie potentielle (SEP) du méthyl vinyl cétone. Il a été réalisé au niveau de théorie MP2/6-311++G(2d,2p) le long de l'angle dièdre O7C6C4C1 afin de caractériser les deux conformères possibles du méthyl vinyl cétone. La base a été choisie en fonction du coût de calcul abordable, toutefois les résultats du scan sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [102,104].

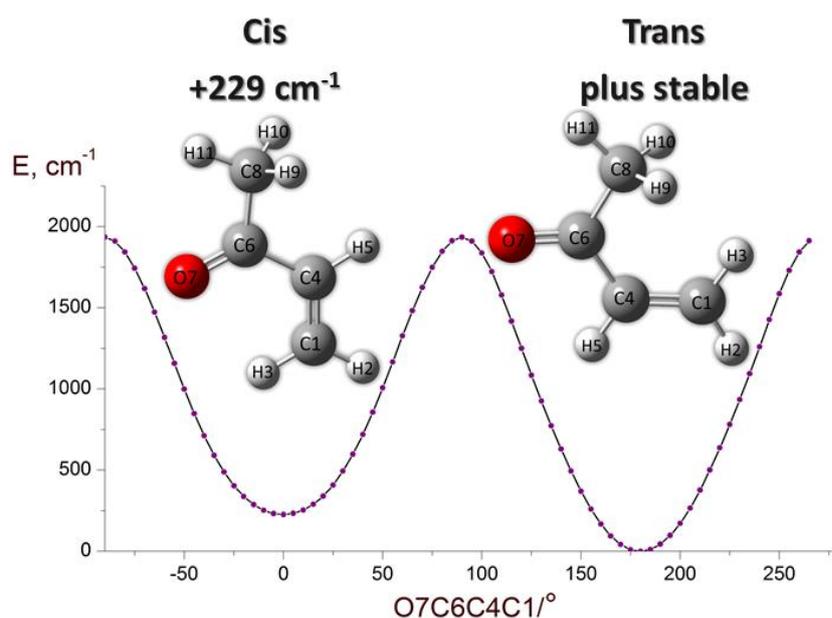


Fig. 4.2.3 Scan de la surface d'énergie potentielle du méthyl vinyl cétone au niveau de théorie MP2/6-311++G(2d,2p) le long de l'angle dièdre O7C6C4C1.

Le méthyl vinyl cétone est une toupie asymétrique allongée possédant un plan de symétrie (*ab*) et appartenant au groupe ponctuel C_s . Il possède deux composantes du moment dipolaire non nulles suivant les axes principaux de la molécule *a* et *b*, $\mu_a = -3.13$ D et $\mu_b = -2.35$ D pour le conformère *ap*, et $\mu_a = 0.66$ D et $\mu_b = 3.19$ D pour le conformère *sp* [107]. Les moments dipolaires liés aux transitions les plus intenses des deux conformères sont à peu près de même

Chapitre 4. Étude spectroscopique de produits d'oxydation de l'isoprène : la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone.

grandeur. L'intensité des transitions dépend de la distribution de Boltzmann des niveaux énergétiques. Selon l'étude de Durig et collaborateurs la différence énergétique entre les deux conformères est de 280 cm^{-1} . Le facteur de Boltzmann du conformère *sp* du méthyl vinyl cétone est plus important (0.26) par rapport à celui du conformère moins stable *s-cis* de la méthacroléine (0.006). Ainsi on peut observer les deux conformères de MVC dans la gamme de fréquences de notre spectromètre. Comme la méthacroléine, le méthyl vinyl cétone possède un rotateur interne, le groupement méthyle, avec une barrière à la rotation interne dite moyenne ($433.8(1) \text{ cm}^{-1}$ et $376.6(2) \text{ cm}^{-1}$ pour les conformères *ap* et *sp* respectivement selon la référence [107]). Par conséquent, dans nos spectres de rotation de MVC les dédoublements dus à l'effet tunnel sont résolus. En observant le spectre de MVC on peut évaluer d'un côté l'effet de grandeur de la barrière à la rotation interne sur les transitions rotationnelles. Par exemple, dans le conformère *ap* les dédoublements des transitions avec le nombre quantique $K_a = 0/1$ sont trop petits pour être observés à la résolution du spectromètre, limitée par l'effet Doppler. Dans le cas du conformère *sp* la barrière à la rotation interne du groupement méthyle est légèrement plus faible, et par conséquent les dédoublements des transitions avec le nombre quantique $K_a = 0/1$ sont résolus et peuvent être observés (voir la figure 4.2.4).

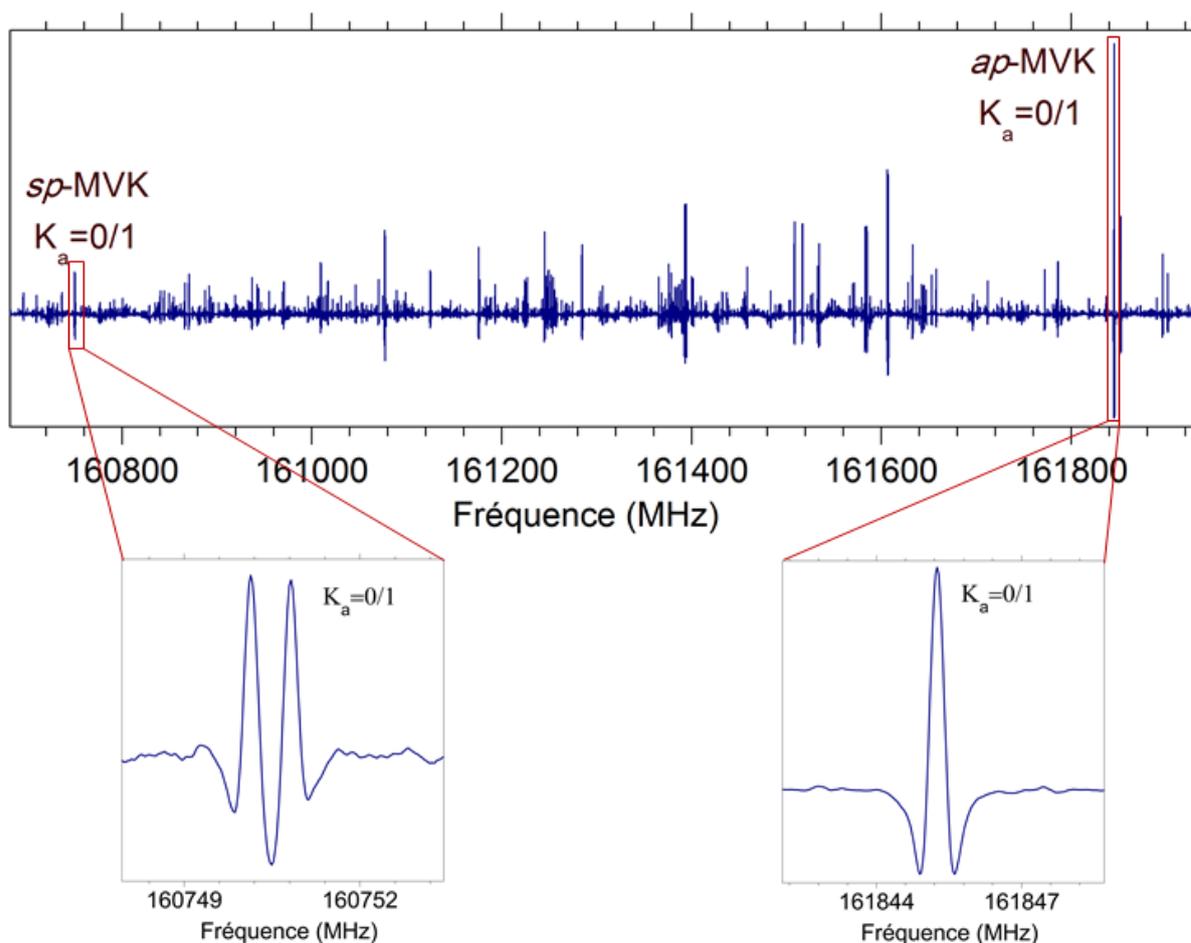


Fig. 4.2.4 Exemples des transitions rotationnelles avec le nombre quantique $K_a = 0/1$ pour les conformères *ap* et *sp* de MVC.

Pour analyser le spectre de rotation de MVC nous avons utilisé la méthode d'axes Rho (RAM) et le code RAM36 (sous-sections 1.14.2 et 1.15.8). Afin de choisir la représentation appropriée nous avons considéré l'orientation du groupement méthyle. Comme on peut voir sur la figure 4.2.5, dans le conformère *ap* le groupement méthyle est orienté plutôt le long de l'axe *b* comme dans le cas du conformère *s-trans* de la méthacroléine. Alors pour ce conformère nous avons choisi la représentation I^I . Dans le conformère *sp* le groupement CH_3 est orienté plutôt le long de l'axe *a*, par conséquent, la représentation habituelle pour une toupie asymétrique allongée I' a été adoptée.

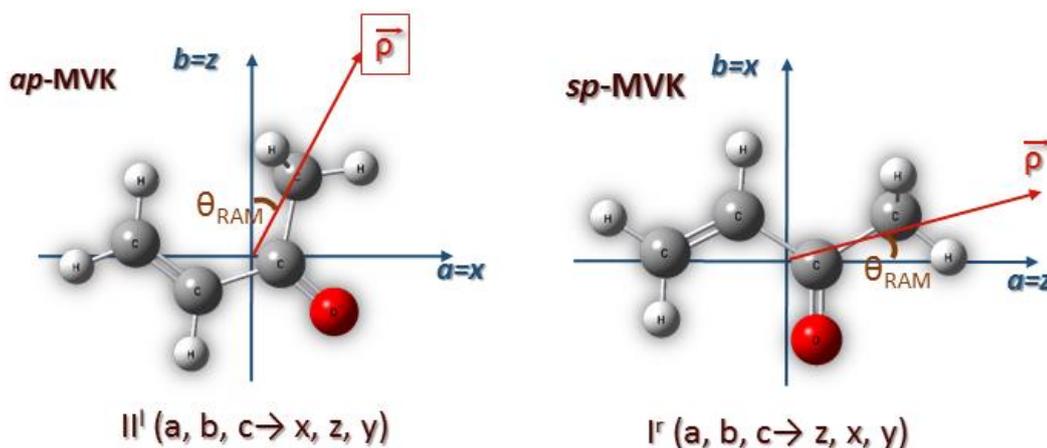


Fig. 4.2.5 Orientation du groupement méthyle dans les deux conformères de MVC.

Selon les valeurs des moments dipolaires dans les spectres de MVC des transitions de type a et b sont présentes. Pour le conformère sp les transitions obéissant aux règles de sélection associées au moment dipolaire μ_a sont très faibles et compliquées à attribuer.

Premièrement nous avons ajusté les transitions mesurées précédemment disponibles dans la littérature [107]. Pour le conformère ap nous n'avons pas pu obtenir l'ajustement à la précision expérimentale (30 kHz). Le même résultat de l'ajustement, avec la déviation standard pondérée égale à 1.5, a été obtenu dans le travail de Wilcox *et al.* [107]. Pour avoir plus d'information sur les transitions rotationnelles avec les faibles valeurs du nombre quantique J , le spectre du méthyl vinyl cétone a été enregistré dans la gamme de fréquences 50 – 110 GHz. Les nouvelles transitions mesurées ont permis d'améliorer l'ensemble des constantes de rotation et de distorsion centrifuge afin de calculer les prévisions pour les gammes de fréquences millimétrique et térahertz. Pour le conformère sp l'ajustement des données précédentes a permis de produire des prévisions fiables pour attribuer des transitions rotationnelles dans la gamme de fréquences de notre spectromètre.

Nous avons attribué le spectre de rotation de méthyle vinyl cétone de la manière habituelle commençant par les transitions les plus intenses qui appartiennent à la branche R et suivent les règles de sélection de type a pour le conformère ap , et de type b pour le conformère sp . A mesure qu'on ajoutait les nouvelles transitions mesurées dans l'ensemble de données nous avons produit progressivement un nouvel ensemble des paramètres et des nouvelles prévisions plus fiables. Au total, 2294 et 2642 transitions de rotation ont été attribuées jusqu'aux nombres quantiques J_{max} , $K_{a_{max}} = 68, 14$ et $85, 15$ pour les conformères ap et sp respectivement. Les transitions mesurées précédemment ont été ajoutées dans l'ensemble de données.

Les résultats de l'ajustement de l'état fondamental du conformères *ap* sont présentés dans le tableau 4.2.1. Dans la méthode RAM les paramètres F et V_3 sont corrélés, surtout dans le cas d'une haute barrière à la rotation interne. Dans le cas du conformère *ap* les seules données de l'état fondamental ne sont pas suffisantes pour déterminer la constante F . Par conséquent le paramètre F a été fixé à la valeur calculée à partir des calculs de chimie quantique au niveau de théorie MP2/aug-cc-pVQZ effectués par le Dr. J.-R. Alives Moreno. L'ensemble des données a permis de faire varier et de déterminer 16 paramètres, qui comprennent les constantes de rotation, de distorsion centrifuge et plusieurs paramètres de la rotation interne. Nous avons supprimé 5 transitions mesurées par Wilcox *et al.* [107] de l'ensemble de données en raison des larges résidus. L'incertitude beaucoup supérieure à 3σ de ces transitions peut expliquer ce que l'ajustement initial n'a pas été obtenu à la précision expérimentale. Elles sont présentées dans le tableau 4.2.2.

Tableau 4.2.1 Liste des paramètres de l'Hamiltonien RAM pour le conformère *ap* du méthyl vinyl cétone obtenu dans l'ajustement de l'état fondamental.

Opérateur ^a	$n_{op}t_{op}r_{op}$ ^b	Paramètre ^c	$\nu=0$ (cm ⁻¹) ^d
P_a^2	2 ₂₀	F	5.490 fixé ^e
$P_a P_a$	2 ₁₁	ρ	$0.30499(21) \cdot 10^{-1}$
$(1/2)(1 - \cos(3\alpha))$	2 ₂₀	V ₃	443.236(78)
P_a	2 ₀₂	A	0.272537(28)
P_b	2 ₀₂	B	0.167827(23)
P_c	2 ₀₂	C	$0.9816528(86) \cdot 10^{-1}$
$\{P_a, P_b\}$	2 ₀₂	D _{ab}	-0.057172(23)
$-P^4$	4 ₀₄	D _J	$0.115012(65) \cdot 10^{-6}$
$-P^2 P_a^2$	4 ₀₄	D _{JK}	$-0.4505(48) \cdot 10^{-7}$
$-P_a^4$	4 ₀₄	D _K	$-0.6072(41) \cdot 10^{-7}$
$-2P^2(P_b^2 - P_c^2)$	4 ₀₄	d _J	$0.052285(33) \cdot 10^{-6}$
$-\{P_a^2, (P_b^2 - P_c^2)\}$	4 ₀₄	d _K	$0.05654(22) \cdot 10^{-6}$
$(1/2)\{P_a, P_b\}(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V _{3ab}	$-0.9248(78) \cdot 10^{-2}$
$P_a^2 P^2$	4 ₂₂	F _J	$0.2987(48) \cdot 10^{-4}$
$P_a^2(P_b^2 - P_c^2)$	4 ₂₂	F _{bc}	$0.1781(44) \cdot 10^{-4}$
$P^2 P_a^4$	6 ₀₆	Φ_{KJ}	$0.2509(62) \cdot 10^{-12}$
$P_a^4(P_b^2 - P_c^2)$	6 ₀₆	φ_K	$0.1617(57) \cdot 10^{-12}$
		θ_{RAM}	23.759° ^g
		n	2410
		rms(MHz)	0.037
		wrms	0.726

^a $\{A, B\} = AB + BA$ est un commutateur.

^b $n_{tr} = t + r$, où n_{tr} est l'ordre total de l'opérateur, t est l'ordre de la partie de torsion et r est l'ordre de la partie de rotation.

^c Toutes les valeurs sont en cm⁻¹ sauf le paramètre ρ qui est sans unité.

^d Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types des transitions de rotation.

^e Valeur calculée à partir des calculs de chimie quantique au niveau MP2/aug-cc-pVQZ.

^g Dans la représentation Π^1 .

Tableau 4.2.2 Transitions du conformère *ap* de MVC supprimées de l'ajustement [107].

Comp.	$J'_{K_a K_c}$	$J_{K_a K_c}$	Fréquence/MHz	σ /kHz	obs.-calc./kHz
A	8 _{4,5}	7 _{5,2}	12089.170	5	-47.1
A	4 _{1,3}	3 _{2,2}	18773.541	5	28.6
E	8 _{4,5}	7 _{5,2}	12075.195	5	-165.7
E	5 _{2,3}	4 _{3,2}	14851.820	5	35.4
E	4 _{1,3}	3 _{2,2}	18770.596	5	36.1

4.2.4 États excités du méthyl vinyl cétone

Dans l'étape suivante de l'analyse nous avons tenté d'attribuer les transitions de rotation des états excités les plus bas. Le méthyle vinyl cétone possède 27 modes normaux de vibration. Les trois modes à faible énergie sont : ν_{27} qui désigne le pliage antisymétrique CCC hors du plan, ν_{26} , la torsion du groupement méthyle et ν_{25} , le pliage symétrique CCC dans le plan. Comme référence nous avons pris les fréquences des modes de vibration données par Durig *et al.* [102]. Les niveaux d'énergie de vibration les plus bas pour les deux conformères de MVC sont représentés sur la figure 4.2.6 et dans le tableau 4.2.3.

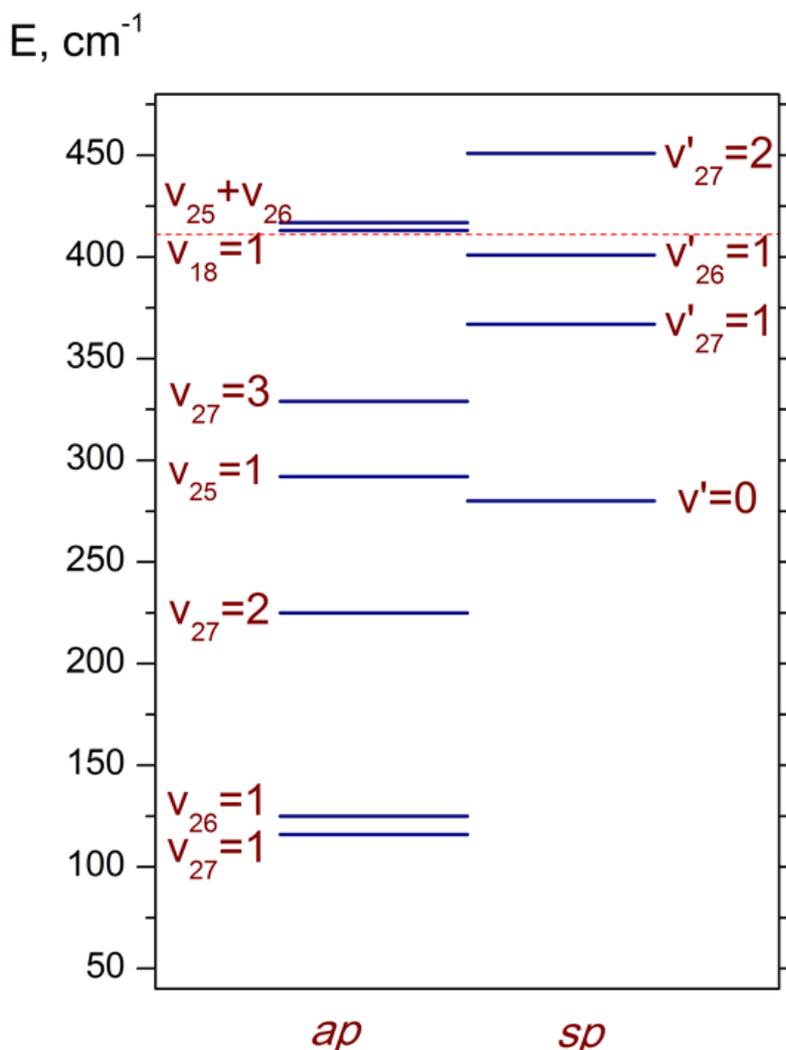


Fig. 4.2.6 Schéma des niveaux d'énergie de vibration les plus bas des deux conformères du méthyl vinyl cétone par rapport à l'état fondamental du conformère le plus stable *ap* [102]. La ligne à pointillé indique la limite de sensibilité du spectromètre. Le niveau $\nu' = 0$ est positionné à 280 cm^{-1} .

Tableau 4.2.3 Les niveaux d'énergie de vibration les plus bas des deux conformères *ap* et *sp* du méthyl vinyl cétone [102].

	<i>ap</i> (cm ⁻¹)	<i>sp</i> (cm ⁻¹)
$\nu_{27}=1\leftarrow 0$	116	87
$\nu_{26}=1\leftarrow 0$	125	121
$\nu_{25}=1\leftarrow 0$	292	272
$\nu_{27}=2\leftarrow 1$	225	171

4.2.5 Analyse des états excités du conformère *ap*

Premièrement, nous avons calculé les prévisions pour le premier état excité de torsion méthyle $\nu_{26} = 1$ en utilisant le programme RAM36 sur la base de l'ensemble des paramètres obtenu de l'ajustement de l'état fondamental du conformère *ap*. Le décalage entre les raies prédites et observées était seulement de quelques MHz, ce qui a rendu l'attribution du spectre assez facile. Les transitions rotationnelles ont été attribuées jusqu'au nombre quantique $K_a = 7$. Cependant nous n'avons pas pu les ajuster à la précision expérimentale. Avec les transitions de l'état $\nu_{26} = 1$ ajoutées dans l'ensemble de données la déviation standard pondérée (wrms) de l'ajustement était de 5.7. Ce fait peut être expliqué par les différentes interactions entre les modes de vibration. Sur la figure 4.2.7 les états excités du conformère *ap* sont classés en fonction de leur symétrie dans le groupe ponctuel C_s (A' et A"). On peut remarquer que deux modes de vibration $\nu_{27} = 1$ et $\nu_{26} = 1$ sont très proches en énergie et appartiennent au même type de symétrie A". Ainsi les interactions de Fermi ou de Coriolis de type *c* peuvent avoir lieu entre ces deux modes. Pour comprendre quel type d'interactions perturbe ces deux niveaux d'énergie, nous avons besoin également d'attribuer les transitions de l'état $\nu_{27} = 1$.

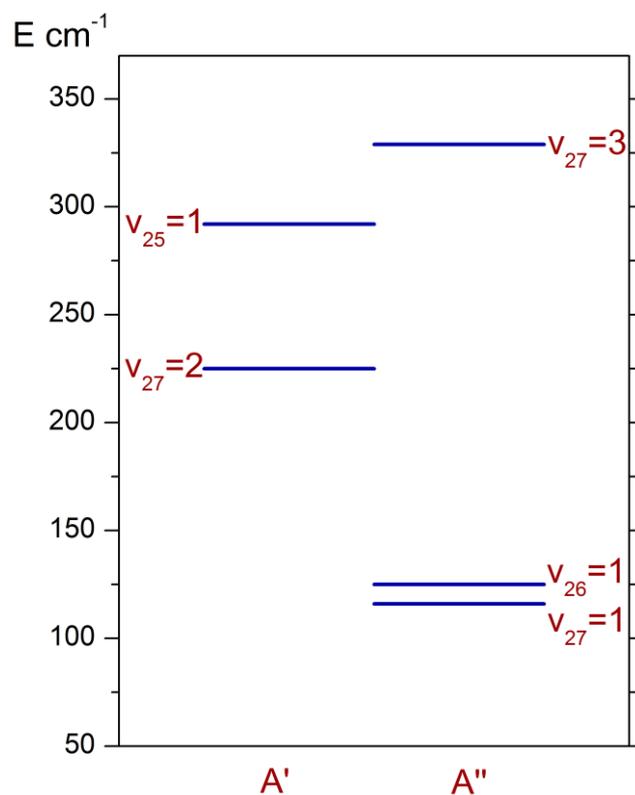


Fig. 4.2.7 Etats de vibration les plus bas du conformère *ap* de MVC [102].

Selon le schéma des niveaux d'énergie présenté sur la figure 4.2.7 les transitions de l'état $\nu_{27} = 1$ doivent être d'approximativement la même intensité que celles de l'état $\nu_{26} = 1$. Dans le spectre de rotation de MVC nous avons observé les raies satellites correspondantes proches vers les transitions de l'état fondamental, qui sont montrées sur la figure 4.2.8.

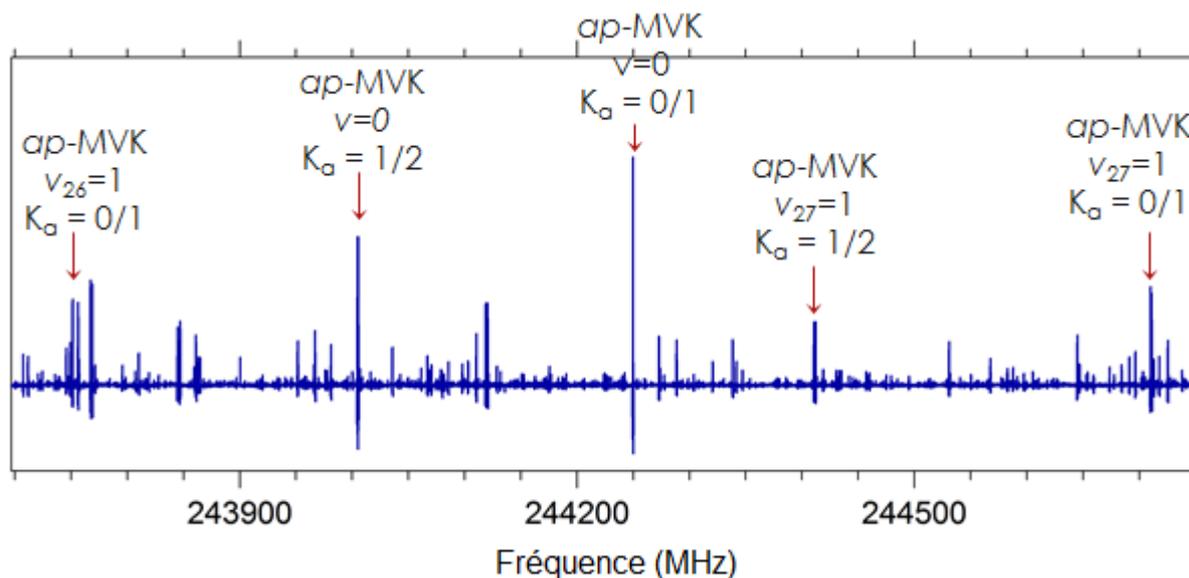


Fig. 4.2.8 Partie du spectre du méthyl vinyl cétone, montrant les raies de rotation du conformère *ap* dans les états fondamental, $v_{27} = 1$ et $v_{26} = 1$. Les dédoublements dus à la rotation interne ne sont pas résolus dans l'état fondamental pour le nombre quantique $K_a = 0/1$.

Comme dans le cas du conformère *s-trans* de la méthacroléine, l'ordre des raies de rotation A et E de l'état $v_{27} = 1$ dans le spectre est le même comme dans l'état $v_{26} = 1$. Par conséquent, les transitions rotationnelles de l'état $v_{27} = 1$ ont été attribuées jusqu'au nombre quantique $K_a = 9$ comme le premier état excité de torsion méthyle virtuel, et ensuite le programme RAM36 a été utilisé pour les ajuster. Comme pour l'état $v_{26} = 1$, nous n'avons pas pu obtenir l'ajustement à la précision expérimentale, la déviation standard pondérée était de 2.5. Sur la figure 4.2.9 nous avons montré les diagrammes de Loomis-Wood des transitions rotationnelles de la branche ${}^aR_{0,1}$ des états $v_{26} = 1$ et $v_{27} = 1$ avec les nombres quantiques $K_a = 0/1$ et $K_a = 3/4$ respectivement. De la figure 4.2.9 nous voyons que pour certains nombres quantiques J' les raies sont décalées à droite dans le premier état excité de torsion méthyle $v_{26} = 1$. De l'autre côté, dans le premier état excité de torsion du squelette $v_{27} = 1$ les raies avec les mêmes nombres quantiques J' sont décalées à gauche. C'est une évidence du couplage local de Coriolis entre ces deux états. On peut aussi remarquer que des doublements avant « l'interruption » de la série sont plus larges par rapport à ceux qui suivent après. Nous pouvons supposer que les interactions entre les deux états de vibration $v_{26} = 1$ et $v_{27} = 1$ influencent le mouvement de la rotation interne. Le modèle théorique impliqué dans le programme RAM36 ne prend pas en compte ce type d'interactions. Sans l'information sur le premier état excité de torsion méthyle nous ne pouvons pas prédire correctement le deuxième état excité, alors que pour

le conformère *ap* du méthyl vinyl cétone nous fournissons l'analyse détaillée seulement de l'état fondamental.

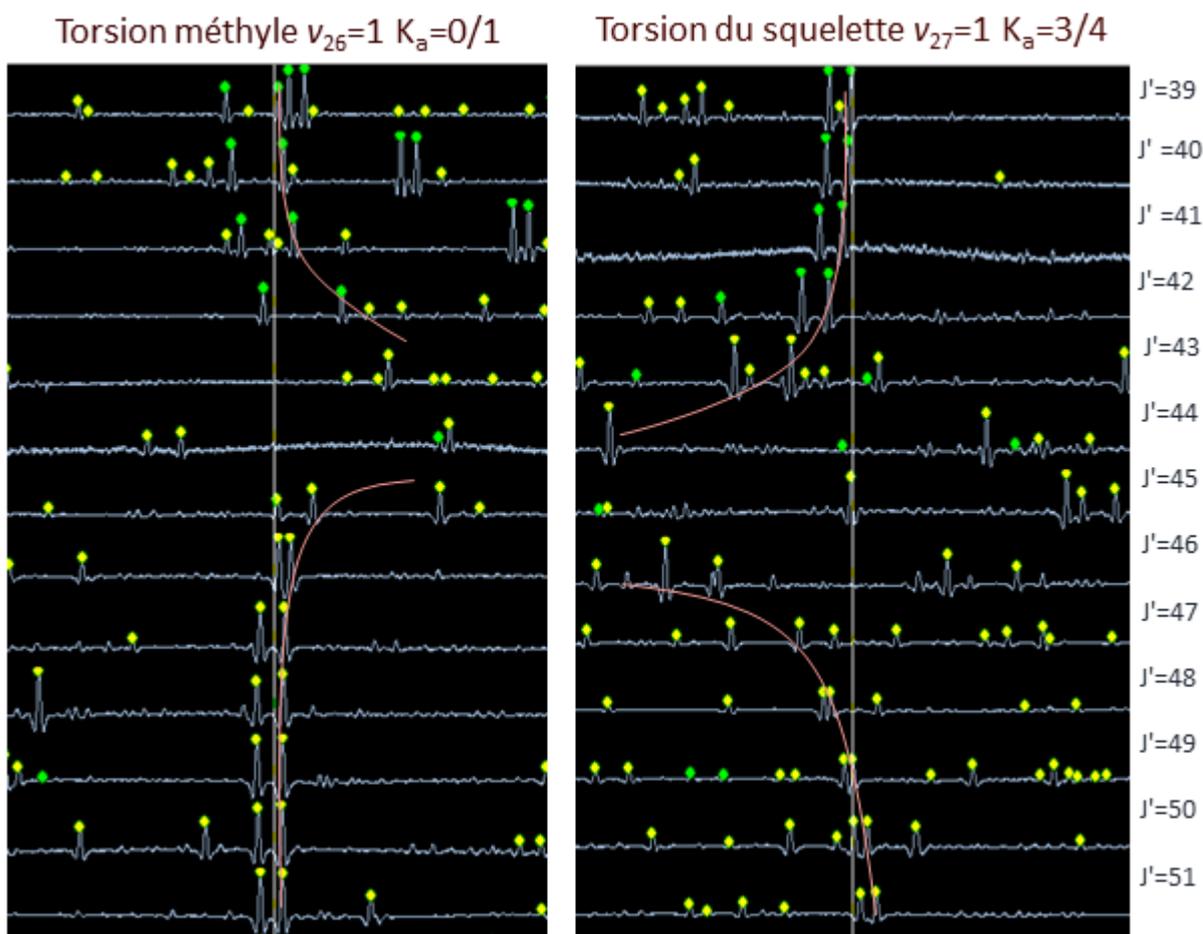


Fig. 4.2.9 Diagrammes de pseudo Loomis-Wood montrant les transitions rotationnelles de la branche ${}^aR_{0,1}$ des états $\nu_{26} = 1$ et $\nu_{27} = 1$ de MVC avec les nombres quantiques $K_a = 0/1$ et $K_a = 3/4$ respectivement.

4.2.6 Analyse des états excités du conformère *sp*

4.2.6.1 Torsion méthyle

Sur la base de l'ensemble des paramètres obtenu de l'ajustement de l'état fondamental du conformère *sp* du méthyl vinyl cétone nous avons calculé les prévisions pour le premier état excité de torsion méthyle $\nu'_{26} = 1$. Les prévisions ont permis d'attribuer assez facilement 352 transitions rotationnelles de l'état $\nu'_{26} = 1$ de la manière habituelle jusqu'aux nombres quantiques $J_{max}, K_{a_{max}} = 76, 8$. Les dédoublements dans le premier état excité sont beaucoup plus larges et moins intenses par rapport à ceux de l'état fondamental. Un exemple du spectre est présenté sur la figure 4.2.10.

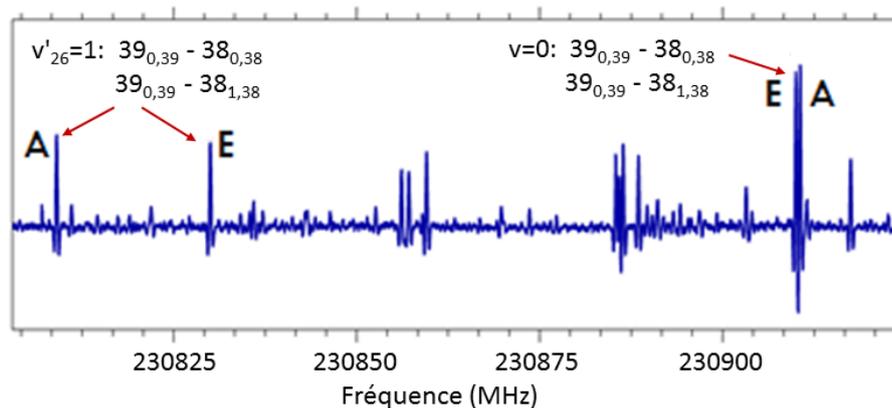


Fig. 4.2.10 Exemple des transitions rotationnelles du conformère *sp* de MVC dans l'état fondamental et le premier état excité de torsion méthyle $v'_{26} = 1$. Les raies sont notées par $J''_{K_a K_c} \leftarrow J'_{K_a K_c}$.

Les nouvelles transitions mesurées ont été ajoutées dans l'ensemble de données et ajustées par le programme RAM36. Les résultats de l'ajustement global sont présentés dans le tableau 4.2.4. Dans le cas du conformère *sp* de MVC la barrière à la rotation interne est légèrement plus faible par rapport à celle du conformère *ap*, ainsi les paramètres V_3 et F peuvent être moins corrélés. De plus l'ensemble de données contient les transitions de l'état fondamental et du premier état excité de torsion méthyle ce qui a permis de faire varier et de déterminer la constante F sans effet sur la détermination des autres paramètres.

Le programme RAM36 fournit les déviations standards séparément pour les transitions avec différentes incertitudes des mesures, pour chaque état de vibration et sous-états A et E. Nous voyons que les transitions des types A et E sont ajustées avec la même précision. On peut aussi remarquer que toutes les transitions sont ajustées à la précision expérimentale sauf les transitions mesurées par Wilcox *et al.* où la déviation standard est un peu supérieure à σ .

Tableau 4.2.4 Liste des paramètres de l'Hamiltoniens RAM pour le conformère *sp* du méthyl vinyl cétone obtenus dans l'ajustement global de l'état fondamental avec $v'_{26} = 1$, et $v'_{27} = 1$.

Opérateur ^a	$n_{op}t_{op}r_{op}$ ^b	Paramètre ^c	$v'_{26}=0+1$ (cm ⁻¹) ^d	$v'_{27} = 1$ (cm ⁻¹) ^d
p_α^2	2 ₂₀	F	5.6323(37)	5.6323 fixé
$p_\alpha P_\alpha$	2 ₁₁	ρ	$0.575015(42) \cdot 10^{-1}$	$0.58622(12) \cdot 10^{-1}$
$(1/2)(1 - \cos(3\alpha))$	2 ₂₀	V ₃	384.60(30)	434.176(24)
P_α	2 ₀₂	A	0.3306520(80)	0.326967(23)
P_β	2 ₀₂	B	0.1435884(78)	0.145455(24)
P_γ	2 ₀₂	C	$0.976079486(54) \cdot 10^{-1}$	$0.975415(21) \cdot 10^{-1}$
$\{P_\alpha, P_\beta\}$	2 ₀₂	D _{ab}	$-0.45015(17) \cdot 10^{-1}$	$-0.47518(41)$
$-P^4$	4 ₀₄	D _J	$0.213649(22) \cdot 10^{-7}$	$0.20762(11) \cdot 10^{-7}$
$-P^2 P_\alpha^2$	4 ₀₄	D _{JK}	$0.5148(39) \cdot 10^{-7}$	$0.5142(27) \cdot 10^{-7}$
$-P_\alpha^4$	4 ₀₄	D _K	$0.342999(85) \cdot 10^{-6}$	$0.36590(40) \cdot 10^{-6}$
$-2P^2(P_\beta^2 - P_\gamma^2)$	4 ₀₄	d _J	$0.050834(11) \cdot 10^{-7}$	$0.47775(148) \cdot 10^{-8}$
$-\{P_\alpha^2, (P_\beta^2 - P_\gamma^2)\}$	4 ₀₄	d _K	$0.06488(47) \cdot 10^{-6}$	$0.2462(102) \cdot 10^{-7}$
$P^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V _{3J}	$-0.4337(33) \cdot 10^{-3}$	
$p_\alpha^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V _{3K}	$0.38717(53) \cdot 10^{-2}$	
$(1/2)\{P_\alpha, P_\beta\}(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V _{3ab}	$-1.908(26) \cdot 10^{-3}$	$-1.366(24) \cdot 10^{-2}$
$(P_\beta^2 - P_\gamma^2)(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V _{3bc}	$-0.6206(66) \cdot 10^{-3}$	$-0.3748(24) \cdot 10^{-2}$
$(1/2)\{P_\alpha, (P_\beta^2 - P_\gamma^2)\}$	4 ₁₃	ρ_{bc}	$0.1282(14) \cdot 10^{-5}$	
p_α				
$p_\alpha^2 P^2$	4 ₂₂	F _J	$-0.363(13) \cdot 10^{-5}$	
$p_\alpha^2(P_\beta^2 - P_\gamma^2)$	4 ₂₂	F _{bc}	$-0.449(11) \cdot 10^{-5}$	
P^6	6 ₀₆	Φ_J	$0.798(40) \cdot 10^{-15}$	
$(1/2)\{P_\alpha, (P_\beta^2 - P_\gamma^2)\}$	6 ₃₃	ρ_{mbc}	$0.546(13) \cdot 10^{-8}$	
p_α^3				
$p_\alpha^2(P_\gamma^4 + P_\beta^4)$	6 ₂₄	F _{b2c2}	$-0.10297(74) \cdot 10^{-10}$	
		θ_{RAM}	12.85°	13.82°
		N	3031	645
		rms(MHz)	0.044	0.039
		wrms	0.818	0.882
		rms(A)	0.0490	
		rms(E)	0.0472	
		rms($\sigma=0.005$)	0.0107	
		rms($\sigma=0.050$)	0.0427	
		rms($\sigma=0.100$)	0.0533	
		rms($\sigma=0.030$)	0.0264	

^a $\{A, B\} = AB + BA$ est un commutateur.

^b $n_{tr} = t + r$, où n_{tr} est l'ordre total de l'opérateur, t est l'ordre de la partie de torsion et r est l'ordre de la partie de rotation.

^c Toutes les valeurs sont en cm⁻¹ sauf le paramètre ρ qui est sans unité.

^d Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types des transitions de rotation.

Dans nos spectres on ne peut observer à température ambiante qu'un nombre limité de niveaux peuplés. Selon nos estimations dans le régime normal du spectromètre avec la constante de temps τ de 5 ms et le temps d'acquisition d'un point de 35 ms, la limite énergétique est située à 400 cm^{-1} (ligne rouge à pointillé sur la figure 4.2.6). Le deuxième état excité de torsion méthyle se trouve au-dessus de la limite de sensibilité du spectromètre (voir la figure 4.2.6). Par conséquent les raies dans le spectre sont très faibles et compliquées à attribuer.

4.2.6.2 Torsion du squelette

Dans le conformère *s-trans* de la méthacroléine et le conformère *ap* du méthyl vinyl cétone les raies du premier état excité de torsion du squelette se trouvent approximativement avec le même décalage en fréquence mais de l'autre côté des raies de l'état fondamental que les raies du premier état excité de torsion méthyle. Nous attendions la même situation pour le deuxième conformère du méthyl vinyl cétone. Pourtant dans le cas du conformère *sp* la recherche des raies de l'état $\nu'_{27} = 1$ était plus compliquée, parce que ces raies ne se trouvent pas dans la proximité immédiate des raies de l'état fondamental (voir la figure 4.2.11). En considérant les niveaux d'énergie présentés sur la figure 4.2.6 les raies du mode de torsion du squelette $\nu'_{27} = 1$ doivent être un peu plus intenses par rapport aux raies du mode de torsion méthyle $\nu'_{26} = 1$. Après la recherche attentive, nous avons attribué au total 645 transitions de rotation jusqu'aux nombres quantiques $J_{max}, K_{a_{max}} = 69, 15$.

Les dédoublements de l'état $\nu'_{27} = 1$ sont environ de même largeurs que ceux de l'état fondamental comme c'est montré sur la figure 4.2.11. La figure 4.2.12 montre les transitions rotationnelles dans l'état $\nu'_{27} = 1$ avec la valeur du nombre quantique K_a élevée. On peut voir que l'ordre des transitions de type A et E répète celui de l'état fondamental. Nous n'avons pas remarqué dans les spectres du conformère *sp* l'évidence de fort couplage entre les modes de torsion du groupement méthyle et du squelette. En tenant compte de la séquence normale des sous-niveaux A et E, l'état $\nu'_{27} = 1$ a été ajusté séparément en utilisant le programme RAM36 comme l'état fondamental virtuel. Nous avons ajusté toutes les transitions rotationnelles du mode de torsion du squelette à la précision expérimentale dans la gamme étudiée. Les résultats de l'ajustement sont présentés dans la dernière colonne du tableau 4.2.4. La constante F a été fixée à la valeur de l'ajustement global de l'état fondamental avec le premier état excité du mode de torsion méthyle. En comparant les deux ajustements on peut voir qu'il n'y a pas de changements importants entre les paramètres, sauf pour la barrière à la rotation interne.

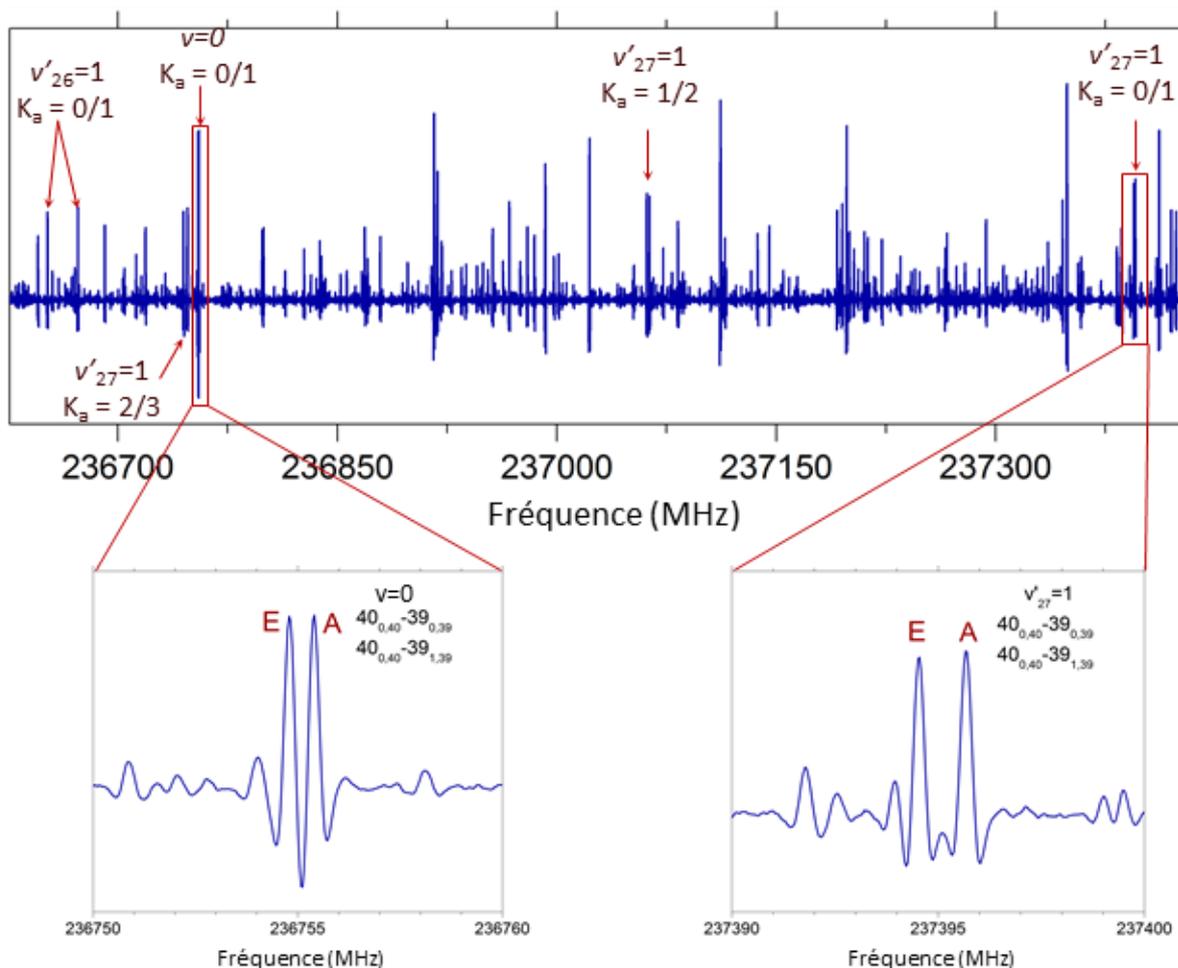


Fig. 4.2.11 Partie du spectre montrant les transitions de rotation du conformère *sp* de MVC dans l'état fondamental, $v'_{26} = 1$ et $v'_{27} = 1$.

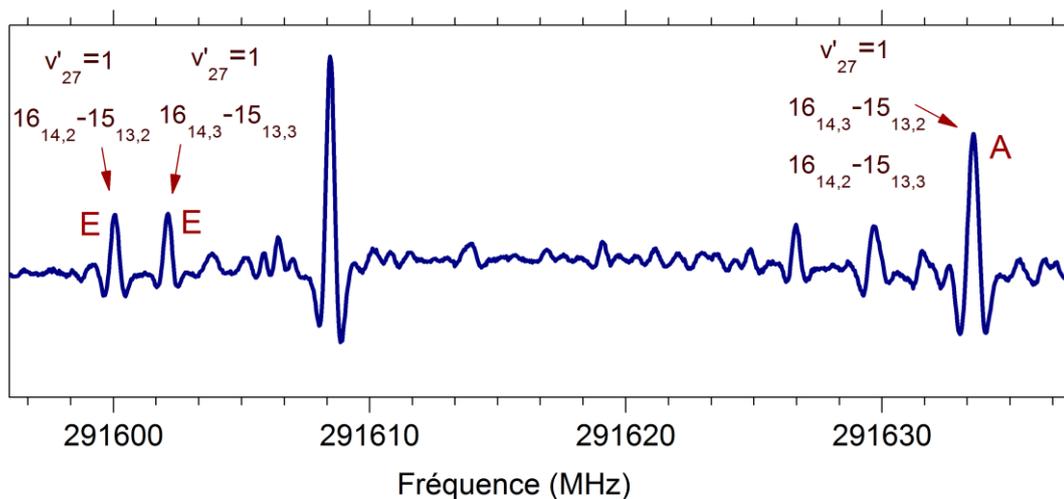


Fig. 4.2.12 Exemple des dédoublements A-E dus à la rotation interne du groupement méthyle avec le nombre quantique K_a élevé pour l'état $v'_{27} = 1$. Les raies sont notées par $J''_{K_a K_c} \leftarrow J'_{K_a K_c}$.

4.2.7 Comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs de chimie quantique et les études précédentes

Les valeurs expérimentales des paramètres ont été comparées avec leurs valeurs correspondantes à partir des calculs de chimie quantique et ceux évalués précédemment. Pour les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de l'état fondamental, nous avons obtenu un bon accord entre la théorie et l'expérience. Les valeurs calculées par la méthode MP2/aug-cc-pVTZ diffèrent de moins de 1% des constantes expérimentales dans le système PAM du présent travail. Les constantes de rotation expérimentales et théoriques sont présentées dans le tableau 4.2.5.

Tableau 4.2.5 Comparaison des constantes de rotation A, B et C expérimentales et théoriques (la méthode MP2/aug-cc-pVTZ) dans le système PAM pour deux conformères de MVC.

<i>ap</i> -MVC			<i>sp</i> -MVC		
Paramètre	Valeur expérimentale	Méthode MP2	Paramètre	Valeur expérimentale	Méthode MP2
A/MHz	8924.935	8990.27	A/MHz	10220.54	10198.60
B/MHz	4276.846	4301.98	B/MHz	3996.830	4023.26
C/MHz	2942.921	2962.94	C/MHz	2926.213	2937.19

Nous avons comparé les valeurs expérimentales des barrières à la rotation interne du groupement méthyle avec celles calculées par des calculs de chimie quantique. Les valeurs de V_3 obtenues à partir des scans relaxés de la surface d'énergie potentielle aux niveaux théoriques M062X et MP2 sont en bon accord avec celles expérimentales (voir tableau 4.2.6). Le meilleur résultat pour les deux conformères est obtenu par la méthode M062X/6-311++G(2df,p). La différence entre les calculs et l'expérience est de 6% et 0.1% pour les conformères *ap* et *sp* respectivement.

Tableau 4.2.6 Comparaison des valeurs de la barrière à la de rotation interne V_3 (cm^{-1}) du groupement méthyle des conformères *ap* et *sp* du méthyl vinyl cétone calculées à différents niveaux de théorie, et les résultats expérimentaux.

Méthode	<i>ap</i>	<i>sp</i>
B3LYP/6-311++G(2df,p) ^a	276	308
M062X/6-311++G(2df,p) ^a	469	385
MP2/aug-cc-pVTZ ^a	389	372
MP2/6-311++G(2d,2p)	394	365
Expérimentaux		
Ce travail	443.236(78) ^b	384.60(30) ^c
Réf. [107] $\nu = 0$	433.8(1)	376.6(2)
Réf. [101]	424.6(2)	
Réf. [100] $\nu = 0$	437(7)	

^a Calculs effectués par le Dr. J.-R. Alives Moreno

^b Valeur de l'ajustement de l'état fondamental

^c Valeur de l'ajustement global de l'état fondamental avec le premier état excité de torsion méthyle.

Ensuite nous avons comparé nos résultats avec les travaux précédents [107,101,100]. Les valeurs de la barrière à la rotation interne sont en bon accord avec celles obtenue précédemment avec la différence 3% et moins (voir le tableau 4.2.6). En effet nous ne pouvons pas comparer directement ces résultats en raison que les méthodes différentes ont été utilisées pour l'analyse des spectres dans toutes les études. Pour le conformère *ap* le paramètre F a été fixé aux valeurs légèrement différentes selon les valeurs du moment d'inertie du groupement méthyle I_α calculé à partir de la structure de la molécule ($F=5.453 \text{ cm}^{-1}$ [107], $F=5.38 \text{ cm}^{-1}$ [101] et $F=5.5 \text{ cm}^{-1}$ [100]). Comme les paramètres F et V_3 sont très corrélés, les différences entre les valeurs de V_3 avec la constante F fixée sont prévisibles. Pour le conformère *sp* dans le travail de Wilcox *et al.* la constante F a été également fixée tandis que dans notre analyse l'ensemble de données a permis de la déterminer.

Nous avons calculé l'angle θ_{RAM} à partir des ajustements pour les deux conformère. Les valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par Wilcox *et al.* ($\theta_{RAM \text{ ap}} = 66.41^\circ$ et $\theta_{RAM \text{ sp}} = 12.54^\circ$ [107]).

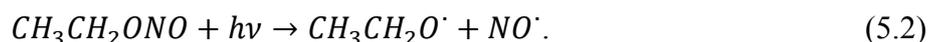
Chapitre 5. Nitrite d'éthyle

5.1 Intérêt atmosphérique

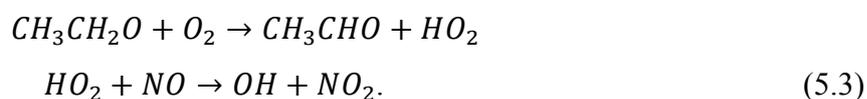
Le nitrite d'éthyle (C_2H_5ONO) est une espèce importante pour la chimie de l'atmosphère. Cette molécule appartient au class des nitrites d'alkyle qui sont les produits de combustion des carburants à base d'alcool et d'oxydation photochimique de composés organiques volatils (COVs). Le nitrite d'éthyle a été postulé comme intermédiaire [7] qui intervient pendant la formation de produits photochimiques de la pollution atmosphérique. Il peut être formé dans l'atmosphère par la réaction des radicaux éthoxyles ($C_2H_5O\cdot$) avec le radical monoxyde d'azote ($NO\cdot$) [110] :



La longueur d'onde d'absorption pour les nitrites d'alkyle se prolonge dans la région visible ($\lambda \leq 400$ nm), et les durées de vie de photodissociation d'ordre de quelques minutes ont été calculées pour ces espèces dans des conditions atmosphériques typiques [111]. La photolyse du nitrite d'éthyle reforme rapidement des molécules C_2H_5O et ON pendant la journée :

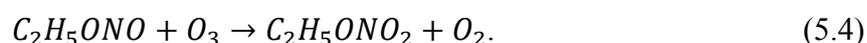


Cette réaction est suivie par l'oxydation des radicaux CH_3CH_2O et la formation des radicaux hydroxyles :



Cette séquence de réactions est utilisée comme source des radicaux OH dans les réactions des radicaux en phase gazeuse étudiées dans des conditions de laboratoire [112].

Le nitrite d'éthyle réagit avec l'ozone et se transforme en nitrate correspondant et l'oxygène :



La réaction et son importance ont été étudiées par Hastie *et al.* [113].

La photolyse du nitrite d'éthyle en présence d'oxygène conduit à la formation du nitrate de peroxyacétyle, un polluant de l'air important, qui est toxique pour les plantes et irritant pour les yeux [114].

5.2 Etudes spectroscopiques antérieures

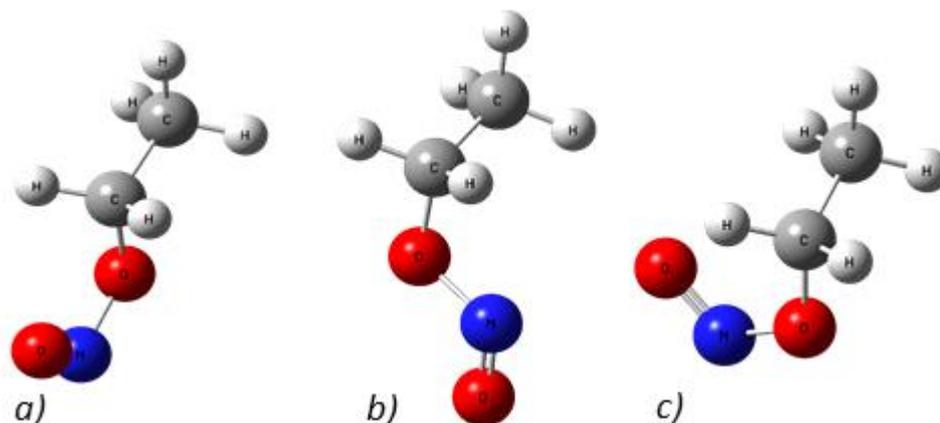


Fig. 5.1 Structures des conformères du nitrite d'éthyle : a) *cis-trans*, b) *trans-gauche* et c) *cis-gauche*.

Les études précédentes du nitrite d'éthyle par la spectroscopie infrarouge [115,116], ultraviolette [115] et RMN [117-120] ont montré l'existence de deux rotamères correspondant à deux conformations *cis* et *trans* par rapport à liaison simple O-N. Le spectre micro-onde pour la première fois a été enregistré dans la gamme 12 – 38 GHz par Turner en 1978 [121]. Il a détecté trois conformères stables du nitrite d'éthyle. L'état fondamental et plusieurs états excités de torsion ont été analysés. A partir des intensités relatives dans les spectres enregistrés à température ambiante le conformère *cis-trans* (*cis* par rapport à la liaison N-O et *trans* par rapport à la liaison C-O) a été déterminé comme le plus stable suivi par les conformères *trans-gauche* et *cis-gauche* (voir la figure 5.1). Endo *et al.* ont mesuré les spectres micro-ondes du nitrite d'éthyle en forme entièrement deutéré et de l'isotopologue ^{15}N afin de déterminer les structures partielles [122]. Les constantes de couplage quadripolaire des conformères dans l'état fondamental ont été déterminées par Keussen *et al.* par spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier dans la gamme de fréquences 5 – 36 GHz [123]. De plus, Keussen et collaborateurs ont observé des dédoublements des transitions de type *c* du conformère *trans-gauche* du nitrite d'éthyle. Des dédoublements plus larges ont été observés par Turner dans le premier état excité de torsion autour de la liaison C-O du même conformère. Dans les deux études les auteurs ont supposé que ces dédoublements sont causés par les interactions entre la rotation globale avec les mouvements de tunnel à travers la barrière entre deux configurations *gauche* équivalentes. Keussen et Dreizler ont réétudié les interactions de rotation-torsion dans l'état fondamental du conformère *trans-gauche* du nitrite d'éthyle et ont confirmé que les transitions de type *c* connectent les niveaux de rotation de différents sous-états de torsion [124]. En 1999 les spectres micro-ondes du nitrite d'éthyle ont été mesurés dans les gammes

de fréquences 1 – 4 GHz et 7 – 26 GHz par Hansen *et al.* [125]. Les faibles dédoublements (dans la gamme 10 – 30 kHz) dus à la rotation interne du groupement méthyle ont été observés et les barrières de torsion ont été déterminées à 1082(2) cm^{-1} et 918(10) cm^{-1} pour les conformères *cis-trans* et *cis-gauche* respectivement. Pour le conformère *trans-gauche* les dédoublements dus à l'interconversion entre deux configurations *gauche* équivalentes ont été observés pour les transitions de type *c* et *b*. La différence entre deux niveaux d'énergie les plus bas de torsion autour la liaison C-O a été calculée à 68(3) kHz. Les constantes de rotation, de distorsion centrifuge, de couplage quadripolaire, et certains paramètres structuraux ont été déterminés.

Les calculs de chimie quantique des structures, des barrières de rotation et des spectres de vibration de différents rotamères du nitrite d'éthyle ont été effectués par Suter et Nonella [126]. Les méthodes *ab initio* et DFT ont été utilisées pour étudier les conformères possibles et calculer les surfaces d'énergie potentielle pour les rotations autour les liaisons C-O et N-O aux différents niveaux de théorie. Parmi quatre conformations géométriques possibles trois conformères ont été déterminés comme stables ce qui est cohérent avec les études expérimentales.

Les études publiées comprennent l'analyse des spectres de rotation du nitrite d'éthyle seulement dans la gamme centimétrique et jusqu'aux faibles nombres quantiques J et K_a . Afin d'effectuer l'analyse de spectres infrarouges nous avons besoin d'une modélisation précise des niveaux de rotation de la molécule dans l'état fondamental. Pour cela dans ce travail nous présentons l'extension de l'analyse des spectres du nitrite d'éthyle dans la gamme de fréquences millimétrique et térahertz. Les transitions rotationnelles avec les grands nombres quantiques J et K_a fournissent une information indispensable sur la distorsion centrifuge de la molécule.

5.3 Enregistrement du spectre de rotation

Le spectre de rotation du nitrite d'éthyle a été mesuré dans la gamme 150 – 600 GHz en utilisant le spectromètre de Lille. L'échantillon a été préparé selon la procédure décrite dans la référence [127] par le Dr. Jean-Claude Guillemin (ENSC, Rennes). Puisque le nitrite d'éthyle est solide à température ambiante l'échantillon a été chauffé jusqu'à la température de 50°C. La pression dans la cellule du spectromètre était d'environ 0.02 mbar. Le spectre a été enregistré dans les gammes de fréquences 150 – 200 GHz, 225 – 330 GHz et 400 – 600 GHz avec un pas de fréquence 36 kHz, 45 kHz et 54 kHz respectivement. Les spectres ont été enregistrés en utilisant la technique de modulation de fréquence de la source. Nous avons utilisé une fréquence de modulation de 10.5 kHz avec une profondeur de modulation (déviations de fréquence) au niveau du synthétiseur de référence de 25 kHz et 15 kHz pour les gammes 150 – 330 GHz et 400 – 600 GHz respectivement. Pour détecter le signal nous avons utilisé deux détecteurs basés sur les diodes à barrière Schottky

(WR5.1ZBD et WR3.4ZBD) dans la gamme de fréquence 150 – 330 GHz et un bolomètre à électrons chauds dans la gamme 400 – 600 GHz. Puisque les détecteurs basés sur des diodes Schottky sont moins sensibles par rapport au bolomètre dans la gamme 150 – 330 GHz nous avons utilisé le temps d'acquisition d'un point de spectre plus long, 60 ms, en augmentant la constante de temps de l'amplificateur synchrone à 10 ms. Pour la gamme 400 – 600 GHz la constante de temps 5 ms et le temps d'acquisition d'un point de spectre 35 ms ont été utilisés. La précision des mesures des spectres est de 50 kHz et 100 kHz en fonction du rapport signal sur bruit et du profil de raie observé.

5.4 Analyse de l'état fondamental des trois conformères stables

Le nitrite d'éthyle est une molécule de toupie asymétrique plutôt allongée. Les paramètres d'asymétrie sont $\kappa = -0.955$, $k = -0.809$ et $\kappa = -0.983$ pour les conformères *cis-trans*, *cis-gauche* et *trans-gauche* respectivement. Les composantes du moment dipolaire pour les trois conformères ont été déterminées par Turner et sont présentées dans le tableau 5.1. Turner a aussi estimé les différences énergétiques entre les conformères du nitrite d'éthyle en mesurant les intensités relatives des transitions dans le spectre. Les valeurs de $E_{cis-gauche} - E_{cis-trans}$ et $E_{trans-gauche} - E_{cis-trans}$ sont $238 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ et $81 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Selon ces valeurs tous les trois conformères peuvent être observés dans nos spectres.

Tableau 5.1. Composantes du moment dipolaire des trois conformères du nitrite d'éthyle (debye) [121].

	<i>cis-trans</i>	<i>cis-gauche</i>	<i>trans-gauche</i>
μ_a	2.024 ± 0.002	2.029 ± 0.003	2.37 ± 0.01
μ_b	1.105 ± 0.003	0.49 ± 0.02	0.16 ± 0.14
μ_c		0.76 ± 0.01	0.78 ± 0.03

Un exemple du spectre du nitrite d'éthyle dans la gamme de fréquences 171 – 183 GHz est présenté sur la figure 5.2. La présence des trois conformères rend l'attribution du spectre assez compliquée, surtout pour les transitions du conformère *cis-gauche*. Il est moins stable et par conséquent ses transitions devraient être plus faibles par rapport à celles des conformères *cis-trans* et *trans-gauche*. Pour le conformère le plus stable *cis-trans* deux types de transitions ont été observés : les transitions intenses de type *a* et plus faibles transitions de type *b*. Pour les conformères *cis-gauche* et *trans-gauche* seulement les transitions de type *a* ont été observées.

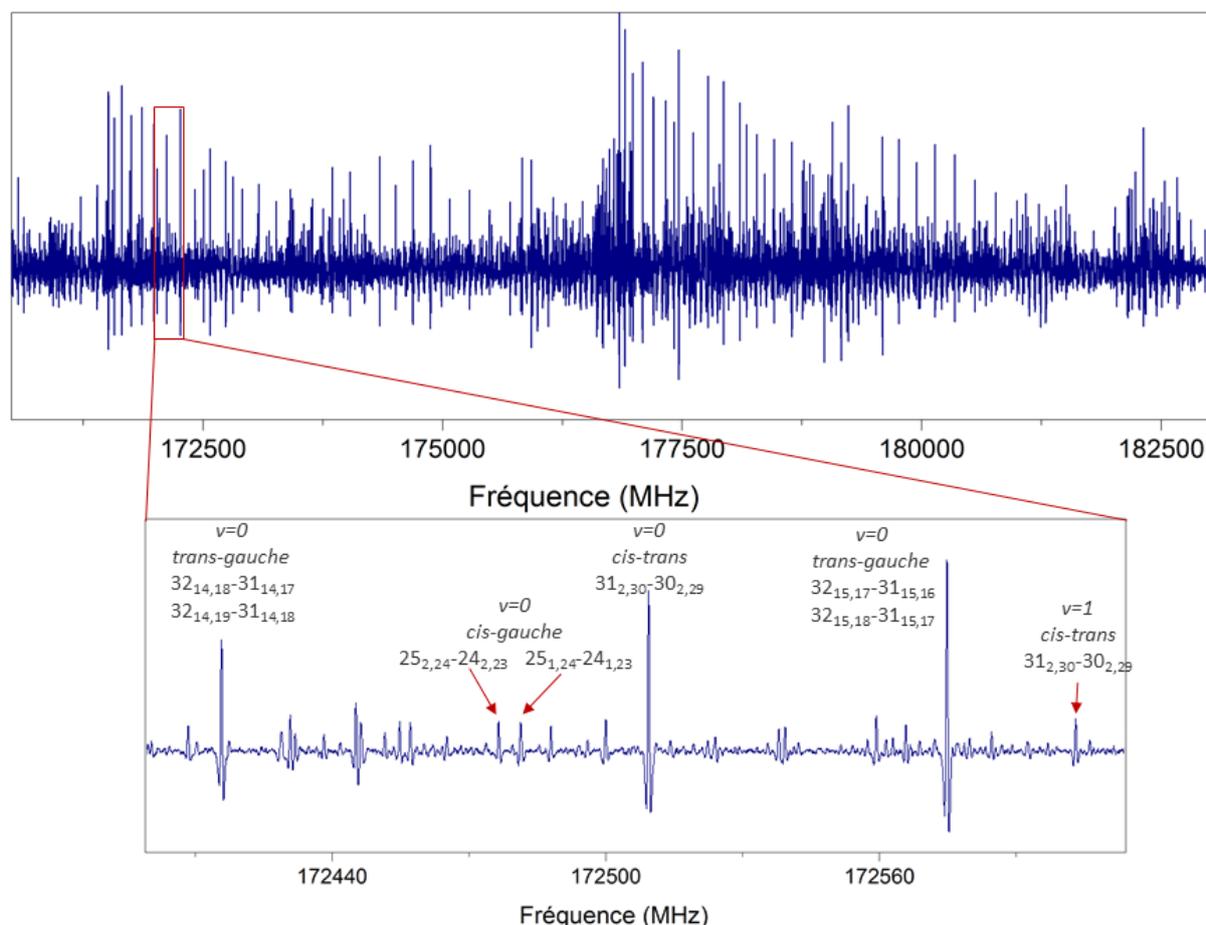


Fig. 5.2 Portion du spectre du nitrite d'éthyle dans la gamme de fréquences 171 – 183 GHz. Les raies sont notées par $J''_{K_a K_c} \leftarrow J'_{K_a K_c}$.

5.4.1 Ajustement avec le programme SPFIT

Nous avons commencé notre analyse par l'ajustement des transitions mesurées précédemment par Hansen *et al.* et Turner [125,121]. Hansen *et al.* ont déterminé que la rotation interne du groupement méthyle est entravée par une très haute barrière de potentiel (1082(2) cm^{-1} et 918(10) cm^{-1} pour les conformères *cis-trans* et *cis-gauche* respectivement [125]). Par conséquent les dédoublements dus à la rotation interne sont très faibles (10-30 kHz). Pour le conformère *trans-gauche* ils n'ont pas été observés même en spectroscopie micro-ondes à transformée de Fourier [125]. La résolution du spectromètre millimétrique à Lille est limitée par l'effet Doppler. Par exemple la largeur Doppler d'une raie (*largeur* de la raie à *demi-intensité*) du nitrite d'éthyle à 250 GHz est de 360 kHz. Ainsi les dédoublements dus à la rotation interne du groupement méthyle ne peuvent pas être observés dans nos spectres. Pour la même raison la structure hyperfine due au noyau ^{14}N avec le spin nucléaire égal à 1 n'a pas été résolue (les dédoublements sont de l'ordre de

quelques dizaines à quelques centaines kHz). Pour ajuster les transitions mesurées précédemment nous avons utilisé les constantes de couplage quadripolaire déterminées par Hansen *et al.* [125].

Pour ajuster les données expérimentales nous avons utilisé le programme SPFIT au Hamiltonien de Watson dans la réduction S et la représentation I'. La réduction S a été choisie pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus précédemment. Le Hamiltonien que nous avons utilisé peut être écrit comme :

$$H = H_R + H_D + H_Q, \quad (5.5)$$

où H_R est le Hamiltonien de rotation, H_D est le Hamiltonien de distorsion centrifuge et H_Q est le Hamiltonien de couplage quadripolaire caractérisé par les constantes χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} et $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$. Pour l'information sur les éléments de matrice du terme H_Q le lecteur intéressé peut consulter les références suivantes [128,9]. Puisque le modèle choisi pour l'analyse des spectres du nitrite d'éthyle ne prend pas en compte la rotation interne du groupement méthyle pour les transitions de rotation mesurées par Hansen *et al.* nous avons pris les valeurs moyennes entre les deux fréquences des transitions des sous-états de torsion A et E. Les transitions sont identifiées par les nombres quantiques F , de vibration v et $J_{K_a K_c}$.

Dans l'ajustement nous avons deux types de données, les transitions avec la structure hyperfine résolue et celles où elle n'a pas été résolue. Dans nos spectres pour chaque fréquence mesurée théoriquement il y a 3 transitions avec le nombre quantique $F = J - 1$, J et $J + 1$ (3 sous-états hyperfines pour un spin égal à 1). Pour simplifier la lecture et diminuer la taille des fichiers d'entrée *.lin et de sortie *.fit du programme SPFIT l'ajustement des deux types de données ensemble a été réalisé de la manière suivante. Deux types des transitions ont été ajustés comme deux états de vibration différents ayant les mêmes paramètres de H_R et H_D : $v=1$ pour les transitions avec la structure hyperfine résolue et $v=0$ pour toutes les autres transitions. La seule différence entre les états 0 et 1 est les paramètres de la structure hyperfine ajustés uniquement pour $v=1$. Un exemple du fichier cis-transHF.lin pour le conformère *cis-trans* du nitrite d'éthyle est présenté sur la figure 5.3. Chaque niveau d'énergie pour les deux états est caractérisé par cinq nombre quantiques : J , K_a , K_c , v et F . Pour les transitions de « l'état » $v=0$ où la structure hyperfine n'est pas résolue on n'indique que le nombre quantique $F = J$. Sur la figure 5.4 nous avons présenté le fichier d'entrée cis-transHF.par du programme SPFIT. Pour les deux « états » nous avons utilisé les mêmes constantes de rotation et de distorsion centrifuge, ce qui est défini par deux dernières chiffres des codes des paramètres $V1=V2=9$ (voir sous-section 1.15.6). Pour l'état $v=1$ on ajuste également les paramètres de couplage quadripolaire qui sont encodé avec $V1=V2=1$.

J''	K _a ''	K _c ''	v''	F''	J'	K _a '	K _c '	v'	F'		
4	1	3	1	3	4	1	4	1	3	3451.8398	0.003
4	1	3	1	5	4	1	4	1	5	3452.5559	0.003
4	1	3	1	4	4	1	4	1	4	3455.3220	0.003
8	2	6	1	7	8	2	7	1	7	1215.5482	0.003
8	2	6	1	8	8	2	7	1	8	1216.1677	0.003
8	2	6	1	9	8	2	7	1	9	1215.6145	0.003
3	1	3	0	3	2	1	2	0	2	16562.00	0.050
3	1	2	0	3	2	1	1	0	2	17598.10	0.050
4	1	4	0	4	3	1	3	0	3	22075.85	0.050
4	1	3	0	4	3	1	2	0	3	23457.00	0.050
4	2	2	0	4	3	2	1	0	3	22832.44	0.050
5	1	5	0	5	4	1	4	0	4	27584.11	0.050
5	1	4	0	5	4	1	3	0	4	29309.60	0.050
5	2	3	0	5	4	2	2	0	4	28576.97	0.050
6	1	6	0	6	5	1	5	0	5	33085.53	0.050
6	1	5	0	6	5	1	4	0	5	35154.19	0.050
6	2	4	0	6	5	2	3	0	5	34344.97	0.050
28	1	28	0	28	27	1	27	0	27	152021.687	0.050
28	0	28	0	28	27	0	27	0	27	152076.715	0.050
29	1	29	0	29	28	1	28	0	28	157370.837	0.050
29	0	29	0	29	28	0	28	0	28	157414.303	0.050
31	1	31	0	31	30	1	30	0	30	168065.201	0.050
31	0	31	0	31	30	0	30	0	30	168092.232	0.050

Fig. 5.3 Exemple du fichier d'entrée cis-transHF.lin du programme SPFIT pour le conformère *cis-trans* du nitrite d'éthyle.

Les ensembles des paramètres obtenus dans les ajustements des transitions de rotation mesurées précédemment ont permis d'obtenir les prévisions de spectres pour les trois conformères du nitrite d'éthyle dans la gamme de fréquences de notre spectromètre. Ces prévisions ont été calculées avec le programme SPCAT. L'attribution des spectres a été commencée avec les transitions intenses de type *a* appartenant à la branche R avec le nombre quantique $K_a = 0/1$. En montant en nombre quantique K_a et en ajoutant de nouvelles transitions mesurées dans l'ensemble des données nous avons amélioré progressivement l'ensemble des paramètres pour produire les prévisions plus fiables. Ensuite nous avons attribué les transitions de type *b* du conformère *cis-trans*. Finalement 1840, 1329 et 708 raies ont été attribuées pour les conformères *cis-trans*, *cis-gauche* et *trans-gauche* respectivement. Les nombres quantiques maximaux des nouvelles transitions mesurées sont présentés dans le tableau 5.2.

```

Ethyl nitrite cis-trans
 26 2826 5 0 0.0000E+000 1.0000E+004 1.0000E+000 1.00000
s 1 2 0 70 0 1 3 3 -1 0
s 3 1 0 70 0 1 1 1 0 0
    10099 1.802078832327494E+004 1.00000000E+037 / A
    20099 3.019987968321917E+003 1.00000000E+037 / B
    30099 2.674607082211939E+003 1.00000000E+037 / C
    299 -6.626480812622573E-004 1.00000000E+037 / -DJ
    1199 1.818521805934207E-003 1.00000000E+037 / -DJK
    2099 -3.726940350360827E-002 1.00000000E+037 / -DK
    40199 -9.908421968483653E-005 1.00000000E+037 / d1
    50099 -2.571450307711771E-007 1.00000000E+037 / d2
    :
110010011 1.849433236808755E+000 1.00000000E+037 / 1.5χaa
110040011 -2.031775271366739E+000 1.00000000E+037 / 0.25(χbb-χcc)

```

Fig. 5.4 Exemple du fichier d'entrée cis-transHF.par du programme SPFIT pour le conformère *cis-trans* du nitrite d'éthyle.

Les résultats des ajustements des transitions rotationnelles du nitrite d'éthyle dans l'état fondamental sont présentés dans le tableau 5.2. Dans le cas du conformère *cis-gauche* les transitions de type *b* n'ont pas été observées mais pour ajuster les données expérimentales nous avons besoin de plus de paramètres que pour le conformère *cis-trans*. A partir des constantes de distorsion centrifuge d'ordre 4 et 6 on peut voir que la convergence du Hamiltonien est plus lente. Si on compare les constantes quadratiques de distorsion centrifuge, on peut remarquer que toutes les constantes sauf D_K du conformère *cis-gauche* sont au moins d'un ordre de grandeur supérieures à celles du conformère *cis-trans*. Alors on peut supposer que la molécule dans la conformation *cis-gauche* est moins rigide que dans la conformation *cis-trans*. C'est pourquoi pour tenir compte de cette non-rigidité nous avons besoin de plus de paramètres pour l'ensemble de données comparable à celui de *cis-trans*.

Tableau 5.2. Les constantes de rotation, de distorsion centrifuge et de couplage quadripolaire pour les trois conformères du nitrite d'éthyle obtenu dans les ajustements de l'état fondamental.

<i>Paramètre</i>	<i>cis-trans</i>	<i>cis-gauche</i>	<i>trans-gauche</i>
A/MHz	18020.79258(99) ^a	10193.1066(13)	17639.41771(80)
B/MHz	3019.988055(64)	3979.32618(28)	2746.395233(89)
C/MHz	2674.607227(57)	3325.05557(24)	2619.510716(87)
D _J /kHz	0.6626539(70)	5.04258(11)	4.20425(11)
D _{JK} /kHz	-1.81262(55)	-23.3802(15)	-107.5427(95)
D _K /kHz	37.2913(60)	55.5717(68)	1297.48(17)
d ₁ /kHz	-0.0990830(60)	-1.609928(86)	-1.21946(11)
d ₂ /kHz	-0.0002583(10)	-0.076039(16)	-0.06899(10)
H _J /Hz	-0.00010794(41)	-0.038453(33)	-0.045031(47)
H _{JK} /Hz	0.004590(41)	0.47199(48)	2.6324(17)
H _{KJ} /Hz	-0.3281(27)	-2.1151(60)	-77.60(15)
H _K /Hz	0.592(12)		
h ₁ /Hz	-0.00001111(41)	-0.016477(27)	-0.014956(59)
h ₂ /Hz		-0.0002467(24)	0.001872(43)
h ₃ /Hz		0.0001202(49)	
L _J /mHz		-0.0006391(50)	-0.0002151(61)
L _{JK} /mHz		0.01053(10)	
L _{JK} /mHz	-0.00381(10)	-0.06708(92)	-3.941(21)
L _{KKJ} /mHz	-0.1010(38)	0.2007(66)	89.09(90)
l ₁ /mHz		-0.0002918(38)	0.0005263(86)
l ₃ /mHz		-0.0000230(13)	0.0002438(11)
l ₄ /mHz		-0.00000677(23)	
P _J /μHz		-0.00004428(31)	
P _{JK} /μHz		0.0006717(81)	
P _{JK} /μHz		-0.004877(94)	
P _{KJ} /μHz		0.0147(10)	3.736(67)
P _{KKJ} /μHz			-84.3(16)
ρ ₁ /μHz		-0.00002276(21)	
ρ ₂ /μHz			0.0000663(13)
ρ ₃ /μHz		0.000003425(92)	
ρ ₄ /μHz		0.000001163(28)	
χ _{aa} /MHz	1.2329(49)	-0.412(8)	0.6028(29)
χ _{bb} -χ _{cc} /MHz	-8.1280(76)	-1.395(16)	6.5852(39)
rms (MHz)	0.036227	0.044523	0.085949
wrms	0.69425	0.79258	1.79606
N ^c	1840	1475	725
n ^d	17	30	23
J _{max}	100	90	60
K _{a max}	23	27	16

^a Les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes.

^c Nombre de raies de fréquences distinctes dans l'ajustement.

^d Nombre de paramètres.

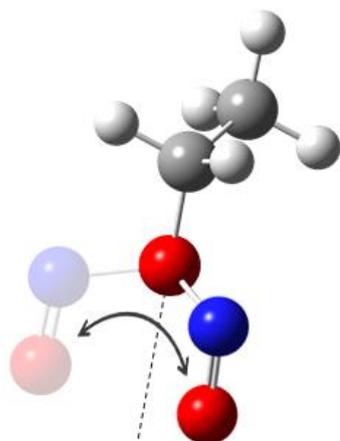


Fig. 5.6 Deux configurations gauche du conformère *trans-gauche* du nitrite d'éthyle.

C-O (voir figure 5.6) représente un mouvement de grande amplitude. Pour analyser ce type de spectre nous avons besoin d'un autre modèle du Hamiltonien qui prend en compte les interactions entre la rotation globale de la molécule et les mouvements de torsion.

Pour le conformère *trans-gauche* nous n'avons pas pu obtenir l'ajustement à la précision expérimentale. En considérant les termes diagonaux de distorsion centrifuge dépendants du nombre quantique K on peut voir que la convergence du Hamiltonien est plus lente par rapport aux deux autres conformères *cis-trans* et *cis-gauche*. Nous avons ajusté les transitions de rotation jusqu'au nombre quantique $J_{max} = 60$. Pour les transitions avec le nombre quantique J élevé ($J > 70$) nous avons observé les dédoublements dus à l'effet tunnel à travers la barrière de potentiel entre deux configurations gauche équivalentes. Un exemple est présenté sur la figure 5.5 montrant les diagrammes de Loomis-Wood des séries des transitions de type a appartenant à la branche R avec le nombre quantique $K_a = 1$ au milieu et $K_a = 2$ à gauche. Le mouvement de torsion autour de la liaison

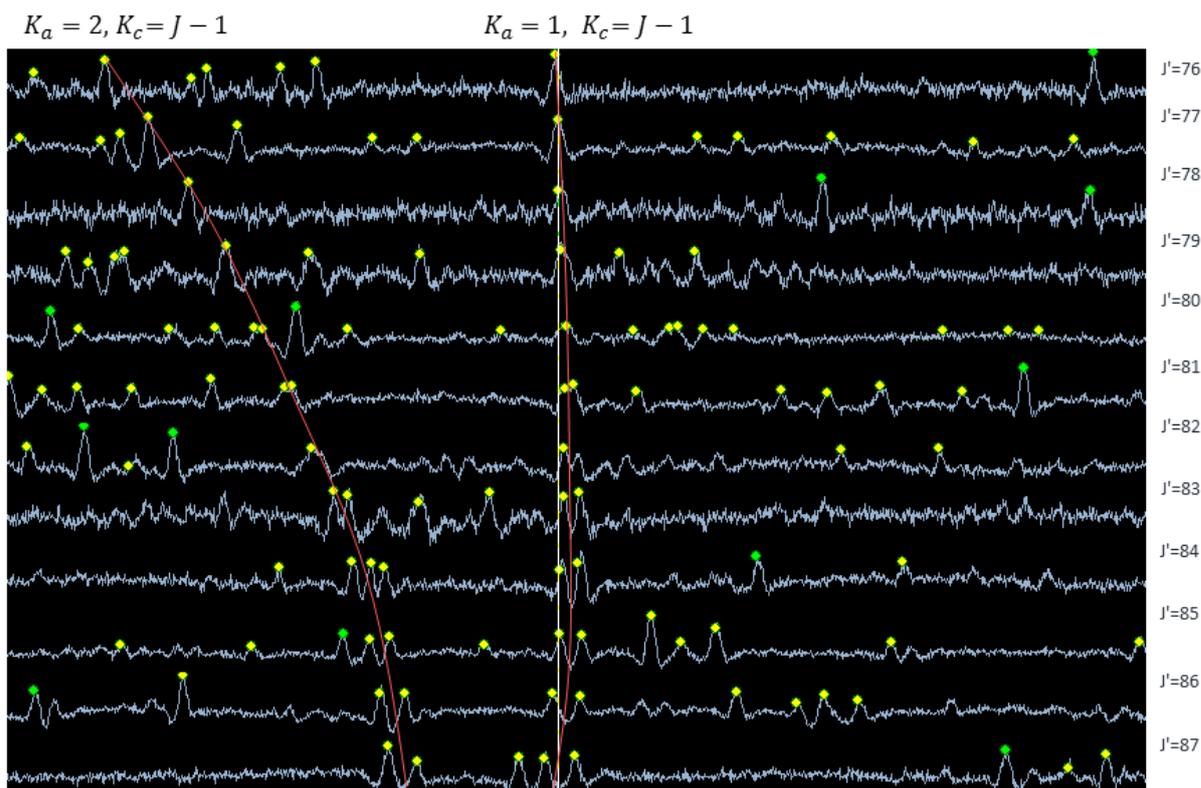


Fig. 5.5 Diagrammes de Loomis-Wood montrant des dédoublements des transitions ${}^aR_{0,1}$ avec le nombre quantique $K_a = 1$ au milieu et $K_a = 2$ à gauche.

5.4.2 Comparaison avec les calculs de chimie quantique et les études précédentes

Nous avons comparé nos résultats avec ceux de Hansen *et al.* et les calculs de chimie quantique du Dr. Roman Motiyenko au niveau de théorie MP2/aug-cc-pVTZ dans les tableaux 5.3, 5.4 et 5.5 pour les trois conformères du nitrite d'éthyle. Pour le conformère *cis-trans* nous avons un bon accord pour les constantes de rotation entre l'expérience et la théorie. Les valeurs théoriques des constantes de distorsion centrifuge diffèrent des valeurs de notre ajustement de 1 – 9 %. Seule la constante d_2 n'était pas bien prédite par les calculs ab initio, ce qui est prévisible vu la complexité de la formule de calcul de ce terme du Hamiltonien réduit [9]. Cependant nos valeurs des constantes de distorsion centrifuge ne sont pas en bon accord avec l'analyse précédente dans la référence [125]. En effet dans l'ajustement de Hansen *et al.* la constante D_K est très différente de celles à partir des calculs ab initio et de notre ajustement. Elle était fixée à la valeur obtenue par Keussen *et al.* [123]. Apparemment dans les références [125] et [123] l'ensemble de données n'était pas suffisant pour déterminer correctement ce paramètre. Dans notre cas, nous avons pu déterminer les constantes de distorsion centrifuge jusqu'au sixième ordre et la valeur de D_K est cohérente avec celle des calculs ab initio en ordre de grandeur et en signe. Ainsi nous pouvons conclure que la spectroscopie

millimétrique et térahertz large bande fournit une information complète, en particulier sur les paramètres de distorsion centrifuge, par rapport à la spectroscopie micro-ondes.

Tableau 5.3 Comparaison des constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales, avec les calculs *ab initio* et obtenues par Hansen *et al.*, pour le conformère *cis-trans* du nitrite d'éthyle.

<i>Paramètre</i>	<i>Ce travail</i>	<i>Ab initio</i> ^a	<i>Réf. [125]</i>
A/MHz	18020.79258(99)	17932.8167	18019.9172(5)
B/MHz	3019.988055(64)	3065.8628	3020.0967(2)
C/MHz	2674.607227(57)	2706.4520	2674.4991(2)
D _J /kHz	0.6626539(70)	0.658115	0.75(2)
D _{JK} /kHz	-1.81262(55)	-1.838153	-2.10(1)
D _K /kHz	37.2913(60)	34.00507	-830.1 ^b
d ₁ /kHz	-0.0990830(60)	-0.101659	-0.0934(5)
d ₂ /kHz	-0.0002583(10)	-0.001329	0.0191(1)

^a MP2/aug-cc-pVTZ.

^a Fixé à la valeur déterminée par Keussen *et al.* [123].

Pour le conformère *cis-gauche* nous avons un bon accord avec l'étude précédente de Hanssen *et al.* pour les constantes de rotation et de distorsion centrifuge. Seule la valeur de la constante d₂ est différente d'un ordre de grandeur de celle obtenue dans notre ajustement. Les valeurs théoriques des constantes de rotation sont plus proche des valeurs expérimentales avec une différence de 1 – 2.5 % que pour les constantes de distorsion centrifuge avec une différence entre l'expérience et la théorie est de 11 – 29 %.

Tableau 5.4 Comparaison des constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales, avec les calculs ab initio et obtenues par Hansen *et al.*, pour le conformère *cis-gauche* du nitrite d'éthyle.

<i>Paramètre</i>	<i>Ce travail</i>	<i>Ab initio</i> ^a	<i>Réf. [125]</i>
A/MHz	10193.1066(13)	10108.1462	10193.114(1)
B/MHz	3979.32618(28)	4081.2925	3979.361(4)
C/MHz	3325.05557(24)	3386.5286	3325.206(5)
D _J /kHz	5.04258(11)	4.507927	5.00(2)
D _{JK} /kHz	-23.3802(15)	-17.66929	-23.32(4)
D _K /kHz	55.5717(68)	40.41611	57.0(3)
d ₁ /kHz	-1.609928(86)	-1.442341	-1.64(1)
d ₂ /kHz	-0.076039(16)	-0.093634	-0.79(5)

^a MP2/aug-cc-pVTZ.

Dans le cas du conformère *trans-gauche* nous avons un très bon accord avec l'étude de Hanssen *et al.* pour les constantes de rotation et de distorsion centrifuge. En comparant nos résultats avec les calculs ab initio la différence entre l'expérience et la théorie pour les constantes de rotation est de 1 % et pour les constantes de distorsion centrifuge elle est de 2 – 32 %.

Tableau 5.5 Comparaison des constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales, avec les calculs ab initio et obtenues par Hansen *et al.*, pour le conformère *trans-gauche* du nitrite d'éthyle.

<i>Paramètre</i>	<i>Ce travail</i>	<i>Ab initio</i> ^a	<i>Réf. [125]</i>
A/MHz	17639.41771(80)	17539.0711	17639.4128(7)
B/MHz	2746.395233(89)	2769.8509	2746.3950(1)
C/MHz	2619.510716(87)	2643.6400	2619.5099(1)
D _J /kHz	4.20425(11)	4.800683	4.200(2)
D _{JK} /kHz	-107.5427(95)	-119.37373	-107.85(2)
D _K /kHz	1297.48(17)	1272.7545	1299.8(1)
d ₁ /kHz	-1.21946(11)	-1.315397	-1.2230(4)
d ₂ /kHz	-0.06899(10)	-0.047376	-0.064(1)

^a MP2/aug-cc-pVTZ.

5.5 Analyse des états excités du nitrite d'éthyle

L'analyse des états excités du nitrite d'éthyle a été basée sur les résultats obtenus par Turner. Il a déterminé la différence entre les états de torsion à partir des intensités relatives : $111 \pm 23 \text{ cm}^{-1}$, $103 \pm 18 \text{ cm}^{-1}$ et $52 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$ pour les conformères *cis-trans*, *cis-gauche* et *trans-gauche*

respectivement [121]. Le schéma des niveaux d'énergie du nitrite d'éthyle est présenté sur la figure 5.7.

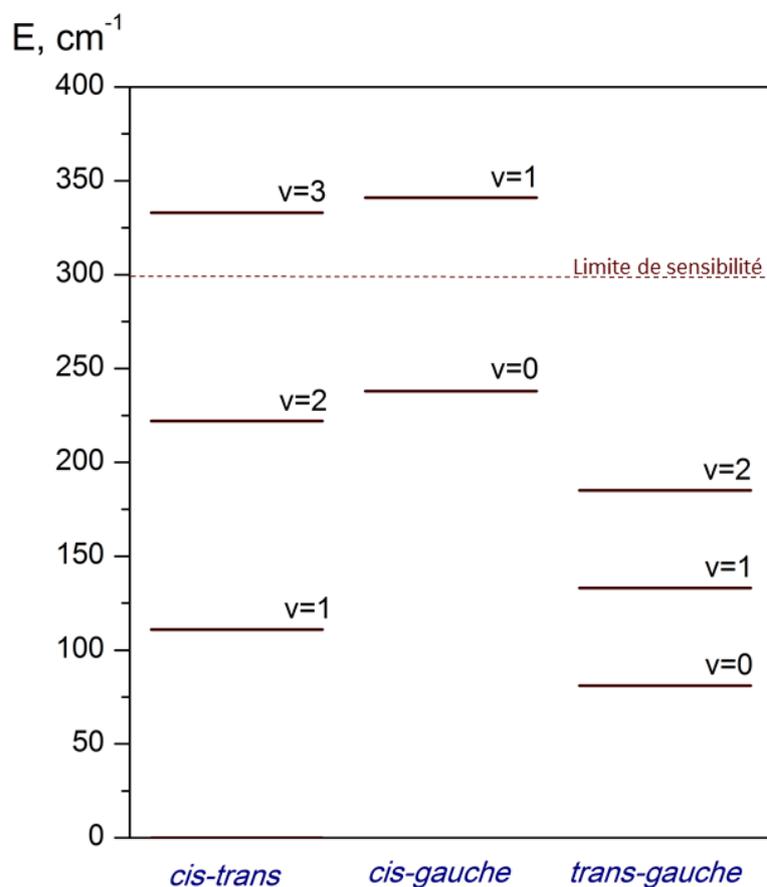


Fig. 5.7 Schéma des niveaux d'énergie de torsion C-O les plus bas des trois conformères du nitrite d'éthyle par rapport à l'état fondamental du conformère le plus stable *cis-trans* [121]. La ligne à pointillé indique la limite de sensibilité du spectromètre.

L'ajustement des transitions de rotation mesurées par Turner a permis de calculer les prévisions des spectres pour les états excités du nitrite d'éthyle. Nous avons attribué et ajusté à la précision expérimentales 744 et 504 raies jusqu'aux nombres quantiques $J_{max}, K_{a_{max}} = 100, 24$ et $J_{max}, K_{a_{max}} = 100, 21$ pour les premier et deuxième états excités du conformère *cis-trans*. Les résultats des ajustements sont présentés au tableau 5.6. Les constantes de couplage quadripolaire ont été fixées aux valeurs de l'état fondamental. Les changements de paramètres dans les états excités de torsion ne sont pas très importants par rapport à l'état fondamental. Seule la constante d_2 dans les états excités est d'un ordre de grandeur supérieur à la valeur dans l'état fondamental.

Tableau 5.6. Listes des paramètres de l'Hamiltonien pour les conformères *cis-trans* du nitrite d'éthyle obtenu dans les ajustements des premier et deuxième états excités de torsion.

	$\nu=0$	$\nu=1$	$\nu=2$
A/MHz	18020.79258(99) ^a	17797.670(16)	17572.404(26)
B/MHz	3019.988055(64)	3016.61745(13)	3014.01269(26)
C/MHz	2674.607227(57)	2678.06123(13)	2682.61144(15)
D _J /kHz	0.6626539(70)	0.669000(13)	0.678015(31)
D _{JK} /kHz	-1.81262(55)	-1.5287(11)	-1.2556(17)
D _K /kHz	37.2913(60)	30.30(13)	27.45(57)
d ₁ /kHz	-0.0990830(60)	-0.0971613(50)	-0.093949(21)
d ₂ /kHz	-0.0002583(10)	0.0018397(27)	0.0042757(56)
H _J /Hz	-0.00010794(41)	-0.00007039(86)	
H _{JK} /Hz	0.004590(41)	0.003563(78)	0.00279(17)
H _{KJ} /Hz	-0.3281(27)	-0.4232(48)	-0.5150(99)
h ₁ /Hz	-0.00001111(41)		0.00001309(84)
L _{KKJ} /mHz	-0.1010(38)	-0.1643(60)	-0.331(15)
χ _{aa} /MHz	1.2329(49)	1.2329 fixé	1.2329 fixé
χ _{bb} -χ _{cc} /MHz	-8.1280(76)	-8.1280 fixé	-8.1280 fixé
rms (MHz)	0.036227	0.038778	0.036936
wrms	0.69425	0.77556	0.73871
N ^b	1840	744	504
n ^c	17	12	12
J _{max}	100	100	100
K _{a max}	23	24	21

^a Les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes.

^b Nombre de raies de fréquences distinctes dans l'ajustement.

^c Nombre de paramètres.

La portion du spectre du nitrite d'éthyle sur la figure 5.8 montre les transitions du conformère *cis-trans* de l'état fondamental et deux premiers états excités de torsion avec le nombre quantique $K_a = 0/1$. En considérant la diminution des intensités des raies dans les états excités le troisième état excité de torsion pour le conformère *cis-trans* ne peut pas être observé dans nos spectres car il se trouve à la limite de sensibilité du spectromètre. Par rapport au méthyl vinyl cétone le nitrite d'éthyle existe sous trois conformations stables et les composantes du moment dipolaire liées aux transitions les plus intenses sont moins importantes. Ainsi la limite énergétique de sensibilité de notre spectromètre dans le cas du nitrite d'éthyle est estimée à 300 cm^{-1} (ligne rouge à pointillé sur la figure 5.7).

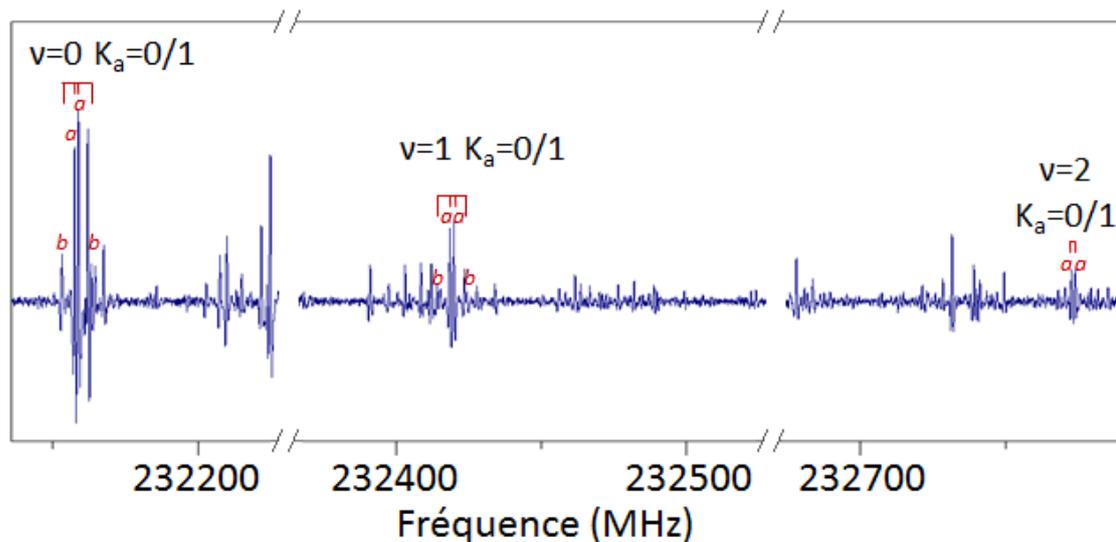


Fig. 5.8 Portion du spectre du nitrite d'éthyle montrant les transitions de rotation du conformère *cis-trans* dans l'état fondamental et les premier et deuxième états excités.

Selon le schéma des niveaux d'énergie du nitrite d'éthyle sur la figure 5.7 le premier état excité de torsion pour le conformère *cis-gauche* se trouve à peu près au même niveau que l'état $v=3$ du conformère *cis-trans*. Puisque les composantes du moment dipolaire μ_a des deux conformères sont presque de mêmes valeurs par conséquent les transitions de rotation de l'état $v=1$ du conformère *cis-gauche* sont attendues être très faibles. Nous avons effectué une tentative d'attribution pour les transitions avec le nombre quantique $K_a = 0/1$. Les recherches des transitions avec d'autres nombres quantiques $K_a > 1$ n'ont pas abouti en raison des intensités très faibles.

Pour le conformère *trans-gauche* nous avons observé les dédoublements dus à l'effet tunnel à travers la barrière de potentiel entre deux conformations *gauche* équivalentes. Un exemple est présenté sur la figure 5.9. Ils sont plus importants par rapport à l'état fondamental où les dédoublements ne sont pas résolus pour les transitions avec les mêmes nombres quantiques. En plus nous avons trouvé des signes d'interactions entre l'état fondamental et le premier état excité de torsion $v=1$ ce qui rend l'analyse du conformère *trans-gauche* encore plus compliquée et demande plus de temps. Puisque le temps pour la préparation de la thèse est limité on va poursuivre l'analyse globale du problème de mouvement de grande amplitude pour le conformer *trans-gauche* après la soutenance de la thèse.

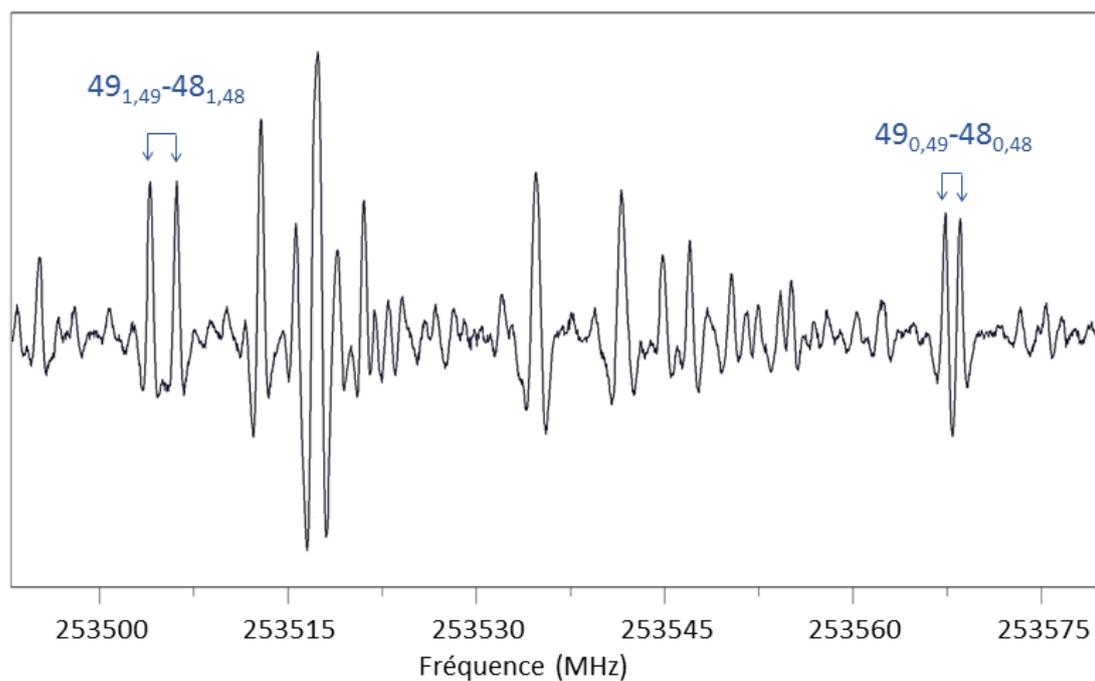


Fig. 5.9 Dédoublings des transitions du premier état excité de torsion $v=1$ du conformère *trans-gauche* du nitrite d'éthyle. Les raies sont notées par $J''_{K_a K_c} \leftarrow J'_{K_a K_c}$.

Conclusions et perspectives

Les travaux de recherche développés durant mon doctorat ont permis d'atteindre les objectifs principaux de cette thèse. En premier lieu, une nouvelle chaîne de multiplication de fréquence qui fait partie du spectromètre térahertz développé au laboratoire PhLAM à Lille a été mise en place et testée. Cette nouvelle chaîne de multiplication a été achetée chez Virginia Diodes, Inc. (VDI) pour étendre la gamme de fréquence du spectromètre. En utilisant les spectres de rotation des molécules simples, le formaldéhyde et le monoxyde de carbone, nous avons caractérisé ses performances. L'analyse détaillée de la sensibilité, de la précision et de la pureté spectrale a été présentée dans le chapitre 2.

En second lieu, nous avons analysé les spectres de rotation de trois molécules d'intérêt atmosphérique, la méthacroléine, le méthyle vinyl cétone et le nitrite d'éthyle. L'étude dans le cadre de cette thèse représente l'extension de l'analyse micro-ondes de ces molécules dans les gammes de fréquences millimétrique et térahertz. La spectroscopie millimétrique et térahertz permet d'étudier les différentes conformations stables de la molécule et fournit plus d'informations sur leurs niveaux de rotation par rapport à la spectroscopie micro-onde. L'ensemble des paramètres spectroscopiques obtenu dans l'ajustement des transitions rotationnelles de l'état fondamental reproduit avec une haute précision les spectres expérimentaux jusqu'à la limite des grandes valeurs des nombres quantiques J et K_a et permettra de réaliser l'analyse détaillée des spectres infrarouges.

En plus nous avons été intéressées par l'analyse des transitions des états excités de vibration les plus bas qui peuvent être observées dans les spectres d'absorption à température ambiante. Les différentes perturbations causées par les interactions de torsion-rotation-vibration entre les modes de vibration ont été observées. Nous avons étudié les aspects théoriques liés aux effets de la non-rigidité de la molécule telle que la rotation interne du groupement méthyle dans la méthacroléine et le méthyle vinyl cétone. Pour analyser les dédoublements dus à la rotation interne nous avons choisi la méthode des axes rho (RAM). Elle permet d'effectuer un ajustement global des transitions de plusieurs niveaux énergétiques de la molécule ensemble. Pourtant la méthode RAM est très dépendante de l'ensemble de données et par conséquent on peut avoir les fortes corrélations entre les paramètres. Pour décorrélérer et bien déterminer tous les paramètres principaux de la rotation interne nous avons besoin des données des états excités de vibration. Dans les cas de la méthacroléine et le méthyl vinyl cétone l'analyse de certains états excités est compliquée à cause des interactions de Fermi et de Coriolis dont la méthode RAM ne prend pas en compte. En conséquence elle nécessitera l'utilisation d'un modèle théorique approprié pour traiter ces types d'interactions et le code associé.

La spectroscopie rotationnelle est utilisée pour identifier les espèces produites dans les réactions chimiques telles que la pyrolyse. Les spectres de rotation à haute résolution peuvent aider à les mettre en évidence si la décomposition est complète ou si le produit initial est encore présent dans les spectres.

Enfin nous résumons nos principaux résultats d'analyse spectroscopique.

Formaldéhyde :

Les spectres térahertz des principales espèces isotopiques du formaldéhyde mono deutéré HDCO et doublement deutéré D₂CO ont été enregistrés dans la gamme de fréquences 1.09 – 1.52 THz. 359 et 473 raies ont été attribuées aux transitions de rotation jusqu'aux nombres quantiques J_{max} , $K_{a_{max}} = 40, 22$ et $38, 17$ pour D₂CO et HDCO respectivement. Les données expérimentales ont été ajustées avec le programme ASFIT au Hamiltonien de Watson. Les nouvelles mesures ont permis d'améliorer les valeurs des constantes de rotation et de distorsion centrifuge qui avaient été déterminées avant, et de déterminer plusieurs nouvelles constantes octiques.

De plus dans les spectres du formaldéhyde deutéré les transitions de rotation des espèces isotopiques substituées une fois par ¹³C, ¹⁸O, ¹⁷O, et doublement substitués par ¹³C¹⁸O de HDCO et D₂CO ont été mesurées. Les spectres de rotation des espèces HDC¹⁷O, D₂C¹⁷O, HD¹³C¹⁸O, D₂¹³C¹⁸O et HDC¹⁸O ont été analysés pour la première fois. Les ensembles des paramètres déterminés dans les ajustements contiennent les constantes de rotation et de distorsion centrifuge jusqu'au sixième ordre.

Méthacroléine :

Le spectre de rotation de la méthacroléine a été enregistré dans la gamme de fréquences 150 – 465 GHz. L'état fondamental et plusieurs états excités de vibration les plus bas du conformère le plus stable *s-trans* ont été analysés. Dans les spectres de la méthacroléine les dédoublements dus à la rotation interne du groupement méthyle ont été observés. Ainsi pour analyser les données expérimentales le Hamiltonien de la méthode des axes rho (RAM) a été utilisé. 3220 fréquences des transitions rotationnelles de l'état fondamental et des états excités des modes de torsion du groupement méthyle $\nu_{27}=1$ et du squelette $\nu_{26}=1$ ont été attribuées et ajustées à la précision expérimentale avec le programme RAM36. L'ensemble des paramètres obtenus dans l'ajustement comprend les constantes de rotation, de distorsion centrifuge, les paramètres de la rotation interne et des interactions de torsion-rotation. Dans les spectres les différentes interactions entre les niveaux excités de vibration ont été observées. Notamment le couplage de l'énergie potentielle entre les modes de torsion du groupement méthyle $\nu_{27}=1$ et du squelette $\nu_{26}=1$ conduit à la séquence inversée des sous-états de la rotation interne A-E et à l'élargissement des dédoublements A-E dans le mode $\nu_{26}=1$. Une évidence de la présence d'interactions de Fermi et de Coriolis de type *c* a été remarquée

entre le deuxième état excité de torsion du groupement méthyle $v_{27} = 2$ et l'état de vibration $v_{25} = 1$. Les transitions de rotation de l'état $v_{27} = 2$ ont été attribuées seulement jusqu'au nombre quantique $K_a = 4$. Puisque le modèle théorique utilisé dans l'étude des spectres de la méthacroléine ne prend pas en compte ces types d'interactions l'analyse détaillée de ces deux états n'a pas été effectuée.

Méthyl vinyl cétone :

Le spectre de rotation du méthyl vinyl cétone a été enregistré dans la gamme de fréquences 50 – 650 GHz. Les deux conformères stables *ap* et *sp* ont été étudiés. Comme dans le cas de la méthacroléine pour analyser les dédoublements dus à la rotation interne du groupement méthyle le Hamiltonien RAM a été utilisé. Premièrement 2294 raies de l'état fondamental ont été attribuées jusqu'aux nombres quantiques J_{max} , $K_{a_{max}} = 68, 14$ pour le conformère le plus stable *ap*. Les transitions de rotation des modes de torsion du groupement méthyle $v_{26} = 1$ et du squelette $v_{27} = 1$ ont été mesurées jusqu'au nombre quantique $K_a = 7$ et 9 respectivement mais n'ont pas été ajustées à la précision expérimentale. Une évidence du couplage local de Coriolis entre ces deux états a été observée. De plus il a été remarqué que les interactions entre deux niveaux de vibrations peuvent influencer le mouvement de torsion du groupement méthyle ce qui conduit au changement des dédoublements A-E dans un état donné. Pour le conformère *sp* 3639 fréquences des transitions rotationnelles de l'état fondamental et des états excités des modes de torsion du groupement méthyle $v'_{26} = 1$ et du squelette $v'_{27} = 1$ ont été attribuées et ajustées à la précision expérimentale par le programme RAM36. L'ensemble de données a permis de déterminer les constantes de rotation, de distorsion centrifuge et plusieurs paramètres de la rotation interne.

Nitrite d'éthyle :

Les spectres de nitrite d'éthyle ont été mesurés dans la gamme de fréquence 150 – 600 GHz. Les trois conformères stables ont été étudiés. Pour le conformère *cis-trans* 3088 raies de l'état fondamental et deux états excités de torsion ont été attribuées et ajustées par le programme SPFIT au Hamiltonien de Watson. Pour le conformère le moins stable *cis-gauche* 1475 raies seulement de l'état fondamental ont été analysées. Pour le conformère *trans-gauche* 725 transitions de rotation ont été mesurées mais n'ont pas été ajustées à la précision expérimentale. L'analyse a été compliquée par le mouvement de grande amplitude, la torsion autour de la liaison C-O. Nous avons observé les dédoublements dus à l'effet tunnel à travers la barrière de potentiel entre deux configurations *gauche* équivalentes. Par conséquent pour analyser le conformère *trans-gauche* du nitrite d'éthyle nous avons besoin du Hamiltonien qui prend en compte les interactions entre la rotation globale de la molécule et les mouvements de torsion.

Les résultats de nos travaux font l'objet de 2 publications à ce jour :

1. Olena Zakharenko, Roman A. Motiyenko, Laurent Margulès, Thérèse R. Huet « Terahertz spectroscopy of deuterated formaldehyde using a frequency multiplication chain » *J. Mol. Spectrosc.* 317, 2015, p. 41 – 46.
2. O. Zakharenko, R. A. Motiyenko, J.-R. Aviles Moreno, A. Jabri, I. Kleiner, T. R. Huet « Torsion-rotation-vibration effects in the ground and first excited states of methacrolein, a major atmospheric oxidation product of isoprene » *J. Chem. Phys.*, 2016.

Bibliographie

1. E. Defer, C. Jimenez, C. Prigent, JS'11, Cnam Paris, 29 – 30 Mars, 2011.
2. A. McGrath, T. Hewison, J. Atmos. Oceanic Technol. 18 (12), 2001, p. 2003 – 2012.
3. S. Fox, C. Lee, I. Rule, R. King, S. Rogers, C. Harlow, A. Baran, 13th Specialist Meeting on Microwave Radiometry and Remote Sensing of the Environment, MicroRad 2014, Pasadena, CA; United States, 24-27 March 2014, 6878923, p. 128 – 132.
4. K.F. Evans, S.J. Walter, A.J. Heymsfield, M.N. Deeter, J. Appl. Meteor. 37 (2), 1998, p. 184 – 205.
5. K.F. Evans, S.J. Walter, et al., Modeling of submillimeter Passive Remote Sensing of Cirrus Clouds, J. Appl. Meteorol. 37, 1998, pp. 184 – 205.
6. V. Van den Bergh, H. Coeckelberghs, H. Vankerckhoven, F. Compernelle, C. Vinckier, Anal. Bioanal. Chem. 379, 484 (2004).
7. E.A. Schuck, E.R. Stephens Environ. Sci. Technol. 1 (2), 1967, p. 138 – 143.
8. J. Demaison, J.E. Boggs, A.G. Gsászár, Equilibrium Molecular Structures: From Spectroscopy to Quantum Chemistry, Eds., CRC Press: Boca Raton, FL, 2011, 302 p.
9. W.Gordy, R.L. Cook, Microwave Molecular Spectra, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1984, 896 p.
10. D. Papousek, M.R. Aliev, Molecular Vibrational-Rotational Spectra, Elsevier Scientific Pub. Co, Amsterdam, 1982, 323 p.
11. P.R.Bunker, P.Jensen, Molecular symmetry and spectroscopy, 2nd ed., NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, 2006, 752 p.
12. J.K.G. Watson, in Vibrational Spectra and Structure, vol. 6, ed. by J. Durig, Elsevier, Amsterdam, 1977, p. 1–89.
13. L. Margulès, R.A. Motiyenko, E.A. Alekseev 1, J. Demaison, J. Mol. Spectrosc. 260 (1), 2010, p. 23-29.
14. I.Kleiner, J. Mol. Spectrosc. 260 (1), 2010, p. 1–18.
15. D.R. Herschbach, J. Chem. Phys. 31, 1959, p. 91–108.
16. J. Demaison, L. Margulès, I. Kleiner, A.G. Császár, J. Mol. Spectrosc. 259 (2), 2010, p. 70-79.
17. C.C. Lin, J.D. Swalen, Rev. Mod. Phys. 31 (4), 1959, p. 841–891.
18. J. Demaison, J. Cosléou, R. Bocquet, A.G. Lesarri, J. Mol. Spectrosc. 167 (2), 1994, p. 400–418.
19. <http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>

Bibliographie

20. H.M. Pickett, *J.Mol.Spectrosc.* 148 (2), 1991, p. 371 – 377.
21. H.Hartwig, H.Dreizler, *Z.Naturforsch.*, 51a, 1996, p. 923 – 932.
22. H.P.Benz, A.Bauder, Hs.H.Guenthard, *J.Mol.Spectrosc.* 21 (1-4), 1966, p. 156-164.
23. <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/introt/ram36/readmeram36.pdf>
24. V.V. Ilyushin, E.A. Alekseev, S.F. Dyubko, I. Kleiner, J.T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* 227 (2), 2004, p. 115–139.
25. J.L. Alonso, A. Lesarri, J.C. Lopez, S. Blanco, I. Kleiner, J. Demaison, *Mol. Phys.* 91 (4), 1997, p. 731–750.
26. F.C. De Lucia, *J. Mol. Spectrosc.* 261 (1), 2010, p. 1–17.
27. A. Maestrini, B. Thomas, H.Wang, C. Jung, J. Treuttel, Y. Jin, G. Chattopadhyay, I. Mehdi, and G. Beaudin, *Comptes Rendus Physique* 11 (7 – 8), 2010, p. 480 – 495.
28. K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, *Appl. Phys. Lett.* 44 (6), 1984, p. 576 – 578.
29. D.D. Bicanic, B.F.J. Zuidberg, A. Dymanus, *Appl. Phys. Lett.* 32 (6), 1978, p. 367 – 369.
30. P. Verhoeve, E. Zwart, M. Versluis, M. Drabbels, J.J. ter Meulen, W. Leo Meerts, A. Dymanus, D.B. McLay, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (6), 1990, p. 1612 – 1625.
31. G.A. Blake, K.B. Laughlin, R.C. Cohen, K.L. Busarow, D.-H. Gwo, C.A. Schmuttenmaer, D.W. Steyert, R.J. Saykally, *Rev. Sci. Instrum.* 62 (7), 1991, p. 1701 – 1716.
32. A.S. Pine, R.D. Suenram, E.R. Brown, K.A. McIntosh, *J. Mol. Spectrosc.* 175 (1), 1996, p. 37 – 47.
33. R. Gendriesch, F. Lewen, G. Winnewisser, J. Hahn, *J. Mol. Spectrosc.* 203 (1), 2000; p. 205 – 207.
34. F. Hindle, G. Mouret, S. Eliet, M. Guinet, A. Cuisset, R. Bocquet, T. Yasui, D. Rovera, *Appl. Phys. B, Lasers Opt.* 104 (4), 2011, p. 763 – 768.
35. H.W. Hubers, S.G. Pavlov, A.D. Semenov, R. Kohler, L. Mahler, A. Tredicucci, H. Beere, D. Ritchie, E. Linfield, *Optics Express*, 13 (15), 2005, p. 5890 – 5896.
36. R. Bocquet, D. Boucher, J. Demaison, G. Wlodarczak, G. Graner, *Europhys. Lett.* 2 (4), 1986, p. 275 – 278.
37. G. Cazzoli, C. Puzzarini, *J. Mol. Spectrosc.* 240 (2), 2006, p. 153 – 163.
38. G. Cazzoli, C. Puzzarini, *J. Mol. Spectrosc.* 298, 2014, p. 31 – 37.
39. B.J. Drouin, F.W. Maiwald, J.C. Pearson, *Rev. Sci. Instrum.* 76 (9), 2005, 093113.
40. J.C. Pearson, B.J. Drouin, A. Maestrini, I. Mehdi, J. Ward, R.H. Lin, S. Yu, J.J. Gill, B. Thomas, C. Lee, G. Chattopadhyay, E. Schlecht, F.W. Maiwald, P.F. Goldsmith, P. Siegel, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (9), 2011, 093105.

41. C.P. Endres, F. Lewen, T.F. Giesen, S. Schlemmer, D.G. Paveliev, Y.I. Koschurinov, V.M. Ustinov, A.E. Zhucov, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (4), 2007, 043106.
42. S.P. Belov, G. Winnewisser, E. Herbst, *J. Mol. Spectrosc.* 174 (1), 1995, p. 253 – 269.
43. L. Margules, F.L. Constantin, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* 217 (1), 2003, p. 149–151.
44. A.F. Krupnov, M.Yu. Tretyakov, S.P. Belov, G.Yu. Golubiatnikov, V.V. Parshin, M.A. Koshelev, D.S. Makarov, E.A. Serov, *J. Mol. Spectrosc.* 280 (1), 2012, p. 110–118.
45. G. Winnewisser, A.F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, M. Liedtke, F. Lewen, A.H. Saleck, R. Schieder, A.P. Shkaev, S.V. Volokhov, *J. Mol. Spectrosc.* 165 (1), 1994, p. 294 – 300.
46. M. Quack, F. Merkt, “Handbook of High-Resolution Spectroscopy”, vol. 2, John Wiley & Sons, Chichester, New York, 2011.
47. A.Y. Tang, “Modelling and characterisation of terahertz planar schottky diodes”, these en ingénierie, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2013.
48. U. Frisk, M. Hagström, J. Ala-Laurinaho, S. Andersson, J.C. Berges, J.P. Chabaud, M. Dahlgren, A. Emrich, H.G. Florén, G. Florin, M. Fredrixon, T. Gaier, R. Haas, T. Hirvonen, A. Hjalmarsson, B. Jakobsson, P. Jukkala, P. S. Kildal, E. Kollberg, J. Lassing, A. Lecacheux, P. Lehtikoinen, A. Lehto, J. Mallat, C. Marty, D. Michet, J. Narbonne, M. Nexon, M. Olberg, A. O. H. Olofsson, G. Olofsson, A. Origné, M. Petersson, P. Piironen, R. Pons, D. Pouliquen, I. Ristorcelli, C. Rosolen, G. Rouaix, A.V. Räisänen, G. Serra, F. Sjöberg, L. Stenmark, S. Torchinsky, J. Tuovinen, C. Ullberg, E. Vinterhav, N. Wadefalk, H. Zirath, P. Zimmermann, R. Zimmermann, *Astronomy and Astrophysics*, 402 (3), 2003, p. L27–L34.
49. N.J. Cronin, V.J. Law, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 33 (9), 1985, p. 827 – 830.
50. W.L. Bishop, K. McKinney, R.J. Mattauch, T.W. Crowe, G. Green, *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, Las Vegas, NV, USA, 1987, p. 607 – 610.
51. A. Maestrini, “Bridging the microwave-to-photonics gap with terahertz frequency multipliers”, thèse d’habilitation à diriger des recherches (HDR), Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Dec. 2009.
52. http://www.atc.nyu.edu/lpimti/sites/default/files/ch_05.4_freq.multiplier26.pdf, “Frequency Multipliers”, M. Thumm, W. Wiesbeck.
53. http://vadiodes.com/images/AppNotes/VDI_Waveguide_Designations_2015.01.pdf
54. <http://engineering.tamu.edu/media/893405/13-lock-in-amplifiers.pdf>, “Lock-in amplifiers”.
55. <http://vadiodes.com>, VDI User guide.
56. N. Hansen, F. Temps, H. Mäder, N.W. Larsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (14), 1999, p. 3219 – 3233.

Bibliographie

57. G. Winnewisser, S. P. Belov, Th. Klaus, R. Schieder *J. Mol. Spectrosc.* 184 (2), 1997, p. 468 – 472.
58. E. J. K. Nilsson, V. F. Andersen, H. Skov, M. S. Johnson, *Atmos. Chem. Phys.* 10 (7), 2010, p. 3455 – 3463.
59. K.L. Feilberg, M.S. Johnson, A. Bacak, T. Rockmann, C.J. Nielsen, *J. Phys. Chem. A* 111 (37), 2007, p. 9034 – 9046.
60. M.S. Johnson, K.L. Feilberg, P. Von Hessberg, O.J. Nielsen, *Chem. Soc. Rev.* 31 (6), 2002, p. 313 – 323.
61. E.J.K. Nilsson, M.S. Johnson, F. Taketani, Y. Matsumi, M.D. Hurley, T.J. Wallington, *Atmos. Chem. Phys.* 7 (22), 2007, p. 5873 – 5881.
62. G. Pieterse, M.C. Krol, A.M. Batenburg, L.P. Steele, P.B. Krummel, R.L. Langenfelds, T. Rockmann, *Atmos. Chem. Phys.* 11 (14), 2011, p. 7001 – 7026.
63. K.L. Feilberg, B. D'Anna, M.S. Johnson, C.J. Nielsen, *J. Phys. Chem. A* 109 (37), 2005, p. 8314 – 8319.
64. E.J.K. Nilsson, L. Bache-Andreassen, M.S. Johnson, C.J. Nielsen, *J. Phys. Chem. A* 113 (15), 2009, p. 3498 – 3504.
65. R. Bocquet, J. Demaison, L. Poteau, M. Liedtke, S. Belov, K.M.T. Yamada, G. Winnewisser, C. Gerke, J. Gripp, Th. Köhler, *J. Mol. Spectrosc.* 177 (1), 1996, p. 154–159.
66. S. Brünken, H.S.P. Müller, F. Lewen, G. Winnewisser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (8), 2003, p. 1515 – 1518.
67. S. Eliet, A. Cuisset, M. Guinet, F. Hindle, G. Mouret, R. Bocquet, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* 279 (1), 2012, p. 12 – 15.
68. K. Takagi, T. Oka, *J. Phys. Soc. Japan* 18 (8), 1963, p. 1174 – 1180.
69. D. Dangoisse, E. Willemot, J. Bellet, *J. Mol. Spectrosc.* 71 (1-3), 1978, p. 414 – 429.
70. R. Bocquet, J. Demaison, J. Cosléou, A. Friedfich, L. Margulès, S. Macholl, H. Mäder, M.M. Beaky, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* 195 (2), 1999, p. 345 – 355.
71. J. Lohilahti, V.-M. Horneman, *J. Mol. Spectrosc.* 228 (1), 2004, p. 1–6.
72. J. Lohilahti, H. Mattila, V.-M. Horneman, F. Pawłowski, *J. Mol. Spectrosc.* 234 (2), 2005, p. 279–285.
73. K. Tanaka, Y. Nakahara, M. Yamaguchi, T. Tanaka, *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (7), 1987 p. 1182 – 1187.
74. J.W.C. Johns, A.R.W. McKellar, *J. Mol. Spectrosc.* 64 (2), 1977, p. 327 – 339.
75. H. S. P. Müller, R. Gendriesch, L. Margulès, F. Lewen, G. Winnewisser, R. Bocquet, J. Demaison, U. Wötzel, H. Mäder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (15), 2000, p. 3401–3404.

Bibliographie

76. Z. Kisiel in J. Demaison *et al.* (Eds.) "Spectroscopy from Space", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001. <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>
77. T. Oka, *J. Phys. Soc. Japan* 15, No 12, 1960, p. 2274 – 2279.
78. A. Guenther, T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P.I. Palmer, C. Geron, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (11), 2006, p. 3181 – 3210.
79. A.H. Goldstein, I.E. Galbally, *Environ. Sci. Technol.* 41 (5), 2007, p. 1514 – 1521.
80. J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
81. J. Peeters, J.-F. Müller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (42), 2010, p. 14227 – 14235.
82. K. Cheung, H. Guo, J.M. Ou, I.J. Simpson, B. Barletta, S. Meinardi, D.R. Blake, *Atmos. Environ.* 84, 2014, p. 323 – 331.
83. S.S. Brown, J.A. Degouw, C. Warneke, T.B. Ryerson, W.P. Dubé, E. Atlas, R.J. Weber, R.E. Peltier, J.A. Neuman, J.M. Roberts, A. Swanson, F. Flocke, S.A. McKeen, J. Brioude, R. Sommariva, M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, A.R. Ravishankara, *Atmos. Chem. Phys.* 9 (9), 2009, p. 3027 – 3042.
84. M. Karl, H.-P. Dorn, F. Holland, R. Koppmann, D. Poppe, L. Rupp, A. Schaub, A. Wahner, *J. Atmos. Chem.* 55 (2), 2006, p. 167 – 187.
85. S. N. Matsunaga, C. Wiedinmyer, A. B. Guenther, J. J. Orlando, T. Karl, D. W. Toohey, J. P. Greenberg, Y. Kajii, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 5, 2005, p. 11143 – 11156.
86. Y. Fu, H. Liao, *Atmos. Environ.* 59, 2012, p. 170 – 185.
87. D.S. Jo, R.J. Park, M.J. Kim, D.V. Spracklen, *Atmos. Environ.* 81, 2013, p. 230 – 244.
88. M. Suzuki, K. Kozima, *J. Mol. Spectrosc.* 38, 1971, p. 314 – 321.
89. J.R. Durig, J. Qiu, B. Dehoff, T.S. Little, *Spectrochimica Acta A* 42 (2-3), 1986, p. 89 – 103.
90. M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
91. M. Tudorie, V. Ilyushin, J. Vander Auwera, O. Pirali, P. Roy, T.R. Huet, *J. Chem. Phys.* 137 (6), 2012, 064304.
92. O. Zakharenko, R. A. Motiyenko, J.-R. Aviles Moreno, A. Jabri, I. Kleiner, T. R. Huet, *J. Chem. Phys.* (2015), sous presse.
93. A.C. Fantoni, W. Caminati, R. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1), 1987, p. 27 – 33.
94. R. Meyer, A. Bauder, *J. Mol. Spectrosc.* 94 (1), 1982, p. 136 – 149.
95. R. Meyer, W. Caminati, H. Hollenstein, *J. Mol. Spectrosc.* 137 (1), 1989, p. 87 – 103.
96. K. Kobayashi, T. Matsui, N. Mori, S. Tsunekawa, N. Ohashi, *J. Mol. Spectrosc.* 251 (1-2), 2008, p. 301 – 304.
97. X. Wang, D.S. Perry, *J. Chem. Phys.* 109 (24), 1998, p. 10795 – 10805.

Bibliographie

98. L.-H. Xu, *J. Chem. Phys.* 113 (10), 2000, p. 3980 – 3989.
99. J.T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.*, 207 (1), 2001, p. 60 – 65.
100. P.D. Foster, V.M. Rao, R.F. Curl Jr., *J. Chem. Phys.* 43 (3), 1965, p. 1064 – 1066.
101. A.C. Fantoni, W. Caminati, R. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1), 1987, p. 27 – 33.
102. J.R. Durig, T.S. Little, *J. Chem. Phys.* 75 (8), 1981, p. 3660 – 3668.
103. H.-J. Oelichmann, D. Bougeard, B. Schrader, *J. Mol. Struct.* 77 (3-4), 1981, p. 179 – 194.
104. A.J. Bowles, W.O. George, W.F. Maddams, *J. Chem. Soc. (B)*, 1969, p. 810 – 818.
105. J.I. Garcia, J.A. Mayoral, L. Salvatella, X. Assfeld, M.F. Ruiz-Lopez, *J. Mol. Struct.* 362 (2), 1996, p. 187 – 197.
106. W.L. Jorgensen, D. Lim, J.F. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (7), 1993, p. 2936 – 2942.
107. D.S. Wilcox, A.J. Shirar, O.L. Williams, B.C. Dian, *Chem. Phys. Lett.* 508 (1-3), 2011, p. 10 – 16.
108. O.S. Bokareva, V.A. Bataev, I.A. Godunov, *J. Mol. Struct.* 913 (1-3), 2009, p. 254 – 264.
109. Chr. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (7), 1934, p. 618 – 622.
110. O.J. Nielsen, H.W. Sidebottom, M. Donlon, J. Treacy, *Int. J. Chem. Kinet.* 23 (12), 1991, p. 1095 – 1109.
111. W.D. Taylor, T.D. Allston, M.J. Moscato, G.B. Fazekas, R. Kozlowski, G.A. Takacs, *Int. J. Chem. Kinet.* 12 (4), 1980, p. 231 – 240.
112. A.S. Pimentel, G. Arbilla, *J. Braz. Chem. Soc.* 10 (6), 1999, p. 483 – 491.
113. D.R. Hastie, C.G. Freeman, M.J. McEwan, H.I. Schiff, *Int. J. Chem. Kinet.* 8, 1976, p. 307 – 313.
114. J.S. Gaffney, N.A. Marley, 81st AMS Annual Meeting A Millennium Symposium on Atmospheric Chemistry, Albuquerque, NM, January 14 – 19, 2001.
115. P. Tarte, *J. Chem. Phys.* 20, 1952, p. 1570 – 1575;
116. P. Klaboe, D. Jones, E.R. Lippincott, *Spectrochimica Acta A* 23 (12), 1967, p. 2957 – 2971.
117. L.H. Piette, J.D. Ray, R.A. Ogg Jr., *J. Chem. Phys.* 26 (2), 1957, p. 1341 – 1342.
118. L.H. Piette, W.A. Anderson, *J. Chem. Phys.* 30 (4), 1959, p. 899 – 908.
119. H.W. Brown, D.P. Hollis, *J. Mol. Spectrosc.* 13 (1-4), 1964, p. 305 – 312.
120. K.I. Lazaar, S.H. Bauer, *J. Phys. Chem.* 88 (14), 1984, p. 3052 – 3059.
121. P.H. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 75, 1979, p. 317 – 336.
122. K. Endo, T. Koshiba, H. Saito, Y. Kamura, *Nippon Kagaku Kaishi* 11, 1980, p. 1661.
123. C. Keussen, U. Andresen, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 43a (5), 1988, p. 469 – 475.
124. C. Keussen, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 46a (7), 1991, p. 590 – 594.

Bibliographie

125. N. Hansen, F. Temps, H. Mäder, N.W. Larsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (14), 1999, p. 3219 – 3233.
126. H.U. Suter, M. Nonella, *J. Phys. Chem. A* 101 (30), 1997, p. 5580 – 5586.
127. P. Morabito, J. Heicklen, National Meeting - American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, 25 (1), 1985, p. 155 – 157.
128. H.P. Benz, A. Bauder, Hs.H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* 21 (1-4), 1966, p. 156 – 164.

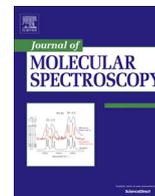
Annexes

Annexe 1

“Terahertz spectroscopy of deuterated formaldehyde using a frequency multiplication chain”

Olena Zakharenko, Roman A. Motiyenko, Laurent Margulès, Thérèse R. Huet

J. Mol. Spectrosc. 317, 2015, p. 41 – 46.



Terahertz spectroscopy of deuterated formaldehyde using a frequency multiplication chain



Olena Zakharenko, Roman A. Motiyenko*, Laurent Margulès, Thérèse R. Huet

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR8523 CNRS – Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 August 2015

In revised form 10 September 2015

Available online 16 September 2015

Keywords:

Formaldehyde

Deuterated isotopologue

Terahertz spectroscopy

Frequency multiplication

ABSTRACT

The rotational spectra of deuterated formaldehyde HDCO and D₂CO were recorded between 1.1 and 1.52 THz in order to benchmark new terahertz frequency multiplication chain used in the Lille spectrometer. Important spectrometer parameters such as sensitivity, measurement accuracy, and harmonic composition of the radiation source have been tested using the newly measured spectra. For each of the main deuterated isotopic species of formaldehyde the existent datasets from high resolution measurements were augmented by more than 300 new distinct transition frequencies. Most of these frequencies were measured with an accuracy better than 30 kHz. In addition, the high sensitivity of the spectrometer provided by the new frequency multiplication chain allowed observation, assignment and analysis of ¹³C, ¹⁷O, ¹⁸O, and ¹³C¹⁸O isotopic species of HDCO and D₂CO. For some of these isotopologues the rotational parameters were determined for the first time.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Formaldehyde (H₂CO) is a simple organic molecule that plays an important role in atmospheric chemistry. It is the product of combustion of many carbon compounds like methane and methanol, and it is also formed in the atmosphere as a result of the oxidation of different volatile organic compounds. Formaldehyde is eliminated from the atmosphere mainly through photolysis and reaction with hydroxyl radical. The photodissociation of H₂CO leading to the formation of H₂ and CO is responsible for over half of the atmospheric H₂ [1]. Recently, deuterated isotopic species of formaldehyde, and especially HDCO, received increasing attention owing to their importance as tracers in the atmospheric hydrogen cycle [1–3].

Different techniques have been used to measure H₂CO concentrations in the atmosphere [4] including the spectroscopy in the terahertz region [5]. The laboratory terahertz spectroscopy of formaldehyde has been an object of many studies and includes the measurements of the parent isotopic species as well as of the singly and doubly deuterated isotopologues in the frequency range up to 2 THz [6–9]. The deuterated species of formaldehyde have been also studied using Fourier transform far infrared spectroscopy [10,11]. For the parent isotopic species a good measurement accuracy of 0.02–0.05 MHz has been achieved throughout all the

frequency range of the experiment up to 2 THz. Whereas the transition frequencies for HDCO and D₂CO in the frequency range above 1 THz were measured with the accuracy of 0.3–1 MHz. In weighted least squares fit used for adjustment of the rotational Hamiltonian parameters, the weights are estimated as reciprocals of measurement accuracy squared. Combined with high accuracy measurements (0.005–0.2 MHz) in the frequency range below 1 THz, the measurements in the frequency range above 1 THz have much smaller weights and thus they do not cause any significant influence on the Hamiltonian parameters.

Relatively low measurement accuracy for the lines above 1 THz is mainly caused by difficulties in recording molecular rotational spectra in this frequency range. The spectral region above 1 THz and probably up to 10 THz represents the so-called «terahertz gap», the frequency range where both electronic and photonic sources exhibit difficulties in generation and control of radiation. For the purposes of high-resolution molecular rotational spectroscopy the spectrometer should be based on a source that is coherent, powerful, and has low phase noise, narrow instant bandwidth, and good tuning capabilities. Up to now, in the frequency range above 1 THz, two main approaches have been used to at least partially satisfy these conditions. The first one consists in producing a sideband source by photomixing of two [12] or three lasers, or by mixing a FIR laser with a microwave source like frequency synthesizer, phase-locked klystron, and backward-wave oscillator [13–15]. The second approach consists in cascaded frequency multiplication, or up conversion, of a fundamental microwave source

* Corresponding author.

E-mail address: roman.motienko@univ-lille1.fr (R.A. Motiyenko).

like frequency synthesizer [16,17], phase-locked klystron or BWO [18], or Gunn oscillator [19]. Between these two techniques, the photomixing provides larger continuous bandwidth coverage, being at the same difficult to tune and having low output power. Whereas the sources based on frequency multiplication have higher output power, good spectral purity and phase noises, but they are limited in the frequency range to 3 THz. At the same time one should note that the rotational spectra of molecules with masses higher than 25 a.m.u. typically fall within 0–3 THz frequency range, and therefore, the technique of frequency multiplication is more commonly used in laboratory high-resolution molecular spectroscopy.

In this paper we present the results of new high-resolution study of the rotational spectra of deuterated formaldehyde that has two main objectives: (i) to characterize our new frequency multiplication chain in the 1.1–1.5 THz frequency range, and (ii) to provide very accurate transition frequencies and to improve the rotational Hamiltonian parameters. The latter is also very important for astrophysical applications since formaldehyde is ubiquitous molecule in the interstellar medium and its both deuterated isotopologues were detected in different astronomical sources. In particular, the improvement of the frequency predictions accuracy for deuterated formaldehyde above 1 THz should represent an interest for Herschel telescope mission.

2. Experiment

2.1. Spectrometer overview

The spectrometer scheme is shown in Fig. 1. It is built according to typical absorption spectrometer layout: radiation source – absorption cell – detector. The spectrometer covers with a few gaps the frequency range between 0.075 THz and 1.52 THz using two different frequency multiplication chains (see Table 1). As a reference source in the both chains we use an Agilent E8257D synthesizer that may be continuously tuned with 1 Hz frequency step between 100 kHz and 20 GHz. The synthesizer is locked onto Rubidium frequency standard that provides very high accuracy of frequency setting. The sub-terahertz frequency chain consists of an active frequency multiplier by the factor of 6, AMC-10 from Virginia Diodes, Inc. (VDI) producing frequencies in the 75–110 GHz frequency range, and a series of passive multipliers with factors varying from 2 up to 9. The new terahertz frequency chain is composed of four active frequency multipliers by the factor of 12, AMC-350 to AMC-353 (VDI), covering the 120–170 GHz frequency range, and a passive cascaded multiplier with the total factor of 9 (VDI). Table 1 summarizes the elements used in the frequency multiplica-

Table 1
Active (AMC) and passive elements used in the frequency multiplication chain.

Device	Multiplication factor	Frequency range (GHz)	Typical output power (mW)
AMC-10	6	75–100	30
AMC-350	12	122–134	150
AMC-351	12	134–145	150
AMC-352	12	145–156	150
AMC-353	12	156–167	150
VDI 5.1×2	2	150–220	3
VDI 3.4×3	3	225–330	1
VDI 1.9×5	5	400–520	0.05
VDI 1.5×2×3	6	500–660	0.03
VDI 1.0×3×3	9	750–990	0.01
VDI 0.65×3×3	9	1100–1520	0.02

tion chains according to the frequency range, typical output power provided by the manufacturer, and multiplication factor.

A hot-electron bolometer (QMC Instruments, Ltd.) is used as a broadband radiation detector. In the 75–330 GHz frequency range a series of Schottky diode zero biased detectors (WR10ZBD, WR5.1ZBD, and WR3.4ZBD) may also be used. To increase the sensitivity of the spectrometer, frequency modulation of the reference source and lock-in detection are used. The detector output signal is amplified by a low noise amplifier and fed into a DSP lock-in amplifier SR 7270. The frequency modulation is provided by the internal low frequency generator of the reference source. The modulation signal is also fed up to the lock-in amplifier that demodulates the detected signal. Typical modulation frequency falls within the 10–25 kHz frequency range. The demodulation of the detected signal may be performed either at $1f$ or $2f$, but $2f$ demodulation is preferred because of simpler presentation of observed spectrum in this case. The value of frequency deviation or modulation amplitude takes into account the molecular line width. A frequency deviation significantly higher than line width results in broad spectral features, lost of spectral resolution and lineshape distortions. Whereas low frequency deviation leads to decrease in the signal-to-noise ratio (SNR), and to the loss of sensitivity.

One of the digital-to-analog (DAC) outputs of the lock-in amplifier is used for controlling the output power level of active multipliers AMC. For this purpose the DC signal 0–5 V from DAC is supplied into user controlled attenuation input of AMC. In the sub-terahertz frequency multiplication chain, the output power level control is additionally provided by a variable attenuator installed between AMC-10 and one of the passive multipliers.

The spectrum is acquired in a step-by-step manner by tuning the reference synthesizer. To obtain minimum frequency switching time and continuous-phase frequency switching the reference synthesizer is used in the stepped sweep mode. In this mode the minimum time interval between setting two successive frequencies is about 25 ms. The radiation source is swept only in one direction from lower to higher frequencies. In order to avoid permanent frequency shift in observed spectral lines, a 5τ relation between the frequency switching time and the time constant of the lock-in amplifier is preserved. For example, for 25 ms of the frequency switching time, the maximum possible value of the time constant is 5 ms. The frequency step of the radiation source depends on molecular line width. To measure the line frequency with high accuracy we perform least-squares fitting of the observed profile. In simple case of a single isolated spectral feature we fit the line peak using the Gaussian function. In the case of several partially resolved spectral features, we use a more complex model that includes Voigt or Galatry profiles. The quality of the fit depends on the number of experimental points, and consequently the frequency step is chosen in order to measure at least ten spectral points within molecular line full width half maximum interval.

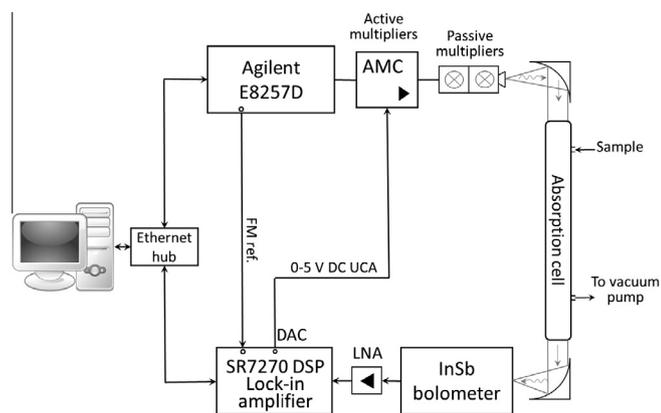


Fig. 1. The scheme of the Lille terahertz spectrometer based on solid state sources.

Typical frequency step varies from 0.03 MHz at 150 GHz to 0.16 MHz at 1.5 THz, and, for example, the spectrum acquired between 150 and 220 GHz contains about 2.3 millions of sample points. With 25 ms seconds of frequency switching time, and taking into account additional time delays used for programming the reference synthesizer in stepped sweep mode, the 150–220 GHz frequency range may be acquired in about 16.5 h. The whole frequency ranger of the spectrometer (0.075–1.5 THz) may be acquired in about 160 h.

The spectrometer hardware communicates with the control computer through a standard Ethernet protocol. The computer uses homemade software to send commands to, and to receive and visualize data from the hardware. The spectral acquisition process is fully automatized.

2.2. Terahertz frequency multiplication chain

High-resolution molecular spectroscopy is a useful tool to test and to characterize the radiation source used in spectrometer. For example, it can provide the information on spectral characteristics, accuracy and sensitivity. The terahertz frequency multiplication chain (FMC) was first tested on the benchmark molecule of carbon monoxide, CO, which rotational frequencies are well known [20]. Table 2 represents a comparison between the CO rotational frequencies measured in this work and the measurements with 5–13 kHz uncertainties from [20]. However, owing to its low line density, the rotational spectrum of CO may not be well

suited for benchmarking broadband characteristics of the source. For this purpose we measured and studied much denser rotational spectra of two deuterated isotopologues of formaldehyde, HDCO and D₂CO. Commercial samples of HDCO and D₂CO of 99% of purity were used. The spectra of both isotopic species recorded using the terahertz FMC between 1.1 and 1.52 THz are shown in Fig. 2. In these measurements, the absorption cell of 2 m path length was used. The absorbing gas pressure in the cell was close to 30 μbar. The spectra were recorded using frequency modulation of the source with a frequency deviation of 1.08 MHz, with a 0.168 MHz frequency step, and a 5 ms time constant of lock-in amplifier (25 ms/point acquisition time).

As it may be seen from Fig. 2 the strongest lines in the spectra are distorted, as their lineshape minima and maxima do not correspond to usual 1/2 ratio. The distortion is caused by the saturated absorption under experimental conditions indicated above. Fig. 3a illustrates a close look at one of the saturated lines of D₂CO that corresponds to the $J_{KaKc} = 24_{2,22} - 23_{2,21}$ transition, having high absorption coefficient of $1.22 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$. To provide high dynamic range of the measurements, all the saturated transitions were further re-measured using the same 2 m length absorption cell, and at a gas pressure close to 1 μbar. The unsaturated absorption line with correct lineshape is shown in Fig. 3b.

The sensitivity of the spectrometer based on the new terahertz frequency multiplication chain was tested in two ways. First, in the recorded spectra we searched for the transitions with the lowest absorption coefficients. The weakest lines observed for HDCO, $35_{3,32} - 35_{2,33}$, and for D₂CO $27_{8,19} - 28_{6,22}$ are shown in Fig. 4. Their corresponding absorption coefficients are $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ and $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Based on the signal-to-noise ratio of the weakest transitions and their absorption coefficients, the minimum absorption sensitivity is at least $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. One should note that the lines shown in Fig. 4 were measured in single acquisition cycle, with an acquisition rate of 25 ms/point and a time constant of 5 ms. Better SNR and consequently better sensitivity may be achieved by slowing the measurement rate and increasing the integration time. Thus the value of $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ may be considered as the upper limit of minimum absorption sensitivity with the fastest spectral acquisition rate. For the second test of the spectrome-

Table 2

Comparison between the rotational frequencies of carbon monoxide measured in this work and the results of the Ref. [20].

Transition $J'' - J'$	ν_{exp} (MHz) Ref. [20]	$\Delta\nu_{\text{exp}}$ (kHz) Ref. [20]	ν_{exp} (MHz) This work	$\Delta\nu_{\text{exp}}$ (kHz) This work
10–9	1151985.452	11	1151985.438	20
11–10	1267014.486	5	1267014.483	20
12–11	1381995.105	13	1381995.099	20
13–12	1496922.909	12	1496922.911	20

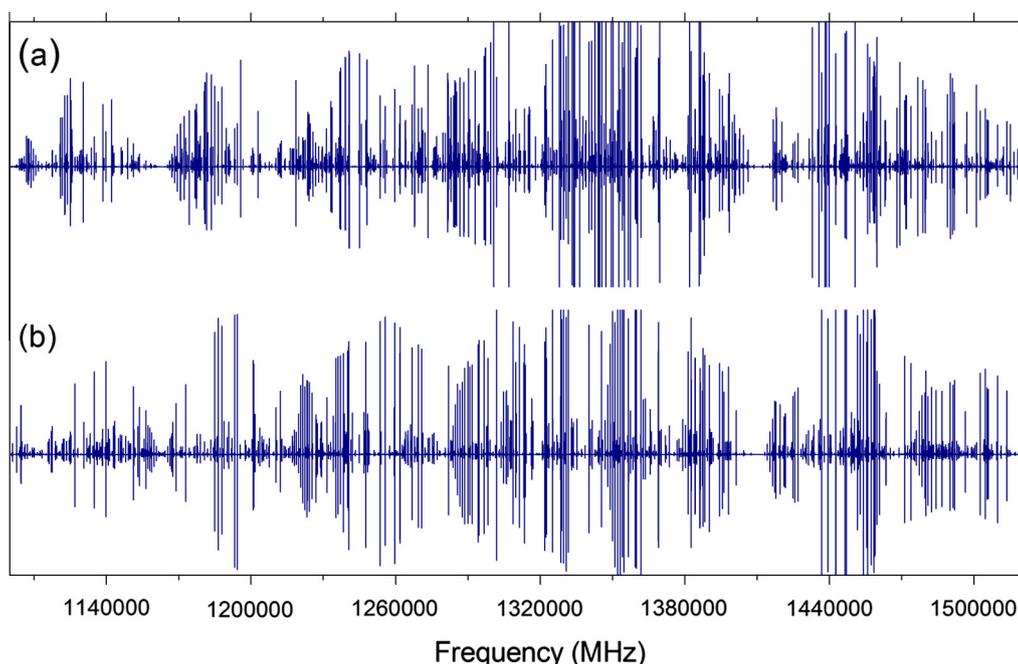


Fig. 2. Overview of the terahertz spectra of HDCO (a) and D₂CO (b) recorded using the Lille spectrometer in the frequency range 1.1–1.52 THz.

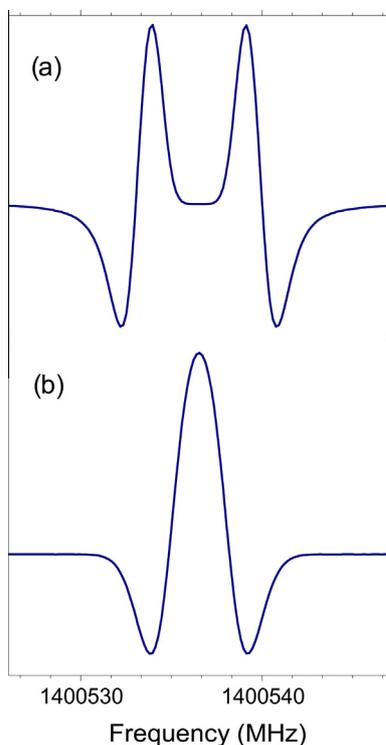


Fig. 3. (a) An example of saturated absorption for the $24_{2,22}$ – $23_{2,21}$ transition of D_2CO observed in a 2 m length absorption cell with a sample pressure of 30 μ bar. (b) The same transition without saturation recorded at a reduced sample pressure of 1 μ bar.

ter sensitivity, in the recorded spectra we assigned the lines of singly substituted ^{13}C , ^{18}O , ^{17}O , and doubly substituted $^{13}C^{18}O$ isotopic species of HDCO and D_2CO in natural abundance of 1%, 0.2%, 0.037%, and 0.002% respectively.

Using molecular spectra one can explore the harmonic composition of the signal emitted by the radiation source provided that a broadband detector such as a hot electron bolometer is used in the receiving system. In general, the radiation source in spectrometer should be single harmonic. However, in reality higher or lower order harmonics may also be present. Polyharmonic composition of the output spectrum of the radiation source is beneficial in a limited number of applications. As an example, one may cite the pioneering works of Gordy and co-workers on harmonics generation in the millimeter-wave range that allowed accurate measurements of the rotational transitions of diatomic and simple polyatomic molecules [21]. In the case of the molecules having complex rotational spectra, higher order harmonics of the radiation source would cause additional absorption features in the spectrum making its analysis more laborious. The new terahertz frequency multiplication chain is composed of three stages of multiplication with corresponding factors of 12, 3, and 3, and a total multiplication factor of 108. In assumption that the radiation propagates at the dominant TEM_{10} mode, higher order harmonics from the first and the second stages of multiplication would be effectively cut off owing to rectangular waveguide sizes. Thus, we concentrated our effort on searching for unwanted harmonics generated by the last frequency tripler in the chain. Apart from the main harmonics $\times 3$, the most probable unwanted harmonics in this case are $\times 2$, $\times 4$, and $\times 5$. In the observed spectra we found very weak features that can be attributed to the absorptions at frequencies that corresponds to multiplication factors of 2 or 4 at the last stage of the chain. For example, due to the presence of the second harmonics at the last stage, $15_{0,15}$ – $14_{0,14}$ transition of HDCO at

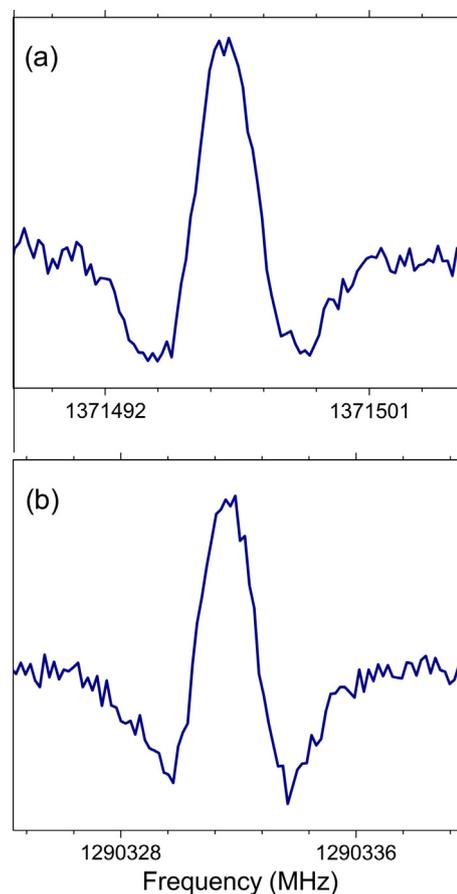


Fig. 4. Examples of weak transitions of deuterated formaldehyde, recorded in a single scan, acquisition rate: 25 ms/point, time constant: 5 ms. (a) $27_{8,19}$ – $28_{6,22}$ transition of D_2CO , $\alpha_{\max} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ and (b) $35_{3,32}$ – $35_{2,33}$ transition of HDCO, $\alpha_{\max} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

919557.056 MHz was observed as a line at “false” frequency of 1379335.649 MHz. The fourth harmonics in the source emission spectrum gave an absorption feature at “false” frequency of 1129365.239 MHz, whereas it was attributed to the transition $25_{0,25}$ – $24_{0,24}$ of HDCO at 1505820.319 MHz. In total, in the rotational spectrum of HDCO we found about 30 spectral features that could be attributed to absorption due to unwanted harmonics. All these features were found to be very weak, typically with SNR lower than 3.

3. Assignment and analysis

For the main isotopic species HDCO and D_2CO , the initial analysis of the ground state rotational transitions was based on the results of Bocquet et al. [9] where all previous studies were also summarized. The useful information on centrifugal distortion constants for D_2CO and $D_2^{13}CO$ was taken from the results of far infrared studies [10,11]. In the paper [9], the final fits were done using the A reduction of the Watson’s Hamiltonian. In later publications [6,22] on the rotational spectrum of $H_2^{13}CO$ and H_2CO it was shown that in the S-reduction Hamiltonian, the convergence of the J -dependent diagonal distortion constants may be achieved faster than in the A-reduction Hamiltonian, and therefore the S-reduction should be preferred for predicting the rotational spectra. Following this suggestion, at the first stage of the analysis, we fitted all available transitions of HDCO and D_2CO using the S-reduction Hamiltonian. With the new set of rotational and centrifugal distortion constants we calculated the initial frequency

Table 3
Ground state rotational parameters for various isotopic species of HDCO.

Parameters	HDCO	HD ¹³ CO	HDC ¹⁸ O	HDC ¹⁷ O	HD ¹³ C ¹⁸ O
A (MHz)	198118.35720(75) ^a	197648.2097(65)	198003.909(84)	198057.58(25)	197532.02(32)
B (MHz)	34909.10614(15)	34191.19978(57)	33139.7634(26)	33971.9858(56)	32399.1137(64)
C (MHz)	29562.87141(16)	29035.85954(63)	28281.2325(21)	28886.4781(50)	27730.3965(38)
DJ (kHz)	58.25351(27)	55.45941(43)	52.9590(49)	55.4195(49)	50.2909(33)
DJK (kHz)	760.9743(35)	761.6398(79)	693.736(17)	725.233(18)	692.45(12)
DK (kHz)	11052.942(35)	11034.75(66)	11115.(17)	11131.(28)	10887.(40)
d ₁ (kHz)	−11.720560(57)	−10.89698(90)	−10.1469(19)	−10.8658(54)	−9.4045(24)
d ₂ (kHz)	−2.841587(23)	−2.66709(36)	−2.36857(81)	−2.5844(14)	−2.2105(34)
H _J (Hz)	0.04072(16)	0.04072 ^b	0.0384(33)	0.0416(36)	0.04072 ^b
H _{JK} (Hz)	5.2060(71)	4.8333(78)	4.298(17)	4.654(19)	4.08(11)
H _{KJ} (Hz)	−42.765(26)	−39.408(85)	−40.481(69)	−41.20(14)	−38.3(10)
H _K (Hz)	2093.95(68)	2072.(16)	2093.95 ^b	2093.95 ^b	2093.95 ^b
h ₁ (Hz)	0.049922(40)	0.04557(89)	0.0410(16)	0.0434(42)	0.049922 ^b
h ₂ (Hz)	0.060485(31)	0.05550(55)	0.04789(98)	0.0520(15)	0.0571(42)
h ₃ (Hz)	0.0199820(81)	0.017907(67)	0.01459(46)	0.01558(78)	0.0199820 ^b
L _{JJK} (mHz)	−0.0811(43)				
L _{JK} (mHz)	−0.427(25)				
L _{KKJ} (mHz)	18.768(63)	18.62(30)			
L _K (mHz)	−551.2(41)				
l ₃ (mHz)	−0.000716(10)				
l ₄ (mHz)	−0.0001789(23)				
η ^c	158	67	210	280	56
N ^d	675	278	129	102	65
rms	0.053	0.063	0.044	0.029	0.104
Weighted rms	0.74	0.88	0.93	0.71	0.54

^a Numbers in parentheses are one standard deviation uncertainties and apply to the last digits.

^b Fixed to the corresponding value for HDCO.

^c Condition number.

^d Number of distinct frequency lines in fit.

Table 4
Ground state rotational parameters for various isotopic species of D₂CO.

Parameters	D ₂ CO	D ₂ ¹³ CO	D ₂ C ¹⁸ O	D ₂ C ¹⁷ O	D ₂ ¹³ C ¹⁸ O
A (MHz)	141653.59272(66) ^a	141668.485(10)	141649.244(22)	141651.326(91)	141663.01(12)
B (MHz)	32282.50636(17)	31732.2674(11)	30594.8006(11)	31388.6733(39)	30023.1748(55)
C (MHz)	26186.34731(16)	25823.4993(10)	25064.1628(10)	25594.7836(32)	24679.5441(31)
DJ (kHz)	45.73244(25)	43.7604(20)	41.6042(17)	43.5223(32)	39.7359(38)
DJK (kHz)	662.5698(22)	659.5129(33)	603.5287(51)	631.173(10)	599.93(30)
DK (kHz)	4449.479(34)	4455.12(99)	4507.7(12)	4483.8(49)	4420.5(75)
d ₁ (kHz)	−11.446664(54)	−10.73340(49)	−9.90990(80)	−10.6146(29)	−9.2643(17)
d ₂ (kHz)	−3.528474(25)	−3.33548(15)	−2.92700(29)	−3.20084(78)	−2.7564(15)
H _J (Hz)	0.02749(11)	0.0185(12)	0.0284(10)	0.0265(19)	0.02749 ^b
H _{JK} (Hz)	3.1105(42)	3.004(20)	2.5961(39)	2.8238(91)	3.04(28)
H _{KJ} (Hz)	13.1813(77)	13.808(64)	10.128(11)	11.608(30)	13.1813 ^b
H _K (Hz)	482.01(43)	494.(24)	482.01 ^b	482.01 ^b	482.01 ^b
h ₁ (Hz)	0.045289(39)	0.04111(41)	0.04034(55)	0.0419(18)	0.045289 ^b
h ₂ (Hz)	0.065636(30)	0.06083(25)	0.05249(37)	0.05837(93)	0.0630(12)
h ₃ (Hz)	0.024448(12)	0.022233(39)	0.018514(92)	0.02058(38)	0.024448 ^b
L _{JJK} (mHz)	−0.0363(22)				
L _{KKJ} (mHz)	0.788(15)				
l ₃ (mHz)	−0.000695(13)				
l ₄ (mHz)	−0.0002307(24)				
η ^c	80	241	165	301	122
N ^d	686	241	191	143	62
rms	0.235	0.055	0.036	0.028	0.069
Weighted rms	0.72	0.69	0.68	0.70	0.64

^a Numbers in parentheses are one standard deviation uncertainties and apply to the last digits.

^b Fixed to the corresponding value for D₂CO.

^c Condition number.

^d Number of distinct frequency lines in fit.

predictions for both isotopologues. The assignment process was straightforward and easy, as the predicted frequencies fell within 0.1–0.5 MHz interval from the observed line positions.

For the ¹³C, ¹⁷O, and ¹⁸O isotopic species of HDCO and D₂CO measured in natural abundance, the initial frequency predictions were calculated in the following way. For previously studied isotopologues, the starting set was composed by the rotational constants available in literature, and centrifugal distortion constants

up to the sixth order from the results of our analysis of HDCO and D₂CO. We did not find in literature any information on the rotational spectra of HDC¹⁷O, D₂C¹⁷O, HD¹³C¹⁸O, D₂C¹⁸O. Therefore the initial values of the rotational constants for these species were calculated with the assumption that isotopic substitution does not alter the structure of the molecule. We used the structure of formaldehyde determined by Takagi and Oka [23]. By taking into account zero-point vibration correction for each of the principal

inertia moments and for each of the isotopologues, we calculated the values of B and C rotational constants with 1–5 MHz precision, and the value of A rotational constant with 10–20 MHz precision depending on isotopic species. The predictions based on these constants combined with centrifugal distortion parameters from D₂CO and HDCO allowed relatively easy assignment of the rotational lines in the terahertz range.

The final sets of high resolution measurements for the main isotopic species HDCO and D₂CO consist of 675 and 686 lines respectively. Compared to 219 and 312 distinct transition frequencies of HDCO and D₂CO available from [9], the current study represents a significant extension in the high accuracy rotational transitions datasets for deuterated formaldehyde. In the final fits of others isotopic species all the assigned lines were also combined with previous measurements when available [24]. The fits were performed using a modified version of the ASFIT program [25]. The results of the fits are presented in Tables 3 and 4. Tables with line assignments, measured frequencies their uncertainties and deviations are provided as a Supplementary material to this paper. Tables 3 and 4 that contain the values of fitted parameters, their standard deviations, number of lines in each dataset, including number of lines measured in this study, rms, weighted rms deviation of the fits, and condition number [26]. The latter was obtained as a result of one of several statistical tests performed to support the choice of fitted and fixed parameters, and to check for inconsistencies in datasets. For rare isotopic species like both ¹³C¹⁸O, the limited number of assigned rotational lines does not allow accurate determination of sextic centrifugal distortion constants. At the same time, the results of the fit without sextic parameters were significantly poorer, and with high condition numbers. Therefore, in the fits of the two ¹³C¹⁸O species we decided to fix the sixth order centrifugal distortion constants to their corresponding values of the main isotopologues.

4. Conclusions

The capability of electronic sources to efficiently cover the THz gap was previously demonstrated in Refs. [16,17]. The results of the present study may serve as an additional argument in favor of using frequency multiplication chains in high-resolution, highly sensitive broadband terahertz spectroscopy. Relatively high output power of the terahertz frequency multiplication chain, its high stability and excellent spectral purity, in combination with He-cooled bolometer provide high signal-to-noise ratio, minimum distortions of the absorption lineshape, and consequently high measurement accuracy. The latter may be supported by the comparison between the CO ground state transition frequencies measured in the present study and high-precision measurements in Ref. [20]. As an indirect evidence for high accuracy in the case of broadband measurements in the THz gap region, we may use the results of the least-squares fit of HDCO and D₂CO rotational transitions. For 376 lines of HDCO and 292 lines of D₂CO with SNR better than 20, the rms deviations of the fits are respectively 0.0186 MHz and 0.019 MHz.

Acknowledgments

The present work was funded by the French CPER “IRENI”, by the French ANR “Labex CaPPA” through the PIA under contract

“ANR-11-LABX-0005-01”, by the Regional Council “Nord-Pas de Calais” and the “European Funds for Regional Economic Development (FEDER)”, by the CNES, and by the French CNRS-INSU programme “PCMI”. O.Z. also acknowledges the support of CNRS-INP.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data for this article are available on ScienceDirect (www.sciencedirect.com) and as part of the Ohio State University Molecular Spectroscopy Archives (http://library.osu.edu/sites/msa/jmsa_hp.htm). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2015.09.005>.

References

- [1] E.J.K. Nilsson, J.A. Schmidt, M.S. Johnson, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 551–558.
- [2] E.J.K. Nilsson, V.F. Andersen, H. Skov, M.S. Johnson, *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) 3455–3462.
- [3] H. Hu, T.S. Dibble, G.S. Tyndall, J.J. Orlando, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 6295–6302.
- [4] A. Perrin, D. Jacquemart, F. Kwabia Tchana, N. Lacome, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 110 (2009) 700–716.
- [5] P. Ricaud, D. Alexandre, B. Barret, E. Le Flochmoën, E. Motte, G. Berthet, et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 107 (2007) 91–104.
- [6] S. Brünken, H.S.P. Müller, F. Lewen, G. Winnewisser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1515–1518.
- [7] R. Bocquet, J. Demaison, L. Poteau, M. Liedtke, S. Belov, K.M.T. Yamamada, G. Winnewisser, C. Gerke, J. Gripp, T. Köhler, *J. Mol. Spectrosc.* 177 (1996) 154–159.
- [8] S. Eliet, A. Cuisset, M. Guinet, F. Hindle, G. Mouret, R. Bocquet, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* 279 (2012) 12–15.
- [9] R. Bocquet, J. Demaison, J. Cosléou, A. Friedrich, L. Margulès, S. Macholl, H. Mäder, M.M. Beaky, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* 195 (1999) 345–355.
- [10] J. Lohilahti, V.-M. Horneman, *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2004) 1–6.
- [11] J. Lohilahti, H. Mattila, V.-M. Horneman, F. Pawłowski, *J. Mol. Spectrosc.* 234 (2005) 279–285.
- [12] A.S. Pine, R.D. Suenram, E.R. Brown, K.A. McIntosh, *J. Mol. Spectrosc.* 175 (1996) 37–47.
- [13] G.A. Blake, K.B. Laughlin, R.C. Cohen, K.L. Busarow, D.-H. Gwo, C.A. Schmuttenmaer, D.W. Steyert, R.J. Saykally, *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991) 1701.
- [14] P. Verhoeve, E. Zwart, M. Verslius, J. Ter Meulen, W.L. Meerts, A. Dymanus, D. Mclay, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) 1612.
- [15] R. Gendriesch, F. Lewen, G. Winnewisser, J. Hahn, *J. Mol. Spectrosc.* 203 (2000) 205–207.
- [16] B.J. Drouin, F.W. Maiwald, J.C. Pearson, *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 093113.
- [17] J.C. Pearson, B.J. Drouin, A. Maestrini, I. Mehdi, J. Ward, R.H. Lin, S. Yu, J.J. Gill, B. Thomas, C. Lee, G. Chattopadhyay, E. Schlecht, F.W. Maiwald, P.F. Goldsmith, P. Siegel, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 093105.
- [18] F. Lewen, R. Gendriesch, I. Pak, D.G. Paveliev, M. Hepp, R. Schieder, G. Winnewisser, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 32.
- [19] C. Puzzarini, G. Cazzoli, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 154311.
- [20] G. Winnewisser, S.P. Belov, Th. Klaus, R. Schieder, *J. Mol. Spectrosc.* 184 (1997) 468.
- [21] W.C. King, W. Gordy, *Phys. Rev.* 93 (1954) 407.
- [22] H.S.P. Müller, R. Gendriesch, L. Margulès, F. Lewen, G. Winnewisser, R. Bocquet, J. Demaison, U. Wötzel, H. Mäder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3401–3404.
- [23] K. Takagi, T. Oka, *J. Phys. Soc. Jpn.* 18 (1963) 1174.
- [24] D. Dangoisse, E. Willemot, J. Bellet, *J. Mol. Spectrosc.* 71 (1978) 414–429.
- [25] Z. Kisiel, J. Demaison, et al. (Eds.), *Spectroscopy from Space*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001. <<http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>>.
- [26] L. Margulès, R.A. Motiyenko, E.A. Alekseev, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* 260 (2010) 23–29.

Annexe 2

“Torsion-rotation-vibration effects in the ground and first excited states of methacrolein, a major atmospheric oxidation product of isoprene”

O. Zakharenko, R. A. Motiyenko, J.-R. Aviles Moreno, A. Jabri, I. Kleiner, T. R. Huet

J. Chem. Phys. 144, 024303 (2016).

Torsion-rotation-vibration effects in the ground and first excited states of methacrolein, a major atmospheric oxidation product of isoprene

O. Zakharenko,¹ R. A. Motiyenko,¹ J.-R. Aviles Moreno,¹ A. Jabri,^{2,3} I. Kleiner,² and T. R. Huet^{1,a)}

¹Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR8523 CNRS – Université Lille 1, Bâtiment P5, F- 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

²Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS - Universités Paris Est Créteil et Paris Diderot, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

³Institute for Physical Chemistry, RWTH Aachen University, Aachen, Germany

(Received 20 October 2015; accepted 22 December 2015; published online 11 January 2016)

Methacrolein is a major oxidation product of isoprene emitted in the troposphere. New spectroscopy information is provided with the aim to allow unambiguous identification of this complex molecule, characterized by a large amplitude motion associated with the methyl top. State-of-the-art millimeter-wave spectroscopy experiments coupled to quantum chemical calculations have been performed. For the most stable *s-trans* conformer of atmospheric interest, the torsional and rotational structures have been characterized for the ground state, the first excited methyl torsional state (ν_{27}), and the first excited skeletal torsional state (ν_{26}). The inverse sequence of A and E tunneling sub-states as well as anomalous A-E splittings observed for the rotational lines of $\nu_{26} = 1$ state clearly indicates a coupling between methyl torsion and skeletal torsion. A comprehensive set of molecular parameters has been obtained. The far infrared spectrum of Durig *et al.* [Spectrochim. Acta, Part A **42**, 89–103 (1986)] was reproduced, and a Fermi interaction between ν_{25} and $2\nu_{27}$ was evidenced. © 2016 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4939636>]

I. INTRODUCTION

Air pollution is the subject of many studies because of its impact on the public health, on the global chemistry, and on climate. The major part of the biogenic gases produced by the biosphere is volatile organic compounds (VOCs).¹ The emission of biogenic VOCs such as isoprene (C_5H_8) and terpenes (C_5H_8)_n ($n > 1$) is much higher, about 10 times, than the emission of the anthropogenic VOCs and represents a source of atmospheric contaminants. Isoprene constitutes between 30% and 50% of the total emission of biogenic VOCs. Methacrolein (MAC, $H_2C=C(CHO)-CH_3$) and methyl vinyl ketone (MVK, butenone $CH_3-C(O)CH=CH_2$) are major oxidation products of isoprene but they can also originate from primary emissions such as fuel evaporation or combustion (vehicular emissions) in urban environments.

The VOCs have attracted a lot of attention in recent years. Measurements of the ratio of isoprene and its oxidation products, such as MVK/MAC and [MVK + MAC]/isoprene, have been used in many studies to investigate the magnitude and location of isoprene sources.^{2,3} In particular, Cheung *et al.*³ have studied the diurnal profiles of isoprene, MAC, and MVK in Hong Kong. They noticed that in urban areas with strong anthropogenic sources, the use of MVK/MAC ratio might not be reliable to estimate the isoprene oxidation rate due to the primary emissions of MVK and MAC. Indeed, these compounds remaining in the gas phase are highly

reactive in the atmosphere. The reaction with OH radicals during daytime and with O_3 and NO_3 radicals at night is the principal removal pathway of isoprene.^{3,4} In areas where the three species originate from biogenic emissions the oxidant chemistry destroys isoprene and produces and destroys MAC and MVK during daytime.³ The tropospheric lifetimes are estimated to be 1.7 h for isoprene, 8.6 h and 6.1 h for MVK and MAC, respectively.⁵

The biogenic VOCs make a significant contribution on the tropospheric ozone O_3 and on secondary organic aerosols formation.^{6,7} These air pollutants can influence the Earth's radiation balance and have adverse effects on the human health. However, the effect of organic aerosols on climate is still not completely studied, we need a better understanding of their sources, chemical formation, and physical and chemical characteristics.⁸ Therefore, it is important to study their spectroscopic properties in laboratory in order to better understand their formation, composition, and transformation. In this paper, we focus on the analysis of the rotational spectra of the ground state and the lowest excited vibrational states of methacrolein, providing some remeasurements and new measurements of the molecular spectrum in the microwave and millimeter wave ranges. The main goal of our study is to provide for the first time accurate torsion-rotational parameters in order to allow high resolution investigations in the infrared atmospheric window.

Methacrolein is a prolate asymmetric top molecule with a methyl group. The investigation of its rotational spectrum is complicated by internal rotation of the methyl top that interacts with the overall rotation of the molecule. The internal rotation is hindered by the threefold torsional potential with three

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: Therese.Huet@univ-lille1.fr. Tel.: +33(0)320.33.64.60.

identical minima and maxima. Due to the tunneling effect, the energy levels are split into one sub-level of A symmetry and two degenerated sub-levels of E symmetry.

The microwave spectrum of MAC was first measured in 1971 by Suzuki and Kozima in the range of 7.6–25 GHz.⁹ They were able to observe and assign the rotational transitions due to the *s-trans* conformer. The lines of the *s-cis* conformer were carefully searched but none of them had been found. Thus, the *s-trans* conformer was established to be the most stable. The investigation of the internal rotation splittings in the rotational lines of the ground vibrational state allowed to obtain an approximate value of the barrier to internal rotation of the methyl group: 467 cm⁻¹.⁹ Later, the far infrared (FIR) spectra of gaseous methacrolein (parent and deuterated species) were recorded and analyzed in the region 50–3500 cm⁻¹ by Durig *et al.*¹⁰ In this study both the *s-trans* and *s-cis* conformers were observed. By combining the microwave and FIR data for the *s-trans* conformer the authors determined the barrier to internal rotation to be 444 ± 3 cm⁻¹, whereas the corresponding barrier for *s-cis* conformer determined only from the FIR data is 441 ± 2 cm⁻¹. In addition, the LCAO-MO-SCF restricted Hartree-Fock calculations employing 6-31G* basis set carried out in Ref. 10 yielded the energy difference between *s-trans* and *s-cis* conformers to be 1057 cm⁻¹. Low Boltzmann factor (0.006 at room temperature) for the *s-cis* conformer may thus explain the difficulties to identify its rotational lines in the spectra.

In the present study we measured and analyzed the rotational spectrum of MAC in the ranges 150–465 GHz and 2–40 GHz. The experimental work was prepared and completed by quantum chemical calculations at different levels of theory, density functional theory (DFT) and *ab initio*, to model the structure of the two conformers and the large amplitude motion associated with the methyl top. The present spectroscopic characterization of MAC will allow the detailed analysis of the infrared spectra recorded by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy at high resolution. Indeed a lot of efforts are put into the development of remote sensing spectrometers, and it is a duty to provide spectroscopic information on various gas traces of atmospheric interest, either for probing air quality or to develop more accurate chemistry models.

II. QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

All the calculations were performed using the Gaussian 09 (G09), Revision D.01, software package.¹¹ The molecular parameters and the harmonic force field have been evaluated using different methods, and we retained the DFT (M06-2X¹²) and the Møller-Plesset second order theory (MP2)¹³ with different Pople and Dunning's basis sets.¹⁴ We have focused our attention to the calculation of most stable geometries, relative energies, and rotation barriers of the methyl group.

First, a scan of the potential energy surface (PES) of MAC, at the MP2/6-311++G(d,p) level of theory along the D7 dihedral angle (H10C9C4C1), was performed in order to characterize the two possible conformers of MAC, as

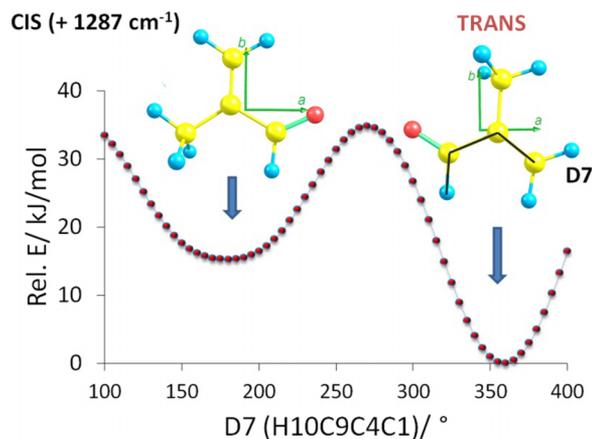


FIG. 1. Scan of the potential energy surface of methacrolein at the MP2/6-311++G(d,p) level of theory along the D7 dihedral angle (H10C9C4C1). The relative energy is issued from the MP2/aug-cc-pVQZ equilibrium geometry.

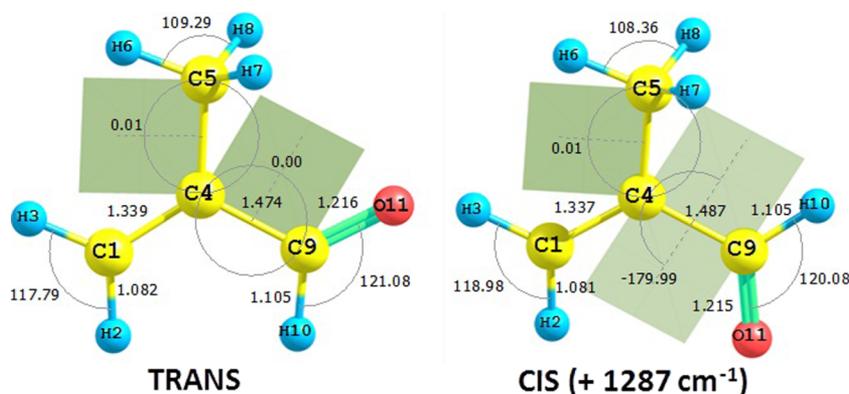
presented in Fig. 1. The scan revealed two stable conformers in good agreement with Refs. 9 and 10.

Second, the structural parameters were obtained in order to provide an accurate equilibrium geometry. The equilibrium structures were evaluated at the M06-2X/6-311++G(2df,p) level of theory. Moreover, equilibrium geometry calculations were performed at the MP2 level with the aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVQZ basis sets. This last equilibrium structure (Cartesian coordinates) is presented in Table I and the main associated structural parameters are shown in Fig. 2. No remarkable change was observed between MP2 equilibrium geometries with aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVQZ basis sets, and the results are in good agreement with the optimized M06-2X/6-311++G(2df,p) structure. In addition, the Gaussian-3¹⁵ and Gaussian-4¹⁶ methodologies were applied in order to better estimate the relative energy between the *s-cis* and *s-trans* conformers of MAC. Both Gaussian-3 (G3) and Gaussian-4 (G4) methodologies perform accurate energies by the calculation of several pre-defined steps on a starting molecular geometry. Then, this calculated equilibrium energy is corrected in terms of zero point, electronic correlation, and basis size contributions (see Refs. 15 and 16 for more details). This method is known to give accurate relative energies. The results are presented in Table II. The G4 value (1080 cm⁻¹) is in good agreement with the previous published value of Ref. 10 (1057 cm⁻¹). Finally, the equilibrium and ground state molecular parameters (coming from the harmonic and anharmonic calculations, respectively) were evaluated at the MP2/aug-cc-pVTZ and M06-2X/6-311++G(d,p) levels, respectively.

At the end, we have performed calculations of the rotation barriers of the methyl group at M06-2X/6-311++G(2df,p) and MP2/aug-cc-pVTZ levels of theory. Two ways were followed for the calculation of the barriers: (i) the quadratic synchronous transit QST3 methodology (quadratic synchronous transit calculation starting from the geometry of two minima and the optimization of a transition state geometry between these two minima) implemented in G09^{17,18} was used for the calculation of the structure and relative energy of the transition states structures involved in the rotation of the CH₃

TABLE I. Calculated equilibrium structures in Cartesian coordinates (angstroms) of the *s-trans* and *s-cis* conformers of methacrolein at the MP2/aug-cc-pVQZ level of theory.

<i>s-trans</i>				<i>s-cis</i>			
Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
C1	-0.0025	-0.0001	-0.0016	C1	-0.0030	-0.0000	0.0013
H2	-0.0028	0.0001	1.0805	H2	-0.0051	-0.0001	1.0794
H3	0.9535	0.0002	-0.5051	H3	0.9430	-0.0000	0.5229
C4	-1.1590	-0.0004	-0.6772	C4	-1.1644	-0.0001	0.6640
C5	-1.2870	-0.0006	-2.1630	C5	-1.2916	-0.0000	2.1546
H6	-0.3106	-0.0005	-2.6393	H6	-0.3149	-0.0002	2.6303
H7	-1.8475	-0.8734	-2.4924	H7	-1.8405	-0.8767	2.4976
H8	-1.8478	0.8719	-2.4926	H8	-1.8405	0.8767	2.4976
C9	-2.4016	-0.0007	0.1158	C9	-2.4321	-0.0001	0.1133
H10	-2.2597	-0.0005	1.2117	H10	-3.3538	0.0000	0.4964
O11	-3.5154	-0.0010	-0.3732	O11	-2.5041	0.0000	1.3261

FIG. 2. Equilibrium geometries calculated at the MP2/aug-cc-pVQZ level of the theory for the most stable *s-trans* and *s-cis* conformers of methacrolein. Some structural parameters are shown (distances in Å and angles in degrees).TABLE II. Relative energy (kJ/mol) between the higher in energy *s-cis* conformer and the lower in energy *s-trans* conformer of methacrolein at different levels of theory (DFT and *ab initio*).

Method ^a	Value
HF/6-31G ^b	13.2
M06-2X/6-311++G(2df,p)	13.6
MP2/aug-cc-pVTZ	14.4
MP2/aug-cc-pVQZ	15.4
G3	13.7
G4	13.5

^aM06-2X/6-311++G(2df,p) and MP2/aug-cc-pVTZ are zero point corrected energies; MP2/aug-cc-pVQZ is equilibrium energy.

^bValue from Ref. 10.

group; (ii) moreover, relaxed scans (the geometry is optimized in each point of the scan) of the potential energy surface were performed for the calculation of the CH₃ rotation barriers with steps of 5° for the rotation angle (along the D5 dihedral angle H6C5C4C1). Those scans were fitted according to the following equation:

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

where α is the internal rotation angle. The V_3 and V_6 values were determined, they are presented in Table III.

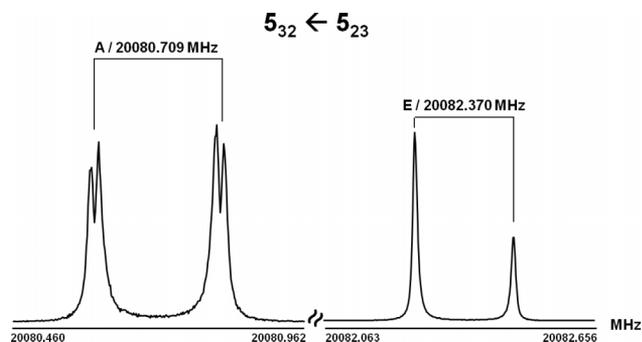
III. EXPERIMENTAL DETAILS

Methacrolein (95% purity) was purchased from Sigma Aldrich and used without further purification.

The microwave rotational spectrum was recorded by using the two Fourier transform microwave spectrometers (MB-FTMW) in Aachen. The first one is operating in the frequency range 2-26.5 GHz¹⁹ and the second spectrometer covers the spectral range between 26.5 and 40 GHz.²⁰ A mixture of 20 mbar of methacrolein completed with helium, as carried gas, to a total pressure of 2 bars was prepared. Thus, a 1% mixture of methacrolein in helium at a stagnation pressure of 100 kPa for the pulsed jet was used to record all the microwave spectra. The frequency of the spectral lines was directly measured in the high resolution mode of the spectrometer, as the average of the two Doppler components. The accuracy for an isolated line is 2 kHz, but since a number of lines are blended, we safely weighted all microwave lines at a value of 5 kHz in the fit. As detailed in Fig. 3, the A and E lines are well resolved. The A lines exhibit a fine structure due to the nuclear spin-spin interaction between hydrogen atoms. It has been modelled in detail in methyl formate²¹ and in methanol,²² and this effect was not further considered in the present work. First, values for the overall-rotation parameters A, B, C, D_J, D_K, D_{JK}, δ_J , δ_K , and for the rotation-coupling parameter ρ (related to the ratio of the methyl top moment of inertia to that of the rest of the molecule) as well as for

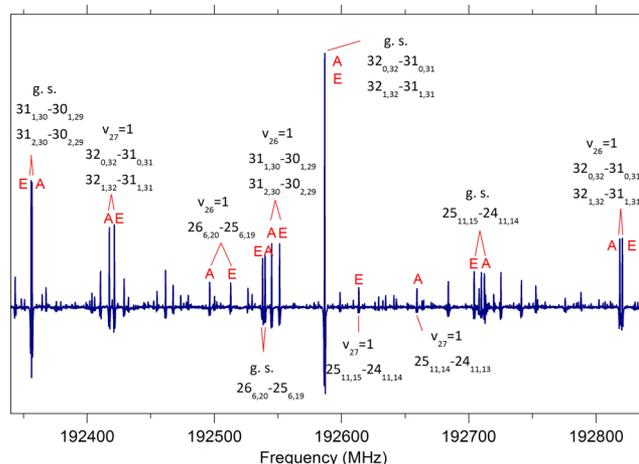
TABLE III. Calculated internal rotation barrier V_3 and V_6 terms (cm^{-1}) for the methyl group of the *s-trans* and *s-cis* conformers of methacrolein at different levels of theory, and experimental results.

Method		<i>s-trans</i>		<i>s-cis</i>
		V_3	V_6	V_3
QST3	M06-2X/6-311++G(2df,p)	479.3		484.2
	MP2/aug-cc-pVTZ	476.5		480.1
Relaxed PES	M06-2X/6-311++G(2df,p)	481.9 (2.1)	-9.1 (2.1)	
	MP2/aug-cc-pVTZ	476.8 (1.8)	-10.8 (1.8)	
Experimental	This work g. s., $v_{27}=1$	491.574 (24)	-33.302 (22)	
	Reference 9 g. s.	469 (7)		
	Reference 10 IR	444 (3)		441 (2)

FIG. 3. Example of two high resolution FTMW signals of the *s-trans* conformer of methacrolein. The weak b-type $J_{K_a K_c} = 5_{32}-5_{23}$ transition of the ground state is shown, with the two A and E components associated with the internal rotation of the methyl top. A typical nuclear spin-spin structure was observed on a few A lines.

the internal rotation barrier height V_3 were optimized for the rotational lines from Ref. 9 using XIAM code.²³ This set of parameters was sufficient to easily measure new rotational transitions in the frequency range between 2 and 40 GHz for the A species. Because of the large value of the μ_a component, we first searched and easily found the very strong a-type transitions for R- and Q-branches. In a next step, another prediction was carried out with the updated spectroscopic parameters in order to determine a-type transitions for the E species. Finally, b-type transitions for A and E species were measured on high resolution mode of the two Fourier transform microwave spectrometers. At the end, a microwave data set of a total of 144 rotational lines was measured between 2 and 40 GHz for the ground state. The values of the rotation quantum numbers J and K_a are limited to 9 and 4, respectively, because of the cooled molecular beam ($T_{\text{rot}} \sim 2$ K).

The millimeter-wave spectra were recorded in the spectral range 150–465 GHz, at room temperature and at a pressure of about 0.02 mbar, using the Lille spectrometer.²⁴ The frequency ranges, 150–322 and 400–465 GHz, were covered with solid state multiplied sources. The frequency of the Agilent synthesizer (12.5–17.5 GHz) was first multiplied by six and amplified by a VDI AMC-10 active sextupler, providing the output power of +15 dBm (~ 32 mW) in the W-band range (75–110 GHz). This power is high enough to use passive Schottky multipliers ($\times 2$, $\times 3$, $\times 5$) from Virginia Diodes, Inc. in the next stage of the frequency multiplication chain. Estimated uncertainties for measured line frequencies

FIG. 4. A portion of the spectrum of methacrolein, showing pure rotation lines of the *s-trans* isomer in the ground state, and in $v_{27}=1$ and $v_{26}=1$. The internal rotation splittings are not observable for the ground state for the quantum number $K_a=0/1$.

are 30 kHz, 50 kHz, and 100 kHz depending on the observed S/N ratio and the frequency range. A portion of the rotational spectrum of MAC is shown in Fig. 4. As explained hereafter, more than 4000 lines were assigned and fitted, namely, up to $J, K_a = 76, 19$ for the ground state.

IV. THEORETICAL MODEL AND SPECTRUM ANALYSIS

For the analysis of the spectrum, we used the Rho-axis-method (RAM) Hamiltonian.^{25–27} This approach has been already successfully applied for different molecules containing an internal rotor as well with high as with low barriers.^{29,30} Also the advantage of this method is its ability to fit simultaneously both the A- and E-symmetry transitions belonging to several torsional states, producing thus a single set of rotational constants.²⁸ For fitting and predicting the rotational spectra, we used the RAM36 code (rho-axis-method for 3 and 6 fold barriers).²⁹

The RAM Hamiltonian may be written as

$$H_{\text{RAM}} = H_R + H_{cd} + H_T + H_{\text{int}},$$

where H_T is a torsional Hamiltonian, H_R a rotational Hamiltonian, H_{cd} the usual centrifugal distortion Hamiltonian,

and H_{int} contains higher-order torsional–rotational interaction terms. The RAM Hamiltonian is defined in the system of axes, which is different from principal axis system (PAM) originally used to treat the overall molecular rotation. In the case of MAC, the transformation from PAM to RAM is obtained via rotation by an angle called θ_{RAM} about the c out-of-plane axis. This leads to different form of the rotational Hamiltonian, which now has in addition a non-diagonal D_{ab} term,

$$H_R = A_{RAM}P_a^2 + B_{RAM}P_b^2 + C_{RAM}P_c^2 + D_{ab}(P_aP_b + P_bP_a).$$

There are six different ways (representations) to identify the (x , y , z) reference system with the (a , b , c) axis system. Typically, for prolate asymmetric tops like *s-trans* conformer of MAC, the I^r representation (a , b , c) = (z , x , y) is used. From the calculated structure of the *s-trans* conformer, we determined that in the I^r representation the angle θ_{RAM} is 80.794° . However, the rotation over 80.794° in the ab plane yields new set of rotational constants with $B > A$. Therefore, for correct treatment using the RAM Hamiltonian defined in the code, its pure rotational part for the *s-trans* conformer should be set in the II^l representation (a , b , c) = (x , z , y). In this case, the angle θ_{RAM} is only 9.206° and the correct order of the rotational constants ($A > B$) is retained. The dipole moment components that were previously determined in the principal axis frame ($\mu_a = 2.67$ D, $\mu_b = 0.84$ D from Ref. 9) were also recalculated in the rho axis frame.^{27,28}

In the millimeter-wave range, the analysis of the ground state rotational spectrum was carried out in a usual “bootstrap” manner starting from the results of the fit of the data obtained in lower frequency range. Assigned lines were included in the least-squares fit by series in K_a quantum number starting from a pair of $\Delta J = 1$ transitions with $K_a = 0$ and $K_a = 1$. New transitions allowed to improve the values of Hamiltonian parameters and to provide reliable frequency predictions for the transitions in the next series with higher K_a values.

Room-temperature absorption spectra also contain the rotational lines from the lowest excited vibrational states, and our next logical step was an attempt to assign these lines. Methacrolein has 27 normal modes of vibration. The three low-lying vibrational modes are the CH_3 torsion (ν_{27} , 130.8 cm^{-1}), the antisymmetric C1C4C9 out-of-plane bending vibration (ν_{26} , 169.82 cm^{-1}), and the symmetric C1C4C9 in-plane bending vibration (ν_{25} , 266 cm^{-1}) classified according to the symmetry species (A' and A'') of C_s point group as shown in Fig. 5. The energies of levels were taken from Ref. 10. Our first target was the first excited state of the methyl torsion mode. Vibrational excitation does not lead to any considerable variation of the rotational constant values; therefore, the rotational lines in excited vibrational states typically form a series of satellites close to the ground state lines, and with the intensities proportional to Boltzmann factors of the excited states. The rotational transitions of $\nu_{27} = 1$ state were predicted using the RAM36 program on the basis of the parameters set obtained from the fit of the ground state transitions. The initial predictions were only slightly shifted in comparison with experimental lines, making the assignment process rather simple. The same procedure was applied to predict and assign the lines of the $\nu_{27} = 2$ state,

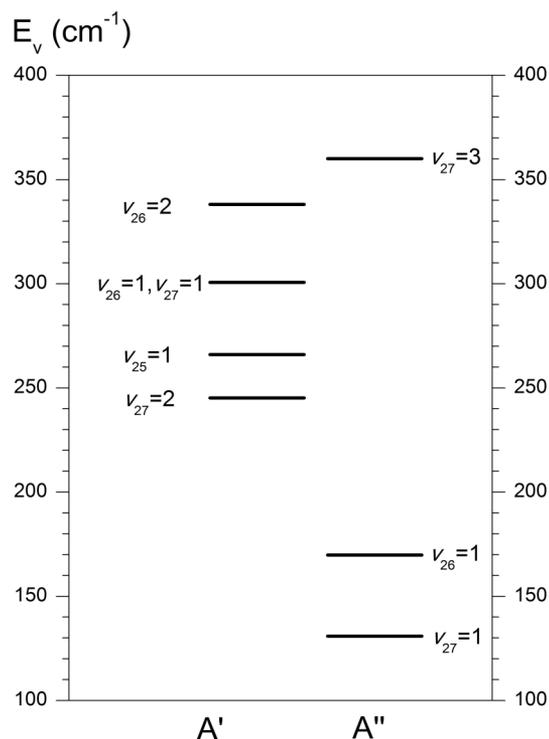


FIG. 5. The lowest vibrational states in the *s-trans* conformer of methacrolein. The experimental energy values are taken from Ref. 10.

when the results of the common fit of the $\nu = 0$ and $\nu_{27} = 1$ states were used to make the initial predictions.

In the vicinity of $\Delta J = 1$, $K_a = 0$ and 1 doublet line with unresolved A-E splitting, besides the transitions in $\nu_{27} = 1$ and $\nu_{27} = 2$ states we found several corresponding satellites, all with much broader and thus resolved splittings due to internal rotation. The most intense series of transitions after $\nu_{27} = 1$ state was attributed to the first excited state of the skeletal torsion mode, $\nu_{26} = 1$. The vibrational assignment of others lines was complicated due to resonances between excited vibrational and lack of the data.

V. RESULTS AND DISCUSSION

A. CH_3 torsion

The spectroscopic constants obtained as a results of the joint fit of $\nu = 0$ and $\nu_{27} = 1$ states are reported in Table IV. The RAM model is highly non-linear and rather strongly dependent on dataset. Also there may be strong correlations, for example, between D_{ab} , and the A and B parameters, or between F, and rho and V_3 parameters. In the present study, the set of rotational transitions in the two-states fit did not allow to vary the internal rotation F constant. When F was varied, it caused strong correlations and poor determinacy of the main parameters describing the internal rotation. Therefore, in the final fit, the F constant was fixed to the value calculated from the *ab initio* structural parameters, whereas 27 others parameters were allowed to vary. Note that because the value of F was fixed, no further attempt to fit F and $2F\rho$ as separate parameters was performed.^{31,32}

TABLE IV. List of the RAM Hamiltonian parameters for the *s-trans* conformer of methacrolein obtained in the joint fit of the ground state with $v_{27} = 1$, and of $v_{26} = 1$.

Operator	n_{tr} ^a	Parameter	(g.s. and $v_{27} = 1$) cm^{-1}	($v_{26} = 1$) cm^{-1}
P_a^2	2 ₂₀	F	5.489 93 fixed	5.489 93 fixed
$P_a P_a$	2 ₁₁	ρ	$0.279\ 633(41) \times 10^{-1}$	$0.282\ 48(45) \times 10^{-1}$
$(1/2)(1 - \cos(3\alpha))$	2 ₂₀	V_3	$0.491\ 574(24) \times 10^3$	$0.623\ 64(28) \times 10^3$
$(1/2)(1 - \cos(6\alpha))$	4 ₄₀	V_6	$-0.333\ 02(22) \times 10^2$	0 fixed
P_a	2 ₀₂	A	0.284 428 0(23)	0.281 599(14)
P_b	2 ₀₂	B	0.150 161 0(25)	0.153 139(43)
P_c	2 ₀₂	C	$0.989\ 374\ 0(45) \times 10^{-1}$	$0.989\ 779(17) \times 10^{-1}$
$\{P_a, P_b\}$	2 ₀₂	D_{ab}	$-0.211\ 33(9) \times 10^{-1}$	$-0.280\ 89(28) \times 10^{-1}$
$-P^4$	4 ₀₄	D_J	$0.115\ 029(11) \times 10^{-6}$	$0.105\ 20(13) \times 10^{-6}$
$-P^2 P_a^2$	4 ₀₄	D_{JK}	$-0.260\ 8(29) \times 10^{-7}$	$-0.108\ 4(46) \times 10^{-7}$
$-P_a^4$	4 ₀₄	D_K	$-0.390\ 10(29) \times 10^{-7}$	$-0.597\ 5(38) \times 10^{-7}$
$-2P^2(P_b^2 - P_c^2)$	4 ₀₄	d_j	$0.051\ 926(6) \times 10^{-6}$	$0.470\ 3(7) \times 10^{-7}$
$-\{P_a^2(P_b^2 - P_c^2)\}$	4 ₀₄	d_K	$0.067\ 74(16) \times 10^{-6}$	$0.056\ 65(13) \times 10^{-6}$
$P^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3J}	$-0.129\ 23(49) \times 10^{-2}$	$-0.201\ 2(15) \times 10^{-2}$
$P_a^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3K}	$0.751\ 1(61) \times 10^{-3}$	$0.172\ 4(75) \times 10^{-2}$
$(P_b^2 - P_c^2)(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3bc}	$-1.420\ 6(34) \times 10^{-3}$	$-0.426\ 2(32) \times 10^{-2}$
$(1/2)\{P_a, P_b\}(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3ab}	$-0.587\ 60(60) \times 10^{-2}$	$-0.611\ 6(64) \times 10^{-2}$
$P_a^2 P^2$	4 ₂₂	F_J	$-0.101\ 01(88) \times 10^{-4}$	
$P_a^2(P_b^2 - P_c^2)$	4 ₂₂	F_{bc}	$-0.113\ 01(52) \times 10^{-4}$	
$(1/2)\{P_a, (P_b^2 - P_c^2)\} P_a$	4 ₁₃	ρ_{bc}	$0.152\ 3(10) \times 10^{-5}$	
$(1/2)\{P_b, P_c\} \sin(3\alpha)$	4 ₂₂	D_{3bc}	$0.533\ 43(27) \times 10^{-2}$	
$P_a P_a P^2$	4 ₁₃	ρ_J	$0.574(10) \times 10^{-6}$	
$P^4 P_a^2$	6 ₀₆	Φ_{JK}	$0.385\ 6(66) \times 10^{-13}$	
$P^2 P_a^4$	6 ₀₆	Φ_{KJ}	$-0.163\ 9(32) \times 10^{-12}$	
P_a^6	6 ₀₆	Φ_K	$0.147\ 6(32) \times 10^{-12}$	
$P^2(1 - \cos(6\alpha))$	6 ₄₂	V_{6J}	$0.150\ 2(30) \times 10^{-3}$	
$(1/2)\{P_a, P_b\}(1 - \cos(6\alpha))$	6 ₄₂	V_{6ab}	$0.139\ 6(12) \times 10^{-2}$	
$(1/2)\{P_a, (P_b^2 - P_c^2)\} P_a^2$	6 ₃₃	ρ_{mbc}	$0.508\ 36(76) \times 10^{-8}$	
		N lines	2429	835
		rms (MHz)	0.031 8	0.037 6
		wrms	0.776	0.843

^a $n = t + r$, where n is the total order of the operator, t is the order of the torsional part, and r is the order of the rotational part, respectively.

To estimate the quality of the fit with the restriction on F, we compared the results of the fit to experimental observations of the $v_{27} = 1-0$ torsional band in Ref. 10. It is well known (see, for example, Ref. 32) that pure rotational spectra contain only indirect data on the torsional motion, and important information is obtained from the torsional bands. In Ref. 10, the FIR spectra of MAC were measured at a resolution of $0.125\ \text{cm}^{-1}$ and did not allow to observe any resolved rotational structure, but only to determine the band center at $130.8\ \text{cm}^{-1}$. Obviously, this information is not sufficient to use in the least squares fit with high-resolution microwave spectra. However it may give a general evaluation of the correctness of the fit. A comparison between the FIR spectrum from Ref. 10 and the spectrum simulated on the basis of the two-states fit at the resolution of the experiment is shown in Fig. 6. As one may see, a very good agreement between experiment and theory is achieved for $v_{27} = 1-0$ torsional band origin. The observed $v_{27} = 1-0$ band center is at $130.8\ \text{cm}^{-1}$, whereas it is predicted at $131\ \text{cm}^{-1}$ on the basis of the parameters from the final fit. Thus, with the F parameter fixed to a reasonable value, the quality of the two-states fit is confirmed.

One may also notice a shift of approximately $9.5\ \text{cm}^{-1}$ between observed and predicted $v_{27} = 2-1$ torsional bands on Fig. 6. Besides the fact that the $v_{27} = 2-1$ band was predicted without $v_{27} = 2$ pure rotational transitions in the dataset, another plausible explanation for this shift is Fermi and *c*-type Coriolis interactions between $v_{27} = 2$ and $v_{25} = 1$. It may be seen from Fig. 5 that the two vibrational levels are close and belong to the same symmetry species (A') of C_s point group. In the analysis of pure rotational spectra, the transitions in $v_{27} = 1$ state were first predicted on the basis of the ground state fit. For the low- K_a transitions, the difference between predicted and observed $v_{27} = 1$ rotational transitions did not exceed 1 or 2 MHz. We also expected the same quality of predictions for the rotational transitions of $v_{27} = 2$ state on the basis of the fit of $v = 0$ and $v_{27} = 1$ states. However, the observed transitions were shifted by more than 10 MHz from the predicted ones. Also, we could not obtain a fit within experimental accuracy by adding the assigned lines of $v_{27} = 2$ state to the existing dataset. Finally, we were able to provide a firm assignment only for rotational transitions with $K_a < 5$. Thus, symmetry and vibrational energy considerations, as well as perturbations in rotational and rovibrational spectra

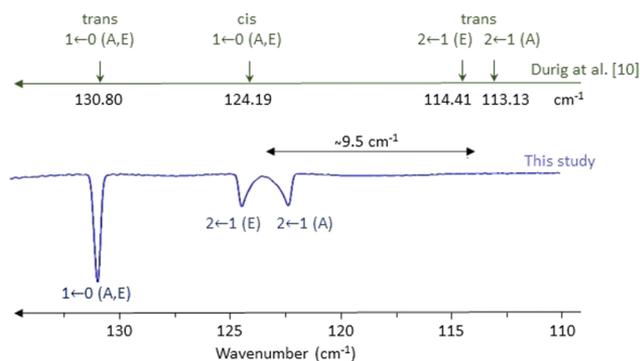


FIG. 6. The FIR spectrum of methacrolein simulated for the *s-trans* conformer on the basis of the two-states fit, at the resolution of the experimental spectrum of Ref. 10.

support the assumption of interaction between $v_{27} = 2$ and $v_{25} = 1$ states.

As mentioned in Ref. 28, another issue of importance for fitting parameters for internal rotors is that in many cases the large number of rotational, torsional, and torsion-rotational terms allowed by symmetry in the Hamiltonian is not all simultaneously determinable in least-squares fits of experimental data. Using contact transformation techniques, it can be shown that the coefficients of some of these terms can be set to zero, giving rise to so-called reduced Hamiltonians. Several authors (Lees *et al.*,³³ Duan *et al.*,³⁴ and Nakagawa *et al.*³⁵) discussed reduced Hamiltonians, usually to the fourth orders in the case of methyl top molecules of C_s point-group symmetry, and they were quite successful in applying the reduced Hamiltonians to methanol and its isotopologues. An important point is that while the number of adjustable parameters is fixed by the contact transformation, exactly which terms should be eliminated or kept is more a question of choice. In the present work, we did not investigate further this aspect, and we fit the parameters according to the reduction of Hamiltonian used in RAM36.³¹

It is interesting to compare the experimental values of the molecular parameters to their corresponding *ab initio* or DFT values. For the rotational and centrifugal distortion parameters of the ground state, a good agreement between theory and experiment was achieved. The calculated M06-2X values ($A = 8651$ MHz, $B = 4438$ MHz, $C = 2987$ MHz) differ by less than 1% with the PAM experimental rotational constants of the present work ($A = 8624.304$ MHz, $B = 4404.346$ MHz, $C = 2966.069$ MHz), after the RAM to PAM transformation.²⁸ Also the angles in degrees between the principal axis (a, b, c) and the methyl top axis (i) obtained from our fitting ($85.512(5)^\circ$, $4.488(5)^\circ$, 90°) and calculated (85.260° , 4.740° , 90°) are in very good agreement. It should be mentioned that calculated values of the quartic centrifugal distortion parameters in the Π^1 representation ($D_J = 3.296$ kHz, $D_{JK} = -1.259$ kHz, $D_K = -0.585$ kHz, $\delta_J = 1.486$ kHz, $\delta_K = 1.210$ kHz) were used with success to predict the spectrum of the ground state in the millimeter-wave region, in order to facilitate the assignments. Finally, the results obtained from the fit of the relaxed scans of the PES at the M06-2X/6-311++G(2df,p) and MP2/aug-cc-pVTZ levels of theory for the CH_3 rotation barriers are in good agreement

with the experimental ones (see Table III). For the *s-trans* conformer, the calculated V_3 value is underestimated by only 3%. Concerning the V_6 barrier, the best result in terms of sign and order of magnitude is obtained with the MP2/aug-cc-pVTZ method.

B. Skeletal torsion

In the frequency range of the experiment, for the $K_a = 0$ ground state rotational transitions the A-E tunneling splittings were too small (<0.2 MHz) to be observed under Doppler-limited resolution of the spectrometer. For the same transitions of $v_{27} = 1$ state, the splittings were about 30 times higher and easily distinguishable. In the $v_{26} = 1$ state, the $K_a = 0$ transitions also exhibited A-E splittings much higher than in the ground vibrational state.

In addition to anomalously high splittings in $v_{26} = 1$ state, the order of A and E tunneling sublevels and also the order of rotational lines in the spectrum is inverted compared to the typical order of transitions in the ground state. When a given vibrational mode is not coupled to the torsional mode, the order of the rotational transition tunneling components should be the same as in the ground state that is the E-type component is shifted into lower frequencies, whereas the A-type component is shifted into higher frequencies with respect to unsplit pure rotational transition frequency. In the case of $v_{26} = 1$ state of MAC, the order of A-E components is inverted, as it may be clearly seen in Fig. 4. Several a-type transitions at high K_a values also showed a particular behavior in terms of resolved methyl torsion splittings, as illustrated in Fig. 7. Owing to Coriolis coupling two K_a transitions of E symmetry component are split, whereas two K_a transitions of A symmetry are almost degenerate and represented by single line of double intensity. This kind of anomalous A-E sequence was previously observed in several studies of molecules with one³⁶⁻³⁸ or two methyl tops³⁹ and explained by kinetic or potential energy coupling between the methyl and skeletal torsional modes. In Refs. 36 and 37, a two-dimensional flexible model was developed to account for this kind of interaction. The calculations performed using the model showed a good agreement with experimental data on torsional energy levels and A-E energy splittings.

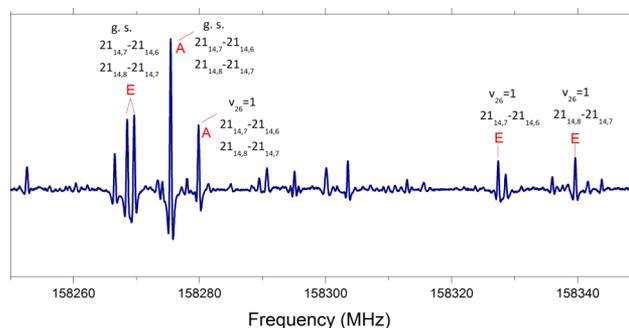


FIG. 7. A portion of the millimeter-wave spectrum of methacrolein. A few assignments are shown for the *s-trans* conformer. The inverse sequence of the rotational splittings of high K_a transitions in the v_{26} state is illustrated.

TABLE V. Relative displacements (angstroms) of the atoms for the ν_{27} and ν_{26} modes of the *s-trans* conformer of methacrolein obtained with the MP2 aug-cc-pVTZ calculations. The atoms of the methyl top are C5, H6, H7, and H8.

Atom	ν_{27}			ν_{26}		
	X	Y	Z	X	Y	Z
C1	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.13
H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
H3	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.32
C4	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	-0.08
C5	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	-0.03
H6	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	-0.45
H7	0.46	-0.03	-0.31	-0.38	0.06	0.22
H8	-0.46	0.03	-0.31	0.38	-0.06	0.22
C9	0.00	0.00	-0.09	0.00	0.00	-0.17
H10	0.00	0.00	-0.29	0.00	0.00	-0.48
O11	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.12

In order to elucidate the mechanism of the coupling between the methyl and skeletal torsions in MAC, one may use the results of the harmonic force field calculations. Table V represents the relative displacements of the atoms for the ν_{27} and ν_{26} modes obtained with the MP2/aug-cc-pVTZ calculation. From the analysis of the results it follows that both vibrations involve the displacements of exactly the same coordinates but in different proportions depending on vibrational mode. The methyl torsional motion is described by significant changes of X and Z coordinates of the methyl top hydrogens (H6–H8), and relatively small out-of-plane displacements of other atoms. In the case of skeletal torsion, the methyl top hydrogens are also involved but in smaller extent, although the out-of-plane displacement of other atoms is higher than for ν_{27} mode. Thus, both normal modes may be represented as a mixture of pure methyl top torsion, and out-of-plane motion of other atoms, or in other words, the coupling consists in mixing the methyl top and skeletal torsional motions. What one may also notice from the relative displacements presented in Table V is the antiphase character for ν_{27} and ν_{26} . Two-dimensional PES for methyl and skeletal torsions would thus show the two motions with opposite sign. In the frame of the flexible model for intramolecular motions developed by Meyer,^{36–38} the interaction that may be accounted for using potential energy coupling terms is called gearing type coupling. Indeed, the results of *ab initio* calculations show that one of the vibrational motions, for example, methyl torsion, gears the second one, skeletal torsion, and vice versa.

To account for unusual A-E sequence in the $\nu_{26} = 1$ state, we assigned it as a virtually first excited state of the methyl torsional mode, and hence, the RAM Hamiltonian could then be used in fitting the observed transitions. The applied “method of virtual state” was successful as it allowed fitting all the $\nu_{26} = 1$ lines within experimental accuracy. The results of the fit are given in the last column of Table IV. The value of the V_6 parameter was fixed to zero, as it could not be fitted for a single torsional state because of its high correlation with V_3 . One should note that the fit is purely effective and, for example, the internal rotation parameters

such as V_3 have no physical meaning because they are not global parameters. Nevertheless, there is a general agreement between the parameters from the two-states fit and the fit of the $\nu_{26} = 1$ state.

VI. CONCLUSION

Current analysis of the rotational spectrum of *s-trans* MAC as well as quantum chemical calculations at high level of theory represents a significant advance in the knowledge on the molecular structure and dynamics, and on the low-lying excited vibrational states. The experimentally determined value of the barrier to internal rotation is relatively high, 491.574(24) cm^{-1} , but the A-E splittings in the ground vibrational state were resolved for the majority of the lines even at Doppler limited resolution. This value was obtained as a result of the joint analysis of the ground and first excited torsional states using the RAM Hamiltonian and RAM36 code. It compares well with the results of *ab initio* calculations. The results of the two-states fit are also in good agreement with FIR observations, as they predict well the $\nu_{27} = 1-0$ torsional band center. The study of the methyl torsional mode is limited by $\nu_{27} = 1$ state because we found that $\nu_{27} = 2$ state is perturbed by Fermi-type interaction with $\nu_{25} = 1$ state. In addition to the methyl torsion, we analyzed the first excited vibrational state of the skeletal torsional mode ν_{26} . The anomalous A-E splittings and unusual sequence of A-E transitions in the $\nu_{26} = 1$ state were attributed to gearing coupling between methyl and skeletal torsional modes. The interesting point is that in this case the potential energy coupling could be qualitatively predicted from the harmonic force field calculations without direct analysis of the potential energy surface.

From the atmospheric application point of view, the results of the present study of MAC provide precise ground state molecular constants essential as a foundation (by using the ground state combination differences method) for the analysis of high resolution spectrum, recorded from 600 to 1600 cm^{-1} using high resolution FTIR spectrometer coupled to the far infrared beamline AILES of the SOLEIL synchrotron. The infrared range can be then refitted using appropriate Hamiltonian parameters.

ACKNOWLEDGMENTS

The present work was funded by the French ANR “Labex CaPPA” through the PIA under Contract No. ANR-11-LABX-0005-01, by the Regional Council “Nord-Pas de Calais,” and by the European Funds for Regional Economic Development (FEDER). O.Z. also acknowledges the support of CNRS-INP and of CPER IRENI for her Ph.D. thesis. A.J. gratefully acknowledges Professor Dr. W. Stahl for making his spectrometers available for the present project during his stay in Aachen.

APPENDIX: SUPPLEMENTARY DATA

A list of assignments⁴⁰ fitted in the current study with a RAM Hamiltonian, is provided as supplementary material.

- ¹A. Guenther, T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron, *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 3181 (2006).
- ²J. Peeters and J. F. Müller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 14227 (2010).
- ³K. Cheung, H. Guo, J. M. Ou, I. J. Simpson, B. Barletta, S. Meinardi, and D. R. Blake, *Atmos. Environ.* **84**, 323 (2014).
- ⁴S. S. Brown, J. A. Degouw, C. Warneke, T. B. Ryerson, W. P. Dube, E. Atlas, R. J. Weber, R. E. Peltier, J. A. Neuman, J. M. Roberts, A. Swanson, F. Flocke, S. A. McKeen, J. Brioude, R. Sommariva, M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, and A. R. Ravishankara, *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 3027 (2009).
- ⁵M. Karl, H.-P. Dorn, F. Holland, R. Koppmann, D. Poppe, L. Rupp, A. Schaub, and A. Wahner, *J. Atmos. Chem.* **55**, 167 (2006).
- ⁶S. N. Matsunaga, C. Wiedinmyer, A. B. Guenther, J. J. Orlando, T. Karl, D. W. Toohey, J. P. Greenberg, and Y. Kajii, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **5**, 11143 (2005).
- ⁷Y. Fu and H. Liao, *Atmos. Environ.* **59**, 170 (2012).
- ⁸D. S. Jo, R. J. Park, M. J. Kim, and D. V. Spracklen, *Atmos. Environ.* **81**, 230 (2013).
- ⁹M. Suzuki and K. Kozima, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 314 (1971).
- ¹⁰J. R. Durig, J. Qiu, B. Dehoff, and T. S. Little, *Spectrochim. Acta, Part A* **42**, 89 (1986).
- ¹¹M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- ¹²Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).
- ¹³C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- ¹⁴T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ¹⁵L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **109**, 7764 (1998).
- ¹⁶L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **126**, 084108 (2007).
- ¹⁷C. Peng and H. B. Schlegel, *Isr. J. Chem.* **33**, 449 (1993).
- ¹⁸C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **17**, 49 (1996).
- ¹⁹J.-U. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 4072 (1996).
- ²⁰I. Merke, W. Stahl, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A* **49**, 490 (1994).
- ²¹M. Tudorie, L. H. Coudert, T. R. Huet, D. Jegouso, and G. Sedes, *J. Chem. Phys.* **134**, 074314 (2011).
- ²²L. H. Coudert, C. Gutlé, T. R. Huet, J.-U. Grabow, and S. A. Levshakov, *J. Chem. Phys.* **143**, 044304 (2015).
- ²³H. Hartwig and H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A* **51**, 923 (1996).
- ²⁴E. A. Alekseev, R. A. Motiyenko, and L. Margulès, *Radio Phys. Radio Astron.* **3**(1), 75 (2012).
- ²⁵B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **37**, 2516 (1962).
- ²⁶R. M. Lees and J. G. Baker, *J. Chem. Phys.* **48**, 5299 (1968).
- ²⁷J. T. Hougen, I. Kleiner, and M. Godefroid, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 559 (1994).
- ²⁸I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.* **260**, 1 (2010).
- ²⁹V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, I. Kleiner, and J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **227**, 115 (2004).
- ³⁰J. L. Alonso, A. Lesarri, J. C. Lopez, S. Blanco, I. Kleiner, and J. Demaison, *Mol. Phys.* **91**, 731 (1997).
- ³¹V. V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, H. Mäder, and J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **259**, 26 (2010).
- ³²M. Tudorie, V. Ilyushin, J. Vander auwera, O. Piralì, P. Roy, and T. R. Huet, *J. Chem. Phys.* **137**, 064304 (2012).
- ³³R. Lees, *J. Chem. Phys.* **59**, 2690 (1973).
- ³⁴Y. B. Duan, L. Wang, I. Mukhopadhyay, and K. Takagi, *J. Chem. Phys.* **110**, 927 (1999).
- ³⁵K. Nakagawa, S. Tsunekawa, and T. Kojima, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 329 (1987).
- ³⁶A. C. Fantoni, W. Caminati, and R. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* **133**, 27 (1987).
- ³⁷R. Meyer and A. Bauder, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 136 (1982).
- ³⁸R. Meyer, W. Caminati, and H. Hollenstein, *J. Mol. Spectrosc.* **137**, 87 (1989).
- ³⁹K. Kobayashi, T. Matsui, N. Mori, S. Tsunekawa, and N. Ohashi, *J. Mol. Spectrosc.* **251**, 301 (2008).
- ⁴⁰See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4939636> for the list of assignments fitted in the current study with a RAM Hamiltonian.