



Université de Lille

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

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

Thèse présentée par **Sabath Bteich**

Soutenue le **15 décembre 2017**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Physique**

Spécialité **Matière diluée, optique et lasers**

Caractérisation de précurseurs d'aérosols et leurs hydrates par spectroscopie microonde, infrarouge et calculs de chimie quantique

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	M. V. BOUDON Mme I; KLEINER	directeur de recherche au CNRS-Univ. Bourgogne Franche-Comté directrice de recherche au CNRS-Université Paris 12
<i>Examineurs</i>	M. A. CUISSET Mme P. SOULARD	professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale chargée de recherche au CNRS-Université Paris 6
<i>Directeurs de thèse</i>	Mme T. HUET M. M. GOUBET	professeur à l'Université de Lille MCF à l'Université de Lille

Cette thèse a été préparée au

**Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et
Molécules**

Bât. P5 - USTL F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex
France

☎ (33) (0)320 43 47 85

📠 (33) (0)320 33 70 20

Site <http://www-phlam.univ-lille1.fr/>



*Je dédie ce travail
à mon père
Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et
ma formation*

La théorie, c'est quand on sait tout
et que rien ne fonctionne. La
pratique, c'est quand tout
fonctionne et que personne ne sait
pourquoi. Ici, nous avons réuni
théorie et pratique : Rien ne
fonctionne... et personne ne sait
pourquoi.

Albert Einstein

Were I to await perfection, My
book would never be finished.

Caractérisation de précurseurs d'aérosols et leurs hydrates par spectroscopie microonde, infrarouge et calculs de chimie quantique**Résumé**

La formation des aérosols dans l'atmosphère suit des processus complexes. La spectroscopie de rotation couplée à des calculs de chimie quantique permet de caractériser et de modéliser en laboratoire les propriétés physico-chimiques des précurseurs gazeux, à l'échelle moléculaire. L'objectif de ce travail est de comprendre le processus d'hydratation et de dimérisation.

Dans ce contexte, nous avons d'abord étudié la molécule de méthyleglyoxal qui est un précurseur d'aérosols organiques secondaires. Les spectres de rotation centimétrique et millimétrique ont été enregistrés et analysés. Nous avons mis en évidence et modélisé à la précision expérimentale le mouvement de grande amplitude associé à la rotation interne du groupe méthyle, dans l'état fondamental. Ensuite nous avons enregistré le spectre de rotation de cette même molécule en présence d'eau avec un spectromètre à impulsions micro-ondes couplé à un jet supersonique. Deux monohydrates du méthyleglyoxal ont été observés. Avec le support de calculs de structure (effectués *ab initio* et avec la méthode de la fonctionnelle de densité) nous avons déterminé la position des sites de microsolvatation (sur la fonction cétone) et l'énergie d'hydratation. Nous avons également observé et caractérisé des produits de dégradation (diol et tétrol).

La dernière partie de la thèse a été consacrée à l'étude du dimère cyclique de l'acide formique. Cette molécule, abondante dans l'atmosphère, a été étudiée par spectroscopie infrarouge. Nous avons enregistré six bandes rovibrationnelles à haute résolution sur le dispositif Jet-AILES au synchrotron SOLEIL. La brillance du rayonnement a permis d'observer en particulier la bande fondamentale ν_{24} dans l'infrarouge lointain. Le spectre a révélé la présence d'un mouvement de grande amplitude associé à l'échange de protons, ce qui rend l'analyse des spectres très complexe. Des résultats préliminaires et encourageants ont été obtenus.

Mots clés : spectroscopie, précurseurs d'aérosols secondaire, rotation interne, calculs de chimie quantique, microsolvatation, produits de dégradation

Abstract

The formation of aerosols in the atmosphere follows complex processes. Rotation spectroscopy coupled with quantum chemistry calculations allows laboratory characterization and modeling of the physicochemical properties of gaseous precursors on a molecular scale. The aim of this work is to understand the process of hydration and dimerization. In this context, we first studied the methylglyoxal molecule, which is a precursor of secondary organic aerosols. The centimeter and millimeter rotation spectra were recorded and analyzed. We modeled to the experimental accuracy the large amplitude motion associated to the internal rotation of the methyl group at the ground state. Then, we recorded the spectrum of rotation of the same molecule in the presence of water with a microwave pulse spectrometer coupled to a supersonic jet. Two monohydrates were observed. With the support of structural calculations (performed with *ab initio* and the functional density method), we determined the position of the microsolvation sites (on the ketone function) and the energy of hydration. We observed and characterized the degradation products (diol and tetrol) as well.

The last part of the thesis was devoted to the study of the cyclic dimer of the formic acid. This molecule, abundant in the atmosphere, was studied by the infrared spectroscopy. We recorded six rovibrational bands with high-resolution by the Jet-AILES equipment at the SOLEIL synchrotron. The brightness of the radiation made it possible to observe, in particular, the fundamental band ν_{24} in the far infrared. The spectrum revealed the presence of a large amplitude motion associated with the exchange of proton, which makes spectrum analysis very complex. Preliminary and encouraging results were obtained.

Keywords: spectroscopy, secondary aerosol precursors, internal rotation, quantum chemistry calculations, microsolvation, degradation products

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire PhLAM, dont je remercie son directeur Marc Douai et chaque membre du personnel.

Je tiens à présenter ma profonde gratitude à Thérèse Huet, qui a dirigé cette thèse. Sa disponibilité, sa patience et son soutien qu'elle m'a apportée surtout durant les derniers mois de rédaction.

Je voudrais particulièrement remercier Manuel Goubet, pour avoir co-dirigé ces travaux. Son savoir scientifique et expérimental, ainsi que sa rigueur et esprit d'analyse m'ont permis d'acquérir des compétences dans plusieurs domaines et à avancer, durant ces trois ans, dans les travaux de recherche. Je le remercie pour le temps qu'il a consacré à m'apprendre, toujours avec une grande patience. Je le remercie aussi pour son attitude amicale et humaniste.

Je tiens également à témoigner toute ma reconnaissance à Roman Motiyenko et Laurant Margulès pour les discussions scientifiques et leurs conseils pour les analyses de spectres ainsi que pour leur aide expérimentale.

Je tiens à remercier Isabelle Kleiner et Vincent Boudon, mes rapporteurs, pour avoir jugé mon travail de thèse, mais aussi pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches. Je remercie également Pascale Soulard et Arnaud Cuisset d'avoir accepté d'être membres de mon jury.

J'adresse un grand merci à mes collègues, particulièrement Anastasia Penkina et Mhamad Chrayteh, pour leur gentillesse, leur dynamisme et leur bonne humeur.

Pour leurs encouragements et leur assistance morale qui m'ont permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions, je remercie tous mes amis, plus particulièrement, Karim Al Souki pour son amitié et son soutien inconditionnel. Je remercie également Marie-joe Karam, Layal Ghossein, David Fahed et Cindy Makhoul pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

Je remercie tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réussite de ce travail et qui n'ont pas pu être cités ici.

Mes derniers remerciements et non les moindres, s'adressent à ma mes parents, Boulos et Saideh et mes frères et soeur Issam, Youssef et Maha, pour leur soutien au cours de ces trois années et sans lesquels je n'en serais pas là aujourd'hui. Plus particulièrement je remercie mon père et je l'offre ce manuscrit : papa, tu es

simplement le pilier de toutes mes constructions et la base de tous mes projets.

Sommaire

Résumé	ix
Remerciements	xi
Sommaire	xiii
Liste des tableaux	xvii
Table des figures	xxi
1 Introduction générale	1
2 Approche Théorique	7
2.1 Hamiltonien général	7
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	9
2.3 Hamiltonien de rotation-vibration d'une molécule polyatomique . .	10
2.3.1 Conditions d'Eckart	10
2.3.2 Oscillateur harmonique	13
Coordonnées normales	13
Oscillateur harmonique	15
Anharmonicité	15
2.3.3 Approximation du rotateur rigide	16
Types de rotateur	19
Toupie asymétrique	21
2.3.4 Distorsion centrifuge	22
2.3.5 Règles de sélection	26
2.3.6 Corrections vibrationnelles aux constantes de rotation	27
2.4 Mouvement de grande amplitude : Rotation du groupe méthyle . .	28
2.4.1 Introduction	28
2.4.2 Fonction potentielle de la rotation interne	29
2.4.3 Niveaux d'énergie de torsion	31
2.4.4 Construction de l'Hamiltonien	35

Méthode des axes principaux PAM	36
Méthode de l'axe rho RAM	38
Méthode des axes internes IAM	40
2.5 Programmes utilisés pour l'analyse des spectres	40
2.5.1 Introduction	40
2.5.2 SPFIT/SPCAT	41
2.5.3 XIAM	41
2.5.4 RAM 36	42
2.6 Avantages et Inconvénients des méthodes	45
2.6.1 IAM	45
2.6.2 SPFIT, SPCAT	45
2.6.3 XIAM	46
2.6.4 RAM36	47
2.6.5 Méthode d'analyse	47
3 Matériels et Méthodes	49
3.1 Introduction	49
3.2 Spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO)	51
3.2.1 Description du dispositif	51
Phase d'excitation	52
Phase de détection	53
La cavité Pérot-Fabry	54
Jet Supersonique	58
Avantages et inconvénients du jet supersonique	62
Injection et effet Doppler	62
Synoptique du spectromètre	64
Pilotage-Environnement Labview	65
3.3 Spectromètre millimétrique et sub-millimétrique	66
3.3.1 Description du dispositif	69
Modulation de fréquence et Détection synchrone	71
Enregistrement du spectre	72
Caractéristiques du spectromètre	73
3.4 Calculs de chimie quantique	73
3.4.1 Introduction	73
3.4.2 La méthode Hartree-Fock	75
3.4.3 Méthode Perturbative Moller-Plesset (MP_n)	79
3.4.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	80
3.4.5 Fonctions et bases atomiques	84
Base à valence séparée	85
3.5 Conclusion	87

4 Étude spectroscopique du méthyleglyoxal en phase gazeuse	91
4.1 Introduction	91
4.2 Études antérieures	92
4.3 Enregistrement du spectre micro-onde, millimétrique et sub-millimétrique	94
4.3.1 Produit utilisé	94
4.3.2 Enregistrement du spectre	95
Spectre Micro-onde	95
Spectre millimétrique et sub-millimétrique	97
4.4 Calcul de structure électronique	98
4.5 Résultats et discussion	98
4.5.1 Analyse de l'état fondamental du trans-méthyleglyoxal	99
4.5.2 Analyse des deux premiers états excités	102
4.5.3 Comparaison avec les calculs de structure électronique	105
4.6 Conclusion	110
5 complexes hydratés du MG et de son produit de dégradation	113
5.1 Complexes à liaison d'hydrogène	113
5.1.1 Introduction	113
5.1.2 Calculs de chimie quantique	115
5.1.3 Spectre micro-onde	116
5.1.4 Résultats et discussion	117
5.2 Produit de dégradation	120
5.2.1 Introduction	120
5.2.2 Spectre Infra-Rouge	124
5.2.3 Analyse du spectre micro-onde du produit de dégradation	125
5.3 Conclusion	126
6 Spectroscopie IR du dimère cyclique de l'acide formique	129
6.1 Introduction	129
6.2 Études antérieures	130
6.3 Enregistrement des spectres	132
6.3.1 Dispositif expérimental : Jet-AILES	132
6.3.2 Spectres observés	135
6.4 Analyse des bandes ν_{24} et ν_{22}	138
6.4.1 Règles de sélection	138
6.4.2 Analyse des spectres	139
6.5 Conclusion	145
7 Conclusion et perspectives	147
Bibliographie	151

A Annexe A	163
B Annexe B	167
C Annexe C	169

Liste des tableaux

2.1	Représentations possibles selon le choix des axes	19
2.2	Premiers niveaux d'énergie de rotation d'une toupie asymétrique en fonction des constantes de rotation A, B et C.	22
2.3	Règles de sélection associées aux pseudo-nombres quantiques K_a et K_c (Bunker et Jensen 1984)	27
2.4	Table de caractère du groupe C_{3v}	29
2.5	Table de caractère des sous-groupes (E, C_3 , C_3^2) du groupe C_{3v} avec $\epsilon = \exp(i2\pi/3)$ et $\epsilon^* = \exp(-i2\pi/3)$, E est l'opérateur 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	35
2.6	Composantes du moment dipolaire encodées pour les représentations I^r et II^l	44
3.1	Vitesse u des gaz porteurs les plus utilisés pour une température de 300 K	61
4.1	Résultats des différentes étapes de l'ajustement avec les différents codes comparés à la littérature : le résultat de fit des raies de la littérature [76] avec SPFIT	101
4.2	Résultat de l'ajustement des paramètres moléculaires de l'état fondamental du trans-MG avec le code RAM36. ^a $\{A, B\} = AB + BA$ est un anti-commutateur. ^b $n = t + r$, avec n 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 Nomenclature des paramètres basée sur les procédures de l'indice de [80, 81]. ^d Toutes les valeurs sont en cm^{-1} , à l'exception de ρ qui est sans unité. Les incertitudes des paramètres sont données entre parenthèses et représentent un écart-type sur les deux derniers chiffres.	103
4.3	Résultat de l'ajustement global effectif de l'état fondamental et $\nu_{20} = 1$ avec le code RAM36.	106

4.4	Déplacements relatifs (en Angstroms) des atomes des deux modes de vibration : torsion C–C ν_{21} et torsion CH ₃ ν_{20} du trans–MG obtenues du calcul MP2/ <i>aug-cc-pVQZ</i> . Les atomes du groupe méthyle sont C4, H5, H6, H7.	107
4.5	Différences (exper.–méthode) en MHz sur les constantes rotationnelles de l'état fondamental du trans–MG. ^a Les constantes obtenues par l'ajustement final avec le code RAM36. ^b Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques MP2/CBS. ^c Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques hybrides. ^d Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques corrigées selon le formalisme Hershbach	110
5.1	Résultat de l'ajustement avec le code XIAM des deux conformères C2 et C4 du méthyleglyoxal hydraté. F_0 est l'inverse de I_α en GHz. δ est l'angle entre l'axe de rotation interne et l'axe inertiel principal z . V_{1n} est la barrière de la rotation interne en GHz. γ et β sont les deux angles d'Euler permettant la transformation entre le système d'axe ρ et le système d'axes principaux. D_{pi2J} est l'opérateur empirique du couplage de la rotation interne–distorsion générale de la rotation.	119
5.2	Comparaison des constantes rotationnelles expérimentales et calculées à différentes étapes de calculs des conformères C2 et C4 du méthyleglyoxal hydraté. ¹ Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques (MP2/ <i>aug-cc-pVXZ</i> avec X=D, T, Q /CBS) en MHz; ² Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques hybrides en MHz; ³ Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques corrigées selon le formalisme Hershbach en MHz.	120
5.3	Les couples des transitions identifiées pour le produit de dégradation de la molécule de méthyleglyoxal.	127
5.4	Comparaison entre les constantes expérimentales et les constantes obtenues par le calcul des différents conformères de diol aldéhyde du méthyleglyoxal.	127
6.1	Les modes IR et raman du monomère de l'acide formique avec une incertitude de 3 à 6 cm ⁻¹ [118]	131
6.2	Les modes IR et raman du dimère de l'acide formique [123, 124]. * : bande non rapportée dans la littérature.	133
6.3	Résultat de l'ajustement avec SPFIT de l'état fondamental de notre analyse préliminaire des bandes ν_{24} et ν_{22} comparé aux paramètres de la littérature [121, 122]; RMS IR en cm ⁻¹	142

6.4	Résultat de l'ajustement avec SPFIT de l'état excité $\nu_{22} = 1$ de notre analyse préliminaire des bandes ν_{24} et ν_{22} comparé aux paramètres donnés de la littérature [121, 122]; RMS IR en cm^{-1}	142
6.5	Résultat de l'ajustement avec SPFIT de l'état excité $\nu_{24} = 1$ de notre analyse préliminaire; RMS IR en cm^{-1}	142
A.2	Liste des paramètres encodés en réduction A et S pour un état de vibration 00.	166

Table des figures

1.1	Organigramme des trois axes de recherches sur les aérosols	3
1.2	Mécanismes connus de l'oxydation de l'isoprène par OH et NO ₃ . Les rendements molaires sont exprimés en pourcentage [10].	4
2.1	Fonction potentielle selon l'approximation harmonique (vert) et le potentiel réel de la molécule présenté par la fonction de Morse (bleu). D _e est l'énergie de dissociation et r _e la distance inter-atomique. D ₀ est l'énergie de dissociation déterminée à partir de v = 0 [13].	17
2.2	Diagramme de corrélation pour les niveaux 1, 2 et 3 d'un rotateur rigide asymétrique. Les limites du rotateur symétrique prolatae ($\kappa = -1$) et oblate ($\kappa = +1$) sont à gauche et à droite du diagramme, respectivement [14]	23
2.3	Angle de torsion α défini comme l'angle entre les deux plans qui contiennent respectivement le squelette de la molécule et les deux liaisons C–H du groupe méthyle hors plan [17]	30
2.4	Fonction potentielle de la rotation interne du groupe méthyle	31
2.5	Effet de la hauteur de la barrière sur les niveaux A–E. a) haute, b) intermédiaire et c) faible [14]	32
2.6	Corrélation entre les niveaux d'énergie de la rotation interne libre V ₃ = 0 décrite par les nombres quantiques m et ceux pour l'oscillation harmonique V ₃ = ∞ qui sont marqués par les nombres quantiques v [12].	34
2.7	Exemple de fichier d'entrée de RAM36 montrant le codage de quelques paramètres avec l'ensemble de 7 entiers : k, n, p, q, r, s et t.	43
3.1	Gamme de longueur d'onde de la radiation électromagnétique [35]	49
3.2	Principe simplifié du spectromètre micro-onde à transformée de Fourier	52
3.3	Polarisation macroscopique du milieu avant et après l'impulsion $\pi/2$. Les moments dipolaires permanents de l'ensemble moléculaire s'alignent en créant une polarisation maximale.	54

3.4	Schéma simplifié de la cavité [39].	57
3.5	La transition $J_{K_a K_c} = 3\ 2\ 1 - 3\ 1\ 2$ du trans-méthyleglyoxal enregistrée à haute résolution . Les conditions expérimentales du mélange : 2 bars de Néon, $T_{injecteur} = 313$ k.	63
3.6	Schéma des branches de polarisation et de détection du SIMO	64
3.7	Face avant du programme principal pour contrôler le spectromètre.	67
3.8	Portion de spectre à basse résolution du méthyleglyoxal MG et du complexe hydraté C_2 avec un pas de fréquence de 200 kHz. Conditions expérimentales : 3 bars de Néon, $T_{injecteur} = 323$ k.	68
3.9	Schéma de base d'un spectromètre d'absorption	69
3.10	Schéma du spectromètre (sub-) millimétrique de Lille basé sur des sources solides [14].	70
3.11	Courbes de puissance du bruit de flicker	72
3.12	Valeurs des coefficients $W_{\nu\sigma}^{(2)}$ présentées en fonction du paramètre sans dimension s [24].	89
4.1	Structures des conformères cis (a) et trans (b) du méthyleglyoxal optimisées au niveau MP2/aug-cc-VQZ	92
4.2	Spectre infrarouge lointain du méthyleglyoxal enregistré à une résolution de $0,112\text{ cm}^{-1}$ [77].	94
4.3	Enregistrement à haute résolution du doublet A/E de la transition $3\ 2\ 1 - 3\ 1\ 2$ de l'état fondamental de MG pour les fréquences 13369,4979 / 13377,7742 de type bQ . L'attribution est dans le format $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c}$	96
4.4	Spectre de rotation du trans-méthylglyoxal, dans la gamme de fréquence 150 – 220 GHz, montrant des grappes de transitions pour une valeur J donnée : spectre observé (en bleu, trace supérieure) et spectre simulé (en orange, trace inférieure). Les attributions sont dans le format $J' \leftarrow J''$. Les transitions de H_2CO (en tant que impuretés connues dans l'échantillon) sont également observées.	97
4.5	Angle θ_{RAM} entre les deux systèmes d'axes.	100
4.6	Partie du spectre millimétrique de MG autour de 173 GHz. Les transitions de rotation de l'état fondamental (en vert) sont observées avec des transitions de rotation du mode de torsion $CH_3\ \nu_{20} = 1$ (en rouge) et du mode de torsion $C - C\ \nu_{21} = 1$ (en bleu).	104

4.7	Courbes d'énergie potentielles le long de l'angle de torsion du groupe méthyle de trans-MG : MP2/aVQZ (en points bleus), ZPE corrigé MP2/aVQZ (en diamants rouges), en utilisant V_3 à partir de l'ajustement de l'état fondamental uniquement (en carrés verts) et en utilisant V_3 et V_6 à partir de l'ajustement de l'état fondamental et $\nu_{20} = 1$ (en triangles jaunes).	108
5.1	Structures d'équilibre optimisées au niveau MP2/aug-cc-pVQZ des différents complexes monohydratés du méthyleglyoxal possibles.	114
5.2	Structures d'équilibre optimisées au niveau MP2/aug-cc-pVQZ des complexes monohydratés du méthyleglyoxal. La différence ΔE est rapportée au conformère le plus stable.	116
5.3	Signaux des monohydrates C2 et C4 du méthyleglyoxal enregistrés à haute résolution. L'effet hyperfin est partiellement résolu pour les composantes A.	117
5.4	Partie de spectre micro-onde enregistré de l'échantillon de méthyleglyoxal à basse résolution avec le Néon comme gaz porteur chauffé à une température de 333 K. Le spectre montre des transitions intenses non identifiées.	121
5.5	Structures d'équilibre des diols du méthyleglyoxal formés sur le groupement aldéhyde	122
5.6	Structures d'équilibre des diols du méthyleglyoxal formés sur le groupement cétone au niveau MP2/aug-cc-pVTZ	123
5.7	Structures d'équilibre des tétrols du méthyleglyoxal optimisées au niveau B98/aug-cc-pVTZ	123
5.8	Spectre IR des molécules de méthyleglyoxal et de son diol dans la gamme $1050 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ enregistré à une résolution de 0,5 par l'équipe de Vaida cm^{-1} [88] (en noir), comparé au spectre IR détecté pour notre échantillon de méthyleglyoxal à MONARIS (en bleu). δ désigne les bandes IR du diol	125
6.1	Structures du monomère trans (a), cis (b) et dimère (c) de l'acide formique	130
6.2	Schéma descriptif du dispositif Jet-Ailes [125]	135
6.3	Spectre FTIR de la bande de flexion intermoléculaire dans le plan ν_{24} du dimère cyclique de l'acide formique, dans l'infrarouge lointain.	136
6.4	Spectre FTIR de la triade de Fermi du dimère cyclique de l'acide formique enregistrée à résolution maximale de 10^{-3} cm^{-1}	137
6.5	Spectre de la bande de pliement de OH hors plan ν_{14} du dimère cyclique de l'acide formique enregistrée à une résolution moyenne de $3.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	137

6.6	Spectre de la bande d'étirement C=O du dimère cyclique de l'acide formique enregistrée à une résolution moyenne de $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. . .	138
6.7	Structure du dimère d'acide formique et échange de protons, modélisés avec la courbe d'énergie potentielle correspondante [126]. . . .	139
6.8	Règles de sélection des transitions de type a et b. DE_g et DE_e représentent les écarts entre les états dus à l'échange de protons dans les niveaux de vibration fondamental et excité, respectivement [119].	140
6.9	Diagramme Loomis Wood présentant l'attribution des transitions dans la bande ν_{24} du dimère cyclique de l'acide formique. En rouge et bleu les séries de transitions pour $K_a = 0$, en vert $K_a = 1$ et en rose pour $K_a = 3$	143
6.10	(a) Spectres observé (bordeaux) et simulé (rouge : $u \leftarrow$, vert : $l \leftarrow$) de la bande ν_{24} . (b) Zoom sur une partie de la bande P.	144
B.1	Données de la littérature : les fréquences des transitions et les écarts A–E de la rotation interne en MHz du trans–méthyleglyoxal pour l'état fondamental [76]	167

Introduction générale

Les aérosols sont des particules en suspension dans l'air qui représentent un intérêt atmosphérique du fait de leur effet sur le changement climatique et la qualité de l'air. Les aérosols interagissent directement et indirectement avec le rayonnement solaire envoyé vers la Terre tout en affectant le climat [1] :

- Leur effet direct se manifeste par leur capacité à rétro-diffuser le rayonnement solaire vers l'extérieur de la Terre.
- L'effet indirect est lié à la composition chimique des aérosols qui affecte d'une part les caractéristiques optiques de ces particules et donc leurs réponses avec la lumière (absorption, diffraction, réflexion). D'autre part, cette composition peut influencer sur la formation et/ou modifier la durée de vie des nuages.

En plus de leur impact sur le changement climatique, les aérosols présentent des effets négatifs sur la santé allant de la simple gêne ou irritation respiratoire [2] jusqu'à des effets cancérogènes [3]. De même, ces particules dégradent la visibilité vu leur capacité à absorber et diffuser le rayonnement lumineux. Cet indicateur est lié à la mauvaise qualité de l'air. Leurs sources peuvent être naturelles : les sources terrigènes (l'érosion éolienne du sol), les sources volcaniques, les sources marines et les sources biogéniques. D'autres sources sont dues aux activités humaines (anthropiques)[4].

Il existe différents types d'aérosols. La quantité la plus importante dans l'atmosphère est associée aux aérosols sulfatés, dus à la conversion du SO_2 gazeux émis d'une façon naturelle par les volcans. D'autres types comme les aérosols carbonés sont

issus des combustions de carburants fossiles. Leurs séjours dans les couches de l'atmosphère varient de quelques semaines dans la troposphère à plusieurs années dans la stratosphère. Ces aérosols organiques ont des tailles de même ordre que les longueurs d'onde visibles. Ces particules se forment suite à une combustion des composés organiques volatiles COV [5].

- Les aérosols organiques primaires (AOP) qui sont directement émis par des sources naturelles ou anthropiques (combustion).
- Les aérosols organiques secondaires (AOS) qui sont formés dans l'air par des processus chimiques complexes à partir de précurseurs gazeux présents dans l'atmosphère.

Afin de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes et des rendements de formation des AOS et leurs effets sur les changements climatiques, trois grandes thématiques de recherches travaillent en alternance et en inter-changeant les informations (figure 1.1) :

- Les expériences en laboratoire : pour caractériser les AOS et les précurseurs par des techniques de laboratoire afin de fournir des éléments à la compréhension du processus de formation des AOS.
- La modélisation : pour prédire les évolutions des effets des AOS sur le climat et la qualité de l'air.
- Mesures de terrain : pour valider les modélisations et identifier de nouvelles espèces ou processus de formation de AOS.

Au cours des dernières années, le nombre d'études sur les aérosols a augmenté afin de compléter et comprendre les processus impliqués dans la formation et l'évolution de ces particules dans l'atmosphère et leur impact sur le climat et la qualité de l'air. Or, les voies de formation de ces AOS restent très aléatoires et entraînent des incertitudes dans les prédictions des modèles atmosphériques [6] [7, 8]. Jusqu'à présent, les modèles présentent un manque d'information concernant les sources des AOS [6, 7, 9] car la production des AOS par les COV ainsi que la composition chimique des particules n'est pas uniforme. Les paramètres environnementaux (température, humidité relative, exposition à la lumière, autres composés présents dans le milieu) affectent fortement la composition des aérosols, leur concentration globale et leur évolution pendant leur séjour dans l'atmosphère. Afin de clarifier les processus conduisant à la formation des AOS, il est important de comprendre le

point de départ, c'est-à-dire les précurseurs, leur réactivité dans l'atmosphère avec l'eau, les radicaux et d'autres molécules. Les précurseurs majeurs sont des acides, des aldéhydes, des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des monoterpènes et leurs hydrates.

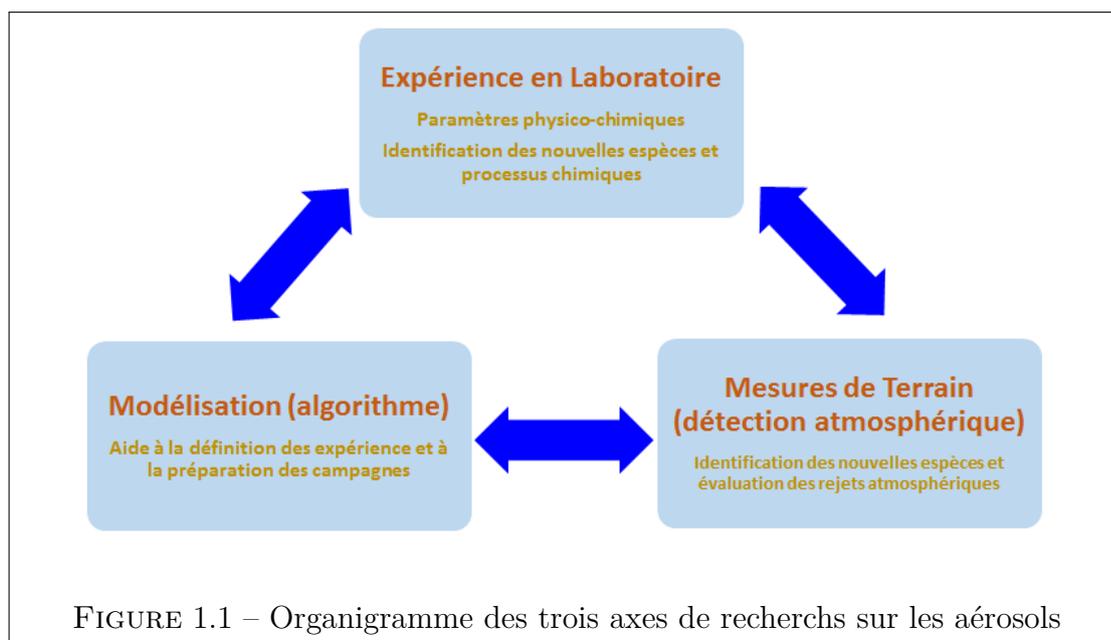


FIGURE 1.1 – Organigramme des trois axes de recherches sur les aérosols

Le méthyleglyoxal est l'un des α -dicarbonyles les plus abondants présents dans l'atmosphère et est produit à partir de COV d'origine biogénique et anthropique : l'isoprène un composant organique très abondant.(figure 1.2) [10, 11].

La spectroscopie de laboratoire à l'échelle moléculaire est une méthode de choix pour l'étude des aérosols et plus précisément de leurs précurseurs gazeux. Elle permet de donner des informations sur la structure et les propriétés des composés ainsi que les sites d'hydratation d'une molécule en contact avec l'eau. Le spectre d'un échantillon peut être étudié dans différentes régions spectrales et donc on peut identifier différents types de transitions observées (transitions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles). La caractérisation de l'état fondamental par spectroscopie micro-onde à haute résolution, donne des informations indispensables et précises pour toute étude dans le domaine spectral de la détection atmosphérique (Infra-Rouge).

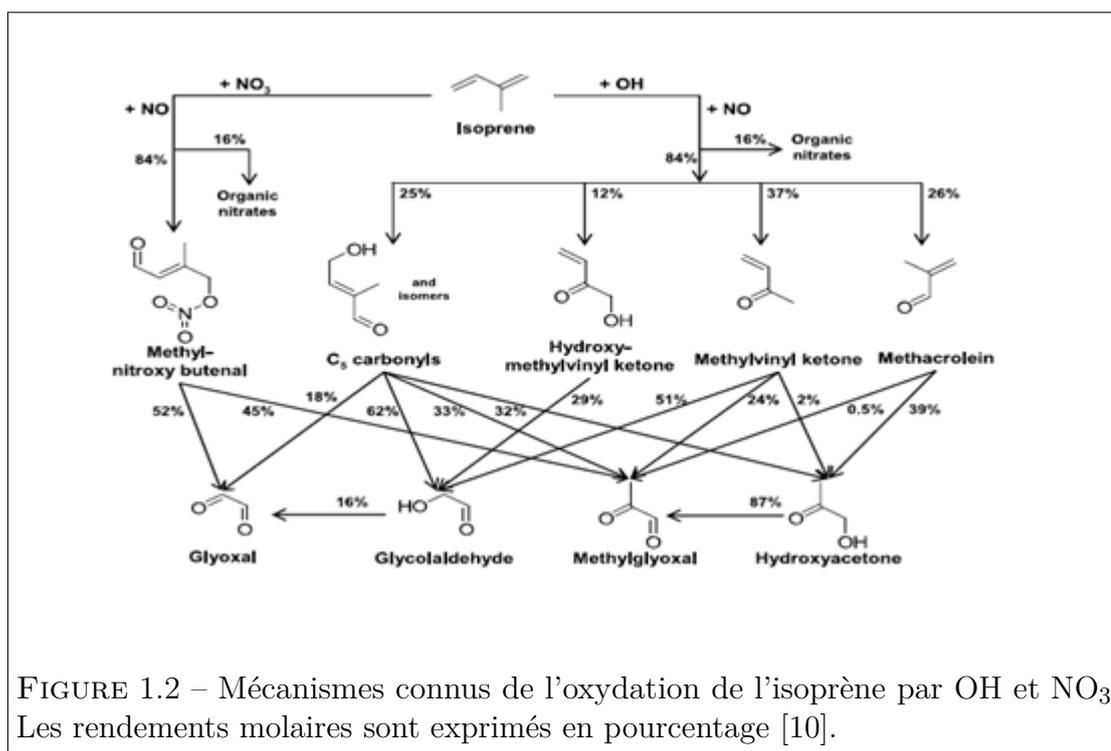


FIGURE 1.2 – Mécanismes connus de l'oxydation de l'isoprène par OH et NO_3 . Les rendements molaires sont exprimés en pourcentage [10].

Ce manuscrit de thèse est composé de deux grandes parties :

Dans la première partie, (deux premiers chapitres), je présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour la détection des spectres ainsi que les méthodes de calcul et les outils théoriques utilisés pour l'analyse. Dans la deuxième partie, (trois chapitres suivants), je me concentre sur les trois études menées pendant ma thèse.

Dans le chapitre 3, j'analyse les spectres de rotation pure du méthyleglyoxal, une molécule considérée comme précurseur possible et majeur des AOS, avec le soutien de calculs de chimie quantique. L'enregistrement et la modélisation du spectre de la molécule isolée conduisent à l'identification expérimentale des structures les plus stables en énergie et permettent de calibrer la méthode de calcul.

Dans le chapitre 4, le même type d'étude appliqué à la molécule en présence d'eau donne accès à la position des sites d'hydratation et aux modifications structurales liées au solvant. Ces données peuvent alors être extrêmement utiles à la quantification de molécules présentes sur un site donné et aux simulations de phénomènes tels que la nucléation. De plus, une étude théorique a été faite sur les différents produits de dégradation de la molécule en présence de l'eau, en particulier sur les

diols du méthyleglyoxal.

Dans le chapitre 6, je présente une analyse spectroscopique rovibrationnelle du spectre du dimère cyclique de l'acide formique. Cette molécule est très abondante dans l'atmosphère et présente un effet tunnel intéressant dû à l'échange de protons au travers des deux liaisons hydrogènes équivalentes. Parmi les spectres enregistrés sur la ligne AILES du Synchrotron SOLEIL, je décrirai l'analyse de la bande fondamentale associée au mode ν_{24} .

Enfin, je présente en annexe l'article : *Vibrational Dynamic and Spectroscopic Molecular Parameters of Trans-Methylglyoxal, a Gaseous Precursor of Secondary Organic Aerosols*. S. Bteich, M. Goubet, R. A. Motiyenko, L. Margulès, and T. R. Huet " *Journal of Molecular Spectroscopy*.

Ce travail a été soutenu par le Laboratoire d'Excellence CaPPA (Physique et chimie de l'environnement atmosphérique), contrat ANR-10-LABX-0005 du programme d'investissements d'avenir soutenu par la région Hauts-de-France et le fond européen pour le développement économique des régions (FEDER).

Approche Théorique

La spectroscopie est essentiellement un sujet expérimental. Elle est basée sur l'interaction entre la matière et une radiation électromagnétique. Cette interaction est illustrée sous forme de spectre. La mécanique quantique est un sujet théorique lié à différents aspects chimiques et physiques, et particulièrement à la spectroscopie. De cette manière, une relation forte lie les expériences et la théorie en spectroscopie. Dans la littérature, divers manuscrits détaillent les outils théoriques et expérimentaux de la spectroscopie moléculaire, en particulier la spectroscopie micro-onde. Dans ce chapitre les approches seront basées sur "Microwave Molecular Spectra" (W. Gordy, R.L. Cook, 1984)[12]. Dans un premier temps, l'Hamiltonian de rotation-vibration avec toutes les approximations est présenté. Dans un second temps, la rotation interne liée à la présence d'un groupe méthyle et les programmes utilisés pour traiter les spectres expérimentaux sont détaillés.

2.1 Hamiltonien général

Pour quantifier les niveaux d'énergie quantiques d'une molécule, l'équation de Schrödinger indépendante du temps est le point de départ :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

— Ψ est la fonction d'onde totale de la molécule

- E est l'énergie totale de la molécule
- H est l'opérateur Hamiltonien pour un système composé de N noyaux et n électrons

Pour une molécule isolée, en absence de champ électrique ou magnétique extérieur, l'hamiltonien indépendant du temps s'écrit dans un système de N noyaux et n électrons :

$$H = T + V = T_e + T_n + V_{en} + V_{nn} + V_{ee} \quad (2.2)$$

avec T somme des opérateurs de l'énergie cinétique de tous les noyaux et électrons et V l'énergie potentielle totale

1. Énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \sum_i \Delta_{\vec{r}_i} \quad (2.3)$$

2. Énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{8M_i\pi^2} \sum_I \Delta_{\vec{R}_I} \quad (2.4)$$

3. Énergie électrostatique électron–noyau :

$$V_{eN} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.5)$$

4. Énergie électrostatique noyau–noyau :

$$V_{NN} = \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.6)$$

5. Énergie électrostatique électron–électron :

$$V_{ee} = \sum_{i>j} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

Dans ces équations :

- Les vecteurs \vec{R} et \vec{r} sont les vecteurs position des noyaux et des électrons, respectivement
- M et m sont les masses du proton et de l'électron, respectivement
- Z représente le nombre de protons
- q est la charge d'un électron

L'énergie potentielle dépend uniquement des distances relatives des particules quel que soit le choix du repère de référence, ce qui n'est pas le cas pour l'énergie cinétique. La résolution de cette équation est presque impossible, surtout dans le cas des molécules lourdes, d'où le besoin de faire des approximations afin de simplifier le calcul. Born et Oppenheimer en ont proposé une en 1927.

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Le couplage entre le mouvement des noyaux et la distribution électronique est exprimé par le terme V_{ne} qui est non nul. Donc l'Hamiltonien électronique $\hat{H}_{electronique}$ dépend des coordonnées nucléaires. C'est pourquoi l'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_N ne commute pas avec $\hat{H}_{electronique}$.

Cependant, les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, le mouvement des noyaux s'effectue dans un potentiel moyen créé par les électrons.

Cette approximation a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927. Elle consiste à prendre en compte cette énorme différence de masse qui existe entre les électrons et les noyaux et permet d'exprimer la fonction d'onde totale Ψ de la molécule sous forme d'un produit de deux fonctions, une électronique et une nucléaire :

$$\Psi = \Psi^e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi^n(\vec{R}) \quad (2.8)$$

Or, $\Psi^n(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\Psi^e(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde électronique. Le vecteur \vec{r} de position de l'électron varie pour chaque valeur fixe du vecteur position \vec{R} du noyau. L'Hamiltonien et l'énergie totale de la molécule seront également séparés en deux parties :

$$\hat{H} = \hat{H}_{electronique} + \hat{H}_{nucléaire} \quad (2.9)$$

$$E = E_e + E_N \quad (2.10)$$

L'équation de Schrödinger 2.1 est subdivisée en deux parties électronique et nucléaire :

$$[T_e + V_{ee} + V_{eN}]\Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.11)$$

La partie électrique dépend paramétriquement des positions R des noyaux. Pour chaque position R on peut calculer une énergie électrique $E_e(R)$

$$[T_N + V_{NN} + E_e]\Psi_N(\vec{R}) = E_N \Psi_N(\vec{R}) \quad (2.12)$$

Dans la suite, nous nous intéressons à la résolution de la partie nucléaire de l'équation de Schrödinger. Concernant la partie rotation-vibration de l'Hamiltonien, les équations d'Eckart servent à séparer les parties translation, vibration et rotation de l'Hamiltonien simplifié exprimé par l'équation suivante :

$$[T_N + V_{NN}]\Psi_N(\vec{R}) = (E - E_e(R))\Psi_n(\vec{R}) \quad (2.13)$$

2.3 Hamiltonien de rotation-vibration d'une molécule polyatomique

Dans l'hypothèse de Born-Oppenheimer, le mouvement des noyaux dans un champ de force dérivant d'un potentiel V est défini au voisinage d'une position d'équilibre stable. La partie électronique de l'équation de Schrödinger est résolue en utilisant la théorie des orbitales moléculaires. Dans cette partie nous concentrons notre attention sur la partie nucléaire.

2.3.1 Conditions d'Eckart

Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour les mouvements des noyaux : une translation et une rotation globale de la molécule associées à des mouvements de déformation (vibration) de faible amplitude autour de la position d'équilibre. Une manière de simplifier ce problème est d'établir l'Hamiltonien du système moléculaire dans un système d'axes lié à la molécule où les termes de couplage

entre la translation, la vibration et la rotation des noyaux sont les plus faibles possibles, même nuls. On considère deux référentiels : le référentiel moléculaire $oxyz$, qui tourne autour du référentiel fixe du laboratoire $OXYZ$. Les coordonnées du i^{eme} noyau dans le système d'axes lié à la molécule sont représentées par des lettres minuscules. Soit \vec{r}_i vecteur position dans le référentiel mobile $oxyz$:

$$\vec{r}_i = \{x_i, y_i, z_i\} \quad (2.14)$$

Le centre de gravité de la molécule est lié à l'origine du référentiel moléculaire donc $r_{c.d.m} = \{0, 0, 0\}$.

Les coordonnées de ce i^{eme} noyau dans le référentiel de laboratoire sont représentées par des lettres majuscules :

$$\vec{R}_i = \{X_i, Y_i, Z_i\} \quad (2.15)$$

Donc, le vecteur position du centre de masse de la molécule dans le système d'axes $OXYZ$ est $\vec{R}_{c.d.m} = \{X_{c.d.m}, Y_{c.d.m}, Z_{c.d.m}\}$.

Pour le passage d'un système d'axes à un autre, on obtient :

$$\vec{R}_i = \vec{R}_{c.d.m} + \vec{r}_i \quad (2.16)$$

Le système d'axes moléculaire tourne autour de son c.d.m avec une vitesse angulaire $\vec{\omega}$, qui à son tour se déplace à une vitesse $d\vec{R}_{c.d.m}/dt$ par rapport au repère du laboratoire.

La dérivée de l'équation 2.15 par rapport au temps donne la vitesse du i^{eme} noyau dans le référentiel du laboratoire :

$$\vec{V}_i = \dot{\vec{R}}_i = \dot{\vec{R}}_{c.d.m} + \dot{\vec{r}}_i + (\vec{\omega} \times \vec{r}_i) \quad (2.17)$$

L'énergie cinétique totale T de tous les noyaux de masse M_i mesurée dans le système d'axe du laboratoire, mais exprimée dans le référentiel moléculaire est :

$$\begin{aligned} \vec{T} = \frac{1}{2} [& \dot{\vec{R}}_{c.d.m}^2 \sum M_i + \sum M_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)^2 + \sum M_i \dot{\vec{v}}_i^2 \\ & + 2\dot{\vec{R}}_{c.d.m} \cdot (\vec{\omega} \times \sum M_i \vec{r}_i) + 2\dot{\vec{R}}_{c.d.m} \cdot \sum M_i \dot{\vec{v}}_i + 2 \sum M_i \dot{\vec{v}}_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)] \quad (2.18) \end{aligned}$$

avec $\dot{r}_i = v_i$

Pour une molécule à N atomes, son mouvement est décrit par $3N$ coordonnées, dont 3 représentent les coordonnées du centre de masse et décrivent les mouvements de translations, 3 coordonnées pour les mouvements de rotation (les 3 angles d'Euler), et $3N - 6$ coordonnées associées à \vec{r}_i . Il ya donc plus de variables internes que de degrés de liberté. Des contraintes sont nécessaires.

1. Première condition d'Eckart : elle permet de se libérer de la translation d'ensemble :

$$\sum M_i \vec{v}_i = 0 \quad (2.19)$$

La quantité de mouvement totale des noyaux dans le système de centre de masse est toujours nulle.

2. Deuxième condition d'Eckart : Pour cette condition on impose que le moment cinétique à l'équilibre soit nul. Donc, la deuxième condition d'Eckart permet, par le choix d'un système d'axes, de minimiser le couplage vibration-rotation :

$$\sum M_i (\vec{r}_i \times \vec{r}_i^0) = \vec{0} \Rightarrow \sum M_i (\vec{r}_i \times \vec{v}_i) = \sum M_i (\Delta \vec{r}_i \times \vec{v}_i) \quad (2.20)$$

avec $\Delta r_i = r_i - r_i^0$

et $\sum M_i \vec{v}_i \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_i) = \vec{\omega} \cdot \sum M_i (\vec{v}_i \times \vec{r}_i) = \omega \sum M_i (\Delta \vec{r}_i \times \vec{v}_i)$

En prenant en considération ces deux conditions, l'équation de l'énergie cinétique devient :

$$T = \frac{1}{2} M \dot{R}_{c.d.m}^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i v_i^2 + \vec{\omega} \cdot \sum M_i (\Delta \vec{r}_i \times \vec{v}_i) \quad (2.21)$$

Le premier terme représente l'énergie de translation de la molécule, dont son centre de masse se déplace avec une vitesse $V_{c.d.m} = \dot{R}_{c.d.m}$, le second terme décrit l'énergie rotationnelle de la molécule, et le troisième terme l'énergie vibrationnelle. Le dernier terme décrit les interactions de vibration-rotation. Alors :

$$T_{nucleaire} = T_{translation} + T_{rotation} + T_{vibration} + T_{vibration-rotation} \quad (2.22)$$

coordonnées q_i :

$$V = V(q_i = 0) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{eq} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} q_i q_j + \dots \quad (2.25)$$

Si nous choisissons le point zéro de l'échelle d'énergie à la valeur d'équilibre minimale, le premier terme de l'équation 2.25 est ignoré. La dérivée première de l'énergie potentielle, qui représente la pente de la courbe de potentiel, est nulle pour un minimum à $q_i = 0$. Les dérivées d'ordre supérieur à 2 peuvent être négligées dans un premier temps (approximation harmonique). Donc, nous traitons uniquement le troisième terme de l'équation précédente, mais cette fois-ci, nous allons travailler directement avec les coordonnées normales de vibration Q_k . Ces dernières servent à séparer l'équation de Schrödinger dans l'approximation de l'oscillateur harmonique en $(3N - 6)$ modes de vibration indépendants.

La fonction du potentiel peut alors se ré-écrire comme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} f_k Q_k^2 \quad (2.26)$$

et l'énergie cinétique :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \quad (2.27)$$

k représente les $(3N - 6)$ modes normaux de vibration de la molécule et f_k sont les constantes de force quadratiques du potentiel.

Les coordonnées normales sont exprimées en fonction des coordonnées cartésiennes $r_i = (x_i, y_i, z_i)$:

$$Q_k = \sum_{i,k} l_{ik}^r M_i^{1/2} \Delta r_i \quad (2.28)$$

Les coefficients l_{ik}^r qui apparaissent constituent une matrice l qui devient orthogonale si les coefficients respectent les règles suivantes :

$$\sum_k l_{ik}^r l_{i'k'}^r = \delta_{rr'} \delta_{ii'} \quad (2.29)$$

$$\sum_{ir} l_{ik}^r l_{i'k'}^{r'} = \delta_{kk'} \quad (2.30)$$

Donc, en se basant sur les équations 2.25 et 2.26, l'Hamiltonien de vibration à l'ordre zéro s'écrit, après quantification :

$$\hat{H}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} f_k Q_k^2 \quad (2.31)$$

Oscillateur harmonique

L'avantage de l'utilisation des coordonnées normales est que l'énergie cinétique et le potentiel n'ont pas de termes croisés. Le système englobe $(3N - 6)$ oscillateurs harmoniques indépendants. Cette approximation reste valable dans les cas des vibrations de faible amplitude. Pour cela, il est possible de séparer l'équation de Schrödinger $H\Psi_v = E\Psi_v$ en produit de $3N - 6$ fonctions d'onde ce qui donne :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \Psi_{v_k}(Q_k)}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} f_k Q_k^2 \Psi_{v_k}(Q_k) = E_k \Psi_{v_k}(Q_k) \quad k = 1, \dots, 3N - 6 \quad (2.32)$$

avec f_k les constantes de force. L'énergie totale de vibration s'écrit :

$$E_v = \sum E_k = \sum_k \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right) \quad (2.33)$$

E_k sont les valeurs propres d'énergie des oscillateurs harmoniques indépendants. Elles s'expriment en fonction du nombre quantique v_k associé au mode de vibration Q_k . v_k est un entier positif et ω_k est la fréquence du mode normal considéré.

Anharmonicité

Il est évident que l'oscillateur harmonique est un modèle simple. En effet, on ne peut pas allonger la molécule à l'infini (il y a une dissociation), ni imbriquer les noyaux l'un dans l'autre (répulsion).

L'approximation de l'oscillateur harmonique est valable dans le cas des vibrations de très faible amplitude. Le potentiel réel dans lequel les noyaux vibrent à large amplitude comporte les termes d'ordre supérieur de la série de Taylor (cubiques et quartiques essentiellement). Si nous prenons ces termes en considération dans

l'équation 2.25, les modes de vibration se couplent entre eux. Cette interaction anharmonique est traitée comme une perturbation. Dans ce cas l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (2.34)$$

$\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{V}$ est l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique et $\hat{H}' = \hat{V}'$ est le potentiel de perturbation.

Dans le cas d'un potentiel anharmonique, l'énergie de vibration totale n'est plus la simple somme des énergies individuelles des modes normaux de vibration. Les coefficients de couplage x_{lk} apparaissent et l'énergie de $(3N - 6)$ oscillateurs anharmoniques non dégénérés peut alors s'écrire comme :

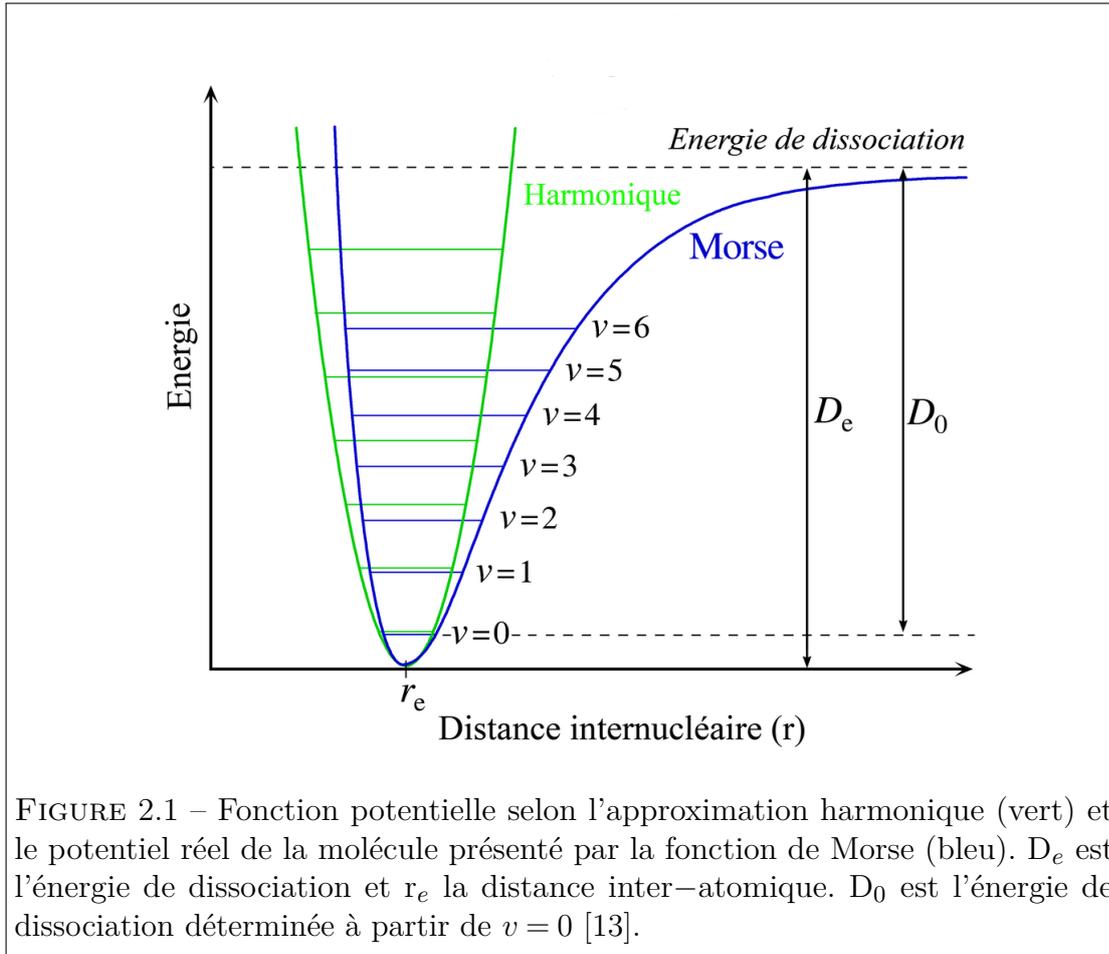
$$E_v = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2}\right) + \sum_{k=1}^l \sum_{l=1}^{3N-6} x_{kl} \left(v_k + \frac{1}{2}\right) \left(v_l + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (2.35)$$

Dans le cas simple d'une molécule diatomique, le potentiel anharmonique peut être représenté par la fonction de Morse. Les niveaux de vibration qui étaient équidistants dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, ne le sont plus. A cause des termes de couplage anharmonique, l'espacement entre les niveaux décroît jusqu'à l'énergie de dissociation D_e . Au delà de cette valeur, les niveaux de vibration forment un continuum (figure 2.1).

2.3.3 Approximation du rotateur rigide

La spectroscopie micro-onde permet d'observer les transitions entre les niveaux de rotation. La molécule étant considérée comme rotateur rigide (en première approximation) dans cette partie, on prend en considération le deuxième terme de l'équation 2.21 qui traite la rotation pure de la molécule. Le rotateur rigide est un modèle mécanique utilisé pour expliquer les systèmes en rotation en bloc. Les liaisons entre les atomes sont considérées fixes et la molécule ne se déforme pas au cours de la rotation :

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \sum M_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i^{eq})^2 \quad (2.36)$$



En tant que corps solide, la molécule dans sa configuration d'équilibre possède un tenseur d'inertie :

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{zy} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

et dont les éléments sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum M_i (y_i^2 + z_i^2) & I_{xy} &= I_{yx} = - \sum M_i x_i y_i \\ I_{yy} &= \sum M_i (x_i^2 + z_i^2) & I_{xz} &= I_{zx} = - \sum M_i x_i z_i \\ I_{zz} &= \sum M_i (x_i^2 + y_i^2) & I_{yz} &= I_{zy} = - \sum M_i y_i z_i \end{aligned}$$

On obtient les axes principaux en diagonalisant le tenseur I :

$$\hat{T}_{rot} = \frac{1}{2}(I_x\omega_x^2 + I_y\omega_y^2 + I_z\omega_z^2) \quad (2.38)$$

Où I_x, I_y, I_z sont les moments d'inertie principaux. Il est possible de remplacer la vitesse angulaire ω par le moment angulaire J :

$$J_n = \frac{\partial \hat{T}_{rot}}{\partial \omega_n} \quad n = x, y, z \quad (2.39)$$

$$\vec{J} = \{I_x\omega_x, I_y\omega_y, I_z\omega_z\} \quad (2.40)$$

Les constantes de rotation de la molécule sont liées aux composantes du moment d'inertie. Elles s'expriment (en joules) selon la relation suivante :

$$B_n = \frac{\hbar^2}{2I_n} \quad (2.41)$$

Dans le domaine micro-onde, B_n sont exprimés en MHz . Pour cela il faut les multiplier par le facteur $(10^{-6}/h)$ où h est la constante de Planck. L'expression de l'Hamiltonien de rotation s'écrit alors sous la forme suivante :

$$T_{rot} = B_x J_x^2 + B_y J_y^2 + B_z J_z^2 \quad (2.42)$$

Notons que J désigne le nombre quantique associé à l'opérateur moment angulaire de rotation, K désigne le nombre quantique associé à sa projection sur l'axe de symétrie de la molécule avec $-J \leq K \leq J$ par pas d'une unité et M désigne sa projection sur l'axe Z du laboratoire, avec $-J \leq M \leq J$ par pas d'une unité.

L'Hamiltonien n'est plus diagonal vu que les fonctions J_x et J_y font apparaître des termes non diagonaux dans la matrice Hamiltonienne. Pour simplifier, J_x et J_y sont remplacés par J_+ et J_- , tels que :

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (2.43)$$

Et donc J^2 s'exprime sous la forme suivante :

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = J_z^2 + \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) \quad (2.44)$$

L'action des différents opérateurs sur les fonctions $|J, K, M\rangle$ donne les résultats suivants :

$$J^2 |J, K, M\rangle = J(J+1) |J, K, M\rangle \quad (2.45)$$

$$J_z |J, K, M\rangle = K |J, K, M\rangle \quad (2.46)$$

$$J_z |J, K, M\rangle = M |J, K, M\rangle \quad (2.47)$$

$$J_{\mp} |J, K, M\rangle = \sqrt{J(J+1) + K(K \pm 1)} |J, K \pm 1, M\rangle \quad (2.48)$$

En général, les axes principaux sont noté a, b, c . Les axes xyz forment un trièdre dextrogyre (indice r) ou lévogyre (indice l). Les indices r et l indiquent le sens de la construction des axes du trièdre. Il existe 6 représentations distinctes pour associer les axes abc avec le système d'axes xyz de la molécule :

	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

TABLEAU 2.1 – Représentations possibles selon le choix des axes

Types de rotateur

Dans le système d'axes principaux, l'Hamiltonien du rotateur rigide s'exprime en fonction des constantes de rotation A , B et C :

$$T_{rot} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 \quad (2.49)$$

Les trois moments d'inertie principaux sont utilisés pour classifier les molécules. La notation adoptée consiste à remplacer les constantes B_n introduites dans l'équation 2.41 par les constantes de rotation A , B et C de sorte que $A \geq B \geq C$. Ces constantes

font référence aux trois axes principaux d'inertie a , b et c . Ce choix en partie est lié à l'asymétrie de la molécule. Après l'analyse de leurs éléments de symétrie, les molécules sont classées suivant 4 catégories :

1. Molécules linéaires : dans le cas d'une molécule polyatomique linéaire, les relations donnant les énergies des niveaux de rotation sont identiques à celles du cas des molécules diatomiques. La molécule possède un seul moment d'inertie $I_B = I_C$ et $I_A = 0$.
2. Toupie sphérique : les trois constantes de rotation sont égales et on a $I_A = I_B = I_C$.
3. Toupie symétrique : Dans ce cas, deux composantes du moment d'inertie sont égales. La molécule possède un axe de symétrie qui coïncide avec un axe principal. Deux sous-classes appartiennent à cette catégorie :
 - toupie symétrique allongée (ou prolata) : $I_A < I_B = I_C$. Ce cas correspond à la rotation d'un ellipsoïde allongé suivant l'axe de symétrie. L'Hamiltonian d'une toupie symétrique prolata s'écrit :

$$\hat{H}_{rot} = (A - B)\hat{J}_{z=a}^2 + B\hat{J}^2 \quad (2.50)$$

Les énergies (valeurs propres) s'écrivent :

$$E_{Jk_a} = (A - B)K_a^2 + BJ(J + 1) \quad (2.51)$$

- toupie symétrique aplatie (ou oblate) : $I_A = I_B < I_C$, cas d'un ellipsoïde d'inertie aplati. L'Hamiltonian d'une toupie symétrique s'écrit :

$$\hat{H}_{rot} = (C - B)\hat{J}_{z=c}^2 + B\hat{J}^2 \quad (2.52)$$

Les énergies (valeurs propres) s'écrivent :

$$E_{Jk_c} = (C - B)K_c^2 + BJ(J + 1) \quad (2.53)$$

Les niveaux d'énergie d'une toupie symétrique sont dégénérés en $\pm K_a$ ou $\pm K_c$.

4. Toupie asymétrique : la molécule est non linéaire et possède trois moments

d'inertie différents : $I_A \neq I_B \neq I_C$. Le paramètre de Ray sans dimension κ évalue le degré d'asymétrie :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.54)$$

La valeur -1 correspond au rotateur symétrique allongé et $+1$ au rotateur symétrique aplati. Pour les molécules asymétriques $-1 < \kappa < +1$.

Toupie asymétrique

Dans ce manuscrit, les molécules étudiées sont des toupies asymétriques. Dans ce cas, l'Hamiltonien est difficile et complexe et ne peut plus être exprimé avec des équations simples, comme dans le cas des molécules linéaires ou symétriques. Les opérateurs T_{rot} et J_z ne commutent pas, et seulement J et M sont de "bons" nombres quantiques. Les fonctions d'onde caractérisant un niveau sont une combinaison linéaire des fonctions d'onde de toupie symétrique $|J, K, M\rangle$:

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n(J, K, M) \quad (2.55)$$

Pour une toupie asymétrique, K n'est pas un bon nombre quantique. Pour cela, on introduit les deux nombres quantiques K_a et K_c . Les pseudo-nombres quantiques K_a et K_c correspondent respectivement aux projections du moment angulaire total J sur l'axe a dans la limite prolata et c dans la limite oblate. Dans la représentation I^r ($x = b, y = c, z = a$) et dans la limite d'une toupie asymétrique prolata, l'opérateur Hamiltonien moléculaire s'exprime en fonction des opérateur J^2 , J_z et J_{\pm} dans la base $|J, K_a\rangle$:

$$H = \frac{1}{2}(B + C)J^2 + [A - \frac{1}{2}(B + C)]J_z^2 + \frac{1}{4}(B - C)(J_+^2 + J_-^2) \quad (2.56)$$

Dans la représentation III^r ($x = a, y = b, z = c$) et dans la limite d'une toupie asymétrique oblate, l'opérateur Hamiltonien moléculaire s'exprime en fonction des opérateur J^2 , J_z et J_{\pm} dans la base $|J, K_c\rangle$:

$$H = \frac{1}{2}(A + B)J^2 + [C - \frac{1}{2}(A + B)]J_z^2 + \frac{1}{4}(A - B)(J_+^2 + J_-^2) \quad (2.57)$$

Le tableau 2.2 présente l'expression de l'énergie des premiers niveaux de rotation en fonction des constantes rotationnelles A, B et C et pour $J \leq 2$. Chaque niveau d'énergie est labellisé sous la forme $J_{|K_a||K_c|}$.

$J_{K_a K_c}$	$E(J_{K_a K_c})$
0 ₀₀	0
1 ₀₁	$B + C$
1 ₁₀	$A + B$
1 ₁₁	$A + C$
2 ₀₂	$2\{A + B + C - [(B - C)^2 + (A - C)(A - B)]^{\frac{1}{2}}\}$
2 ₂₀	$2\{A + B + C + [(B - C)^2 + (A - C)(A - B)]^{\frac{1}{2}}\}$
2 ₂₁	$4A + B + C$
2 ₁₁	$A + 4B + C$
2 ₁₂	$A + B + 4C$

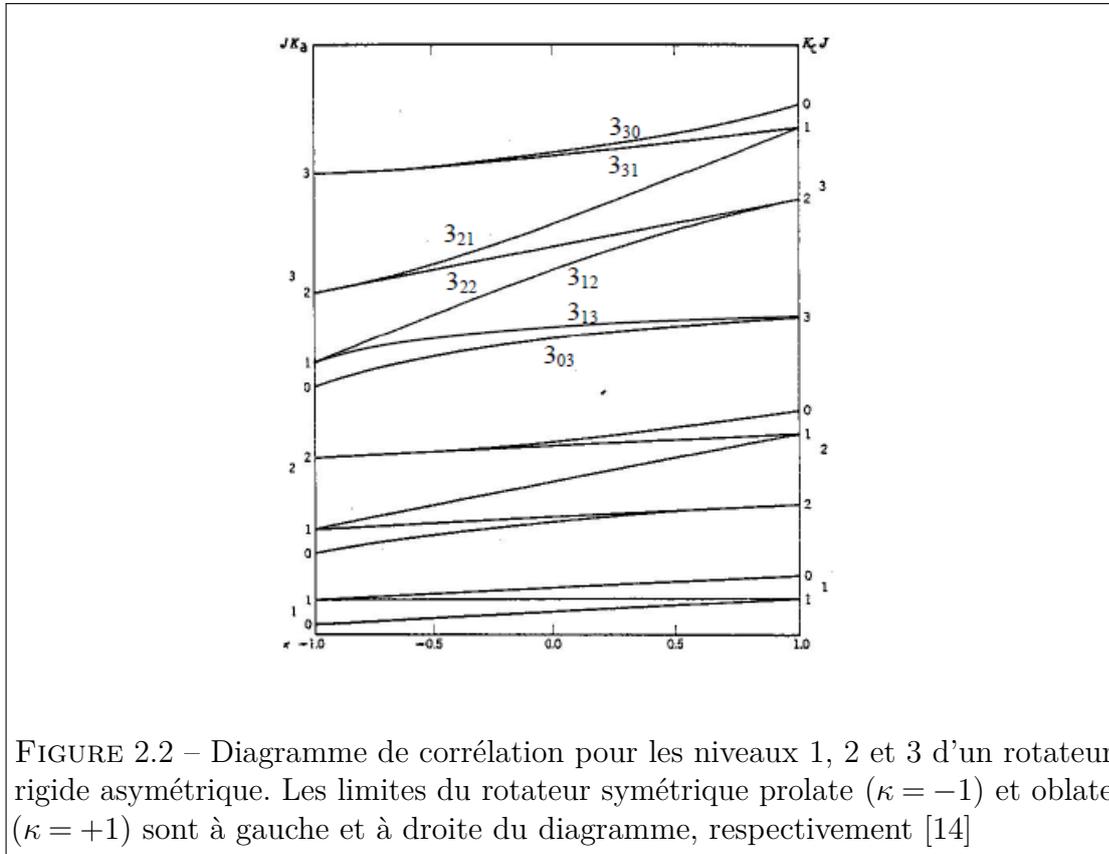
TABLEAU 2.2 – Premiers niveaux d'énergie de rotation d'une toupie asymétrique en fonction des constantes de rotation A, B et C.

K_a varie de 0 à J alors que K_c de J à 0. Les valeurs de J , K_a et K_c satisfont la relation $K_a + K_c = J, J + 1$. Dans un rotateur asymétrique, pour chaque valeur de J , il y a $(2J + 1)$ sous-niveaux de rotation distincts. Tandis que pour un rotateur symétrique les sous-niveaux se limitent à $(J + 1)$ pour chaque valeur de J . La figure 2.2 montre la corrélation des niveaux d'énergie d'une molécule de toupie asymétrique avec les cas limites : les toupies allongée à gauche et aplatie à droite.

2.3.4 Distorsion centrifuge

Dans le traitement initial du rotateur asymétrique, nous avons considéré la molécule comme rigide. Comme pour l'oscillateur harmonique, ce modèle présente des limites. En réalité, les liaisons supposés rigides, sont soumis à des forces de rappel qui causent une déformation de la configuration d'équilibre et une variation des angles et des liaisons. Cet effet, appelé distorsion, est plus important pour des molécules légères que pour des molécules lourdes. En prenant en compte cet effet, le modèle de l'Hamiltonien sera capable de produire une prédiction des fréquences

de transition pour des valeurs de J élevées d'une façon plus précise.



Bien que nous allons traiter cette influence, pour en tenir compte dans les positions des transitions rotationnelles, ses effets ne représentent qu'une petite fraction de l'énergie de rotation qui est principalement due au terme rotateur rigide. Par conséquent, dans la majorité des cas, elle peut être traitée comme une perturbation de l'Hamiltonien rotateur rigide. Le traitement de la distorsion centrifuge a été discuté par Watson [15], et il est exprimé selon l'équation suivante :

$$H = H_{rot} + H_d \quad (2.58)$$

où H_{rot} est l'Hamiltonien du rotateur rigide : $H_{rot} = AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2$.

L'Hamiltonien de la distorsion centrifuge représente des termes d'ordre 4, 6, 8, ... $H_d = H_4 + H_6 + H_8 + \dots$. Les termes impliquant une puissance impaire de toutes les composantes du moment angulaire ne contribueront pas à cette approximation.

Dans le cas d'une toupie asymétrique, il y a 21 constantes de distorsion d'ordre 4 (plusieurs sont égales). Dans le cas des molécules ayant une symétrie orthorhombique, 9 constantes parmi les 21 sont différentes. Donc, en utilisant les relations de commutation, les constantes se réduisent à 6. Dans ce cas, l'Hamiltonien de la distorsion d'ordre 4 traité comme une perturbation s'exprime sous la forme suivante :

$$H_d^4 = \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta} \tau'_{\alpha\beta} J_\alpha^2 J_\beta^2 \quad (2.59)$$

Avec $\tau'_{\alpha\beta}$ les constantes de distorsion. L'analyse spectrale nous permet d'obtenir 5 des 9 constantes d'ordre 4 et 7 des 10 constantes d'ordre 6 pour une molécule de type toupie asymétrique, d'où la nécessité de réduire l'Hamiltonien afin d'ajuster les valeurs expérimentales. En utilisant le principe des transformations unitaires, Watson a pu réduire le nombre de paramètres à utiliser en laissant les valeurs propres et vecteurs propres de cet Hamiltonien inchangés :

$$\tilde{H} = U^{-1} H U \quad (2.60)$$

U est l'opérateur unitaire, qui est écrit :

$$U = e^{iS} \quad (2.61)$$

$$S = s_{111}(J_x J_y J_z + J_z J_y J_x) \quad (2.62)$$

Watson définit deux réductions possibles pour les toupies asymétriques notées A et S en posant deux séries de contraintes. Pour préciser le type de la réduction, il faut évaluer le paramètre s_{111} qui doit être minimisé autant que possible. Pour la réduction de type A , les seuls éléments de matrices non nuls dans la base du rotateur symétrique satisfont à la règle $\Delta K = 0, \pm 2$. L'Hamiltonien de rotation selon la réduction A s'exprime alors comme :

$$\tilde{H}^A = H_r + H_d^4 + H_d^6 + \dots \quad (2.63)$$

avec

$$H_r = B_x^A J_x^2 + B_y^A J_y^2 + B_z^A J_z^2 \quad (2.64)$$

$$H_d^4 = -\Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - \frac{1}{2}(\delta_J J^2 + \delta_K J_z^2, J_+^2 + J_-^2) \quad (2.65)$$

$$H_d^6 = \Phi_J J^6 + \Phi_{JK} J^4 J_z^2 + \Phi_{KJ} J^2 J_z^4 + \Phi_K J_z^6 + \frac{1}{2}(\phi_J J^4 + \phi_{JK} J^2 J_z^2 + \phi_K J_z^4 J_+^2 + J_-^2) \quad (2.66)$$

La réduction S s'obtient en supprimant tous les termes impliquant l'opérateur J_z dans les éléments non diagonaux de la matrice du rotateur asymétrique dans la base du rotateur symétrique $|J, K, M\rangle$. L'Hamiltonien transformé s'écrit (jusqu'à l'ordre six) donc dans ce cas :

$$\tilde{H}^S = H_r + H_d^4 + H_d^6 + \dots \quad (2.67)$$

$$H_r = B_x^S J_x^2 + B_y^S J_y^2 + B_z^S J_z^2 \quad (2.68)$$

$$H_d^4 = -D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_z^2 - D_K J_z^4 + d_1 J^2 (J_+^2 - J_-^2) + d_2 (J_+^4 + J_-^4) \quad (2.69)$$

$$H_d^6 = H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + h_1 J^4 (J_+^2 + J_-^2) + h_2 J^2 (J_+^4 + J_-^4) + h_3 (J_+^6 + J_-^6) \quad (2.70)$$

Pour que l'on puisse comparer entre les différents cas possibles, un des critères important mais non suffisant, est le paramètre s_{111} de l'opérateur de réduction. Un autre critère, aussi important qui peut aider à préciser le modèle convenable est le résultat de l'ajustement des données expérimentales : pour avoir un ajustement acceptable, il faut que la valeur de la déviation pondérée soit inférieure à 1 et que les paramètres choisis soient bien déterminés ; C'est-à-dire que le rapport de (la valeur du paramètre / l'incertitude précisée pour chacun) soit supérieur ou égal à 10 [16].

En général, la réduction A (asymétrique) est souvent utilisée pour les toupies asymétriques. En général, La réduction S est appropriée dans le cas des toupies quasiment symétriques : les toupies asymétriques ayant un paramètre de Ray k proche de -1 ou bien de 1 .

2.3.5 Règles de sélection

La structure du spectre rotationnel dépend de la structure de la molécule, en prenant en considération la distorsion centrifuge possible durant la rotation. Les transitions entre les niveaux rotationnels sont permises pour les molécules possédant un moment dipolaire permanent non nul. Pour chaque niveau J d'une toupie asymétrique il y a $(2J + 1)$ niveaux d'énergie différents, énumérés par la projection des pseudo-nombres quantiques K_a et K_c .

Le nombre d'onde d'une transition entre deux niveaux de rotation différents s'exprime :

$$\bar{\nu} = F(J', K'_a, K'_c) - F(J'', K''_a, K''_c) \quad (2.71)$$

à condition que cette transition vérifie les règles de sélection et que $\bar{\nu} > 0$. Pour une toupie asymétrique ces règles sont plus compliquées que pour une toupie symétrique où une seule condition s'applique ($\Delta k = 0$), à cause de la dépendance de l'orientation du moment dipolaire et de la parité des états concernés. Dans le spectre rotationnel, les transitions permises valident la condition :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.72)$$

De cette condition, trois possibilités forment les branches suivantes :

- la branche P pour $\Delta J = -1$
- la branche Q pour $\Delta J = 0$
- la branche R pour $\Delta J = +1$

Les transitions sont classées en différentes branches selon la variation du nombre quantique J , mais aussi selon les composantes du moment dipolaire. Par convention les transitions faisant intervenir la composante du moment dipolaire :

- sur l'axe a : transition de type a
- sur l'axe b : transition de type b
- sur l'axe c : transition de type c

Les règles de sélection associées aux pseudo nombres quantiques K_a et K_c pour le cas d'une toupie asymétrique sont présentées dans le tableau suivant :

règles de sélection	type de transition
ΔK_a pair et ΔK_c impair	a avec $\mu_a \neq 0$
ΔK_a impair et ΔK_c impair	b avec $\mu_b \neq 0$
ΔK_a impair et ΔK_c pair	c avec $\mu_c \neq 0$

TABLEAU 2.3 – Règles de sélection associées aux pseudo-nombres quantiques K_a et K_c (Bunker et Jensen 1984)

2.3.6 Corrections vibrationnelles aux constantes de rotation

Les mouvements de la vibration, négligés dans l'approximation de rotateur rigide, affectent le moment d'inertie. Les constantes spectroscopiques déduites par l'analyse du spectre rotationnel sont alors des valeurs effectives. La dépendance des constantes rotationnelles effectives avec les nombres quantiques de vibration est exprimée sous la forme suivante :

$$A_{v_i} = A_e - \sum_i \alpha_{v_i}^A (v_i + \frac{1}{2}) + \dots \quad (2.73)$$

$$B_{v_i} = B_e - \sum_i \alpha_{v_i}^B (v_i + \frac{1}{2}) + \dots \quad (2.74)$$

$$C_{v_i} = C_e - \sum_i \alpha_{v_i}^C (v_i + \frac{1}{2}) + \dots \quad (2.75)$$

A_e , B_e et C_e sont les constantes à l'équilibre de la molécule. A_{v_i} , B_{v_i} , C_{v_i} sont les constantes de rotation d'un mode de vibration défini par les nombres quantiques v_i : $(v_1, v_2, \dots, v_i, \dots)$. Les constantes de vibration-rotation $\alpha_{v_i}^x$, avec $x = A, B, C$, dépendent des constantes de potentiel (harmonique et anharmonique). Pour exprimer tous les effets de vibration sur le spectre rotationnel, et pour obtenir une expression explicite des constantes d'interaction telles que les constantes moléculaires fondamentales, un Hamiltonien général de rotation-vibration est nécessaire.

2.4 Mouvement de grande amplitude : Rotation du groupe méthyle

2.4.1 Introduction

L'approximation du rotateur semi rigide prend en compte les faibles variations relatives dans la structure de la molécule (longueurs des liaisons, amplitudes des angles). Ce modèle simple est valable pour les molécules possédant une structure d'équilibre unique. L'Hamiltonien développé converge facilement autour de cette position.

Or, il existe des molécules qualifiées de "non-rigides" dont certains atomes effectuent des mouvements de grande amplitude par rapport aux distances inter-atomiques. De telles molécules ne relèvent pas de l'approximation harmonique et possèdent des niveaux d'énergie plus difficiles à calculer que ceux des espèces rigides. Plusieurs exemples représentant des manifestations de cette non-rigidité sont : l'inversion de l'atome d'azote dans l'ammoniac (NH_3) appelée aussi mouvement de parapluie, le ring puckering dans les composés cycliques et la rotation interne d'un ou plusieurs groupe(s) méthyle(s) (CH_3) relative au reste de la molécule (comme le cas du méthyleglyoxal étudié dans ce manuscrit).

Dans le cas des molécules non-rigides, le concept de positions des noyaux à l'équilibre est remplacée par la notion de configuration de référence qui varie avec la coordonnée de grande amplitude. Tous les déplacements vibrationnels sont ensuite mesurés relativement à cette configuration. De plus, la séparation de l'Hamiltonien de rotation-vibration sera plus complexe.

Dans ce qui suit, je détaille le cas des molécules asymétriques présentant un rotateur interne de symétrie C_{3v} . Le tableau 2.4 présente la table de caractère de ce groupe de symétrie. Le rotateur interne typique de cette symétrie est le groupe méthyle CH_3 .

Les opérations définies sont : E, l'opérateur d'identité, 2C_3 , la rotation d'un angle de $\pm 2\pi/3$ autour de l'axe de symétrie et σ_v , la réflexion dans un plan vertical de symétrie.

	E	2C ₃	3σ _v
A ₁	1	1	1
A ₂	1	1	-1
E	2	-1	0

TABLEAU 2.4 – Table de caractère du groupe C_{3v}

2.4.2 Fonction potentielle de la rotation interne

La rotation interne d'une partie de la molécule par rapport au reste de cette même molécule se fait via un angle α nommé l'angle de rotation interne ou angle de torsion (figure 2.3). La fonction potentielle $V(\alpha)$, qui présente cette rotation en fonction de l'angle de torsion α , est périodique. Elle varie sur un intervalle $[0, 2\pi]$ et se répète N fois. N représente le nombre de configurations équivalentes que peut prendre une molécule selon son groupe de symétrie. Dans ce cas, la configuration de référence n'est pas la configuration à l'équilibre pour toutes les valeurs de α . La fonction potentielle $V(\alpha)$ représentée en série de Fourier, varie avec une période de $2\pi/N$:

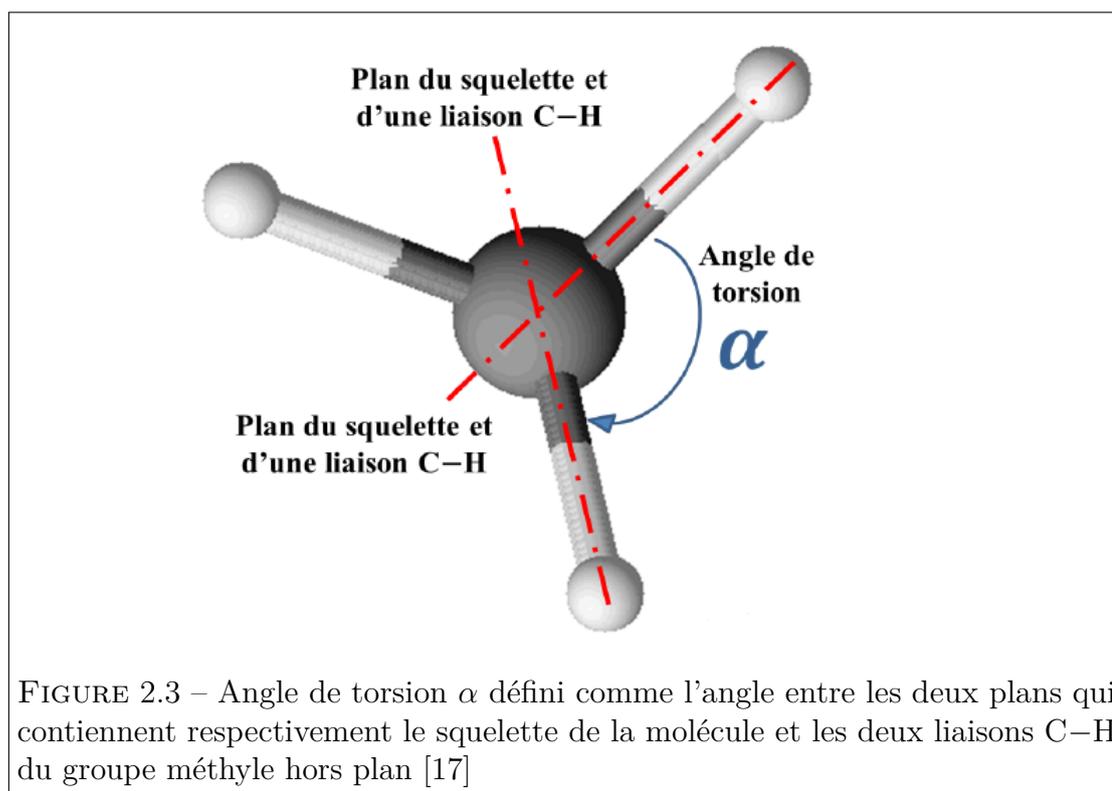
$$V_\alpha = \sum_k a_k \cos kN\alpha \quad (2.76)$$

$$= \frac{V_N}{2}(1 - \cos N\alpha) + \frac{V_{2N}}{2}(1 - \cos 2N\alpha) + \dots \quad (2.77)$$

Si on prend le cas du méthyleglyoxal, plus particulièrement pour un rotateur C_{3v} comme CH₃, lorsque le groupe méthyle tourne, il passe par trois configurations équivalentes. α varie de 0 à 2π . Donc la rotation interne est entravée par une barrière de potentiel à 3 minimas et 3 maximas équivalents (figure 2.4). Cette fonction s'écrit :

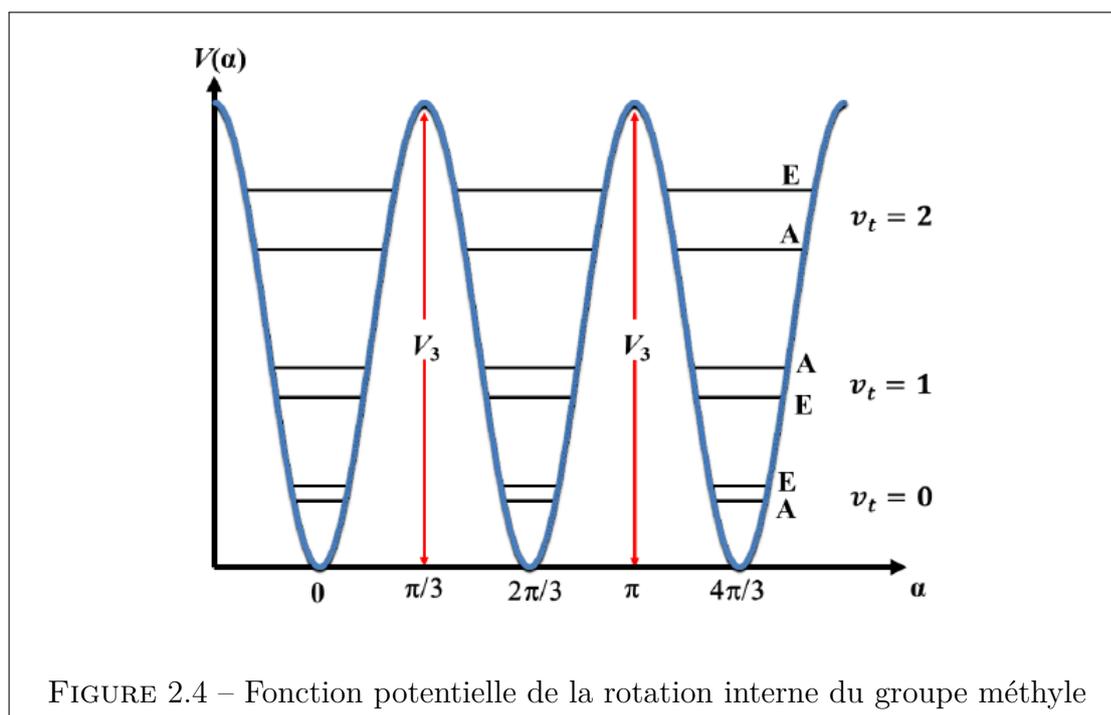
$$V_\alpha = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\alpha) + \dots \quad (2.78)$$

Les paramètres V_3 et V_6 indiquent la hauteur et la largeur du potentiel, respectivement. Habituellement, le premier terme est retenu uniquement. Plusieurs études montrent que le paramètre V_6 est très petit par rapport à V_3 (moins que 3%) [12].



Les mouvements de grande amplitude donnent lieu à plusieurs configurations d'équilibre ou minima dans la surface d'énergie potentielle. Si la molécule passe d'un minimum à un autre par effet tunnel quantique dans un temps suffisamment court pour être observé expérimentalement, le dédoublement des niveaux d'énergie (A et E) qui en résulte produit un dédoublement des raies observables dans le spectre. Cet effet est due à l'interaction entre les rotations interne et globale de la molécule. L'écart du dédoublement dépend de la hauteur de la barrière de potentiel. L'analyse de cette structure fine à haute résolution et les mesures précises de la spectroscopie hyperfréquence conduit à l'évaluation de la barrière potentielle. Dans le cas de la rotation d'un groupe méthyle par rapport au reste de la molécule, la littérature rapporte des valeurs très différentes pour la barrière V_3 , comme par exemple :

- la méthacroléine C_4H_6O : 479 cm^{-1} (trans) et 484 cm^{-1} (cis) [18]
- le trifluoropropène : 653 cm^{-1} [19]
- l'acide acétique CH_3CO_2H : 170 cm^{-1} [20]
- l'acétamide CH_3CONH_2 : 24 cm^{-1} [21]



L'effet de la hauteur de la barrière sur les écarts entre les niveaux d'énergie est présenté dans la figure 2.5.

2.4.3 Niveaux d'énergie de torsion

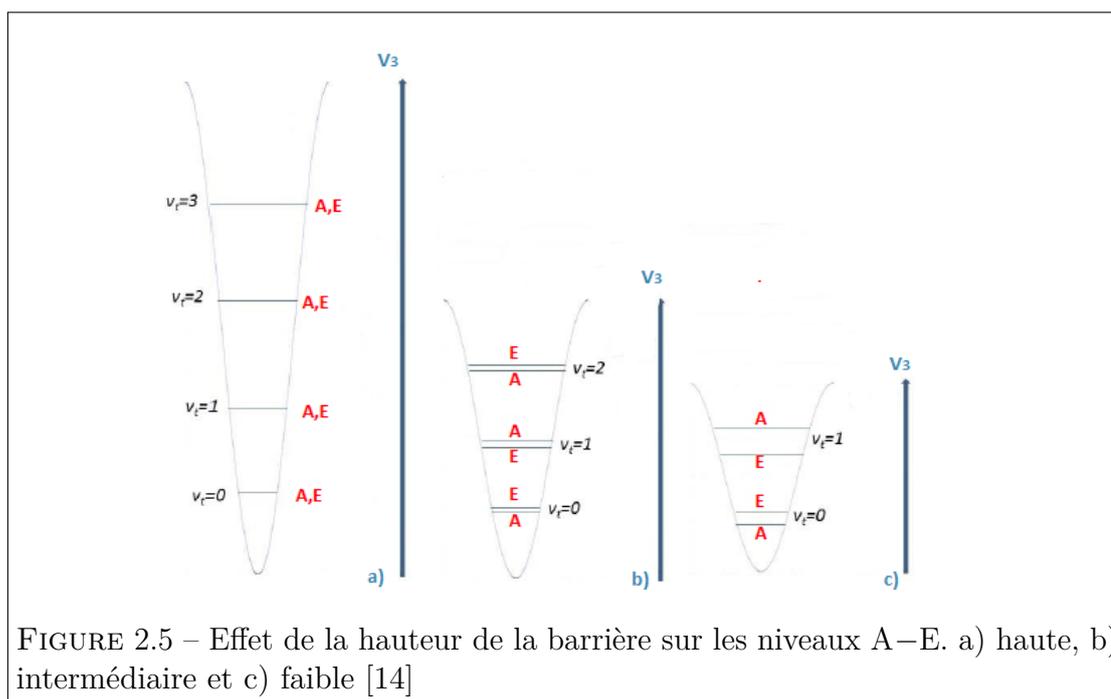
L'équation de Schrödinger de la rotation interne peut s'écrire [12] :

$$-F \frac{\partial^2 U(\alpha)}{\partial \alpha^2} + V(\alpha)U(\alpha) = EU(\alpha) \quad (2.79)$$

avec :

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

$$I_r = \frac{I_{CH_3} + I_{mol}}{I_{CH_3} I_{mol}} \quad (2.80)$$



avec I_{CH_3} le moment d'inertie du groupe méthyle et I_{mol} le moment d'inertie de la molécule.

Le problème de la rotation interne d'un groupe CH_3 peut être examiné en considérant deux cas limites :

1. La barrière de rotation interne V_3 tend vers zéro. Le phénomène de rotation interne se rapproche du cas du rotateur libre et c'est le nombre quantique de rotation libre m qui est utilisé pour décrire les énergies sous la forme suivante :

$$E(m) = Fm^2 \quad (2.81)$$

avec $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ et F la constante de rotation interne proportionnelle à l'inverse du moment d'inertie du groupe méthyle. Les états de rotateur libre, caractérisés par le nombre quantique m , sont doublement dégénérés sauf pour l'état $m = \text{zéro}$.

2. La barrière de potentiel est quasi infinie (V_3 tend vers l'infini). Chaque niveau peut être décrit par le modèle de l'oscillateur harmonique centré sur chacun des puits de potentiel. Le nombre quantique de l'oscillateur harmonique v sera utilisé pour caractériser les niveaux de torsion. Les énergies de torsion sont décrites à l'ordre zéro par l'équation de l'oscillateur harmonique et comme 2.33 :

$$E_v = \omega_t \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.82)$$

avec $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ et ω_t la fréquence des oscillations de torsion :

$$\omega_t = \frac{3}{2\pi} \left(\frac{V_3}{2I_r^2} \right)^{1/2} \quad (2.83)$$

Dans la limite d'une barrière infinie, chaque état de torsion v est triplement dégénéré vu que le mouvement interne est une oscillation de torsion dans l'un des trois puits potentiels équivalents.

Si la barrière de potentiel est finie, un effet tunnel a lieu. Dans ce cas, la probabilité de traverser d'un puit à un autre est non-nulle puisque les fonctions d'onde s'étendent à travers les régions classiquement interdites. L'effet tunnel lève la dégénérescence des niveaux de torsion en un niveau symétrique non dégénéré de type A et un niveau asymétrique doublement dégénéré de type E. Ces symétries A et E sont définies dans le groupe C_3 (tableau 2.5).

Les connexions entre la limite de l'oscillateur harmonique et la limite de rotateur libre sont représentées schématiquement sur la Figure 2.6. Il est évident que chaque niveau dégénéré de la limite de l'oscillateur harmonique est divisé en deux niveaux. Pour les états du rotateur libre, avec m un multiple de trois, la dégénérescence $\pm m$ est levée. Pour les autres valeurs de m , cette dégénérescence reste. Dans le cas des barrières finies (entre les deux extrêmes), une partie de la dégénérescence des deux cas limites est levée. La dégénérescence des sous-niveaux de torsion est indiquée par A et E.

les solutions de l'équation 2.79 sont les fonctions propres $U_{(\alpha)}$. Elles sont exprimées

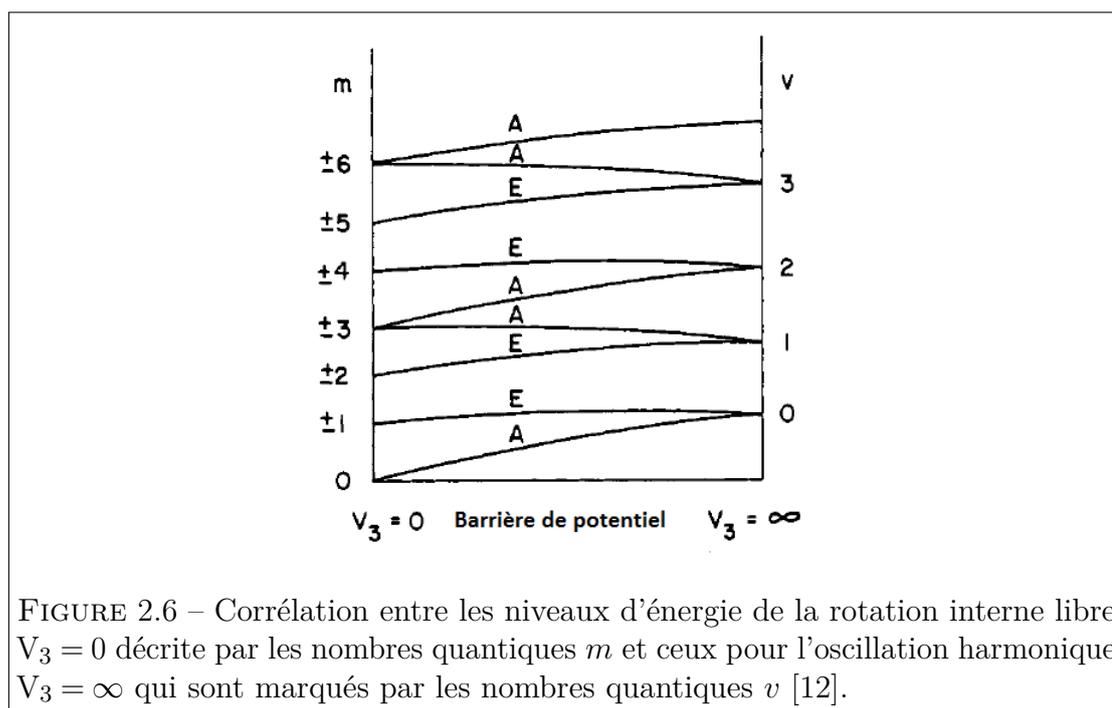


FIGURE 2.6 – Corrélation entre les niveaux d'énergie de la rotation interne libre $V_3 = 0$ décrite par les nombres quantiques m et ceux pour l'oscillation harmonique $V_3 = \infty$ qui sont marqués par les nombres quantiques v [12].

sous la forme suivante :

$$U_{v\sigma}(\alpha) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_k^{(v)} e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (2.84)$$

avec A_k les facteurs de normalisation. Pour les solutions périodiques d'une barrière triple, l'indice σ ($= 0, \pm 1$), précise la symétrie ou la périodicité des fonctions d'onde de torsion. Les niveaux $\sigma = 0$ sont les niveaux A non dégénérés et $\sigma = \pm 1$ sont les niveaux E doublement dégénérés. Les niveaux de type A sont associés à un mouvement d'oscillation dans chacun des trois puits de potentiel, tandis que les niveaux de type E ont plutôt un caractère de rotation libre. La double dégénérescence des niveaux de type E est liée au fait que ce mouvement peut se produire dans les deux sens, sens des aiguilles d'une montre ou le sens contraire. il

s'ensuit que :

$$U_A = \sum_k A_k e^{i3k\alpha} \quad (2.85)$$

$$U_{E_1} = \sum_k A_k e^{i(3k+1)\alpha} \quad (2.86)$$

$$U_{E_2} = \sum_k A_k e^{i(3k-1)\alpha} \quad (2.87)$$

Ainsi, ces fonctions propres peuvent être classifiées par rapport à un sous-groupe C_3 du groupe de symétrie C_{3v} .

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

TABLEAU 2.5 – Table de caractère des sous-groupes (E, C_3 , C_3^2) du groupe C_{3v} avec $\epsilon = \exp(i2\pi/3)$ et $\epsilon^* = \exp(-i2\pi/3)$, E est l'opérateur 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

2.4.4 Construction de l'Hamiltonien

Afin de comprendre le problème de la rotation interne et d'étudier ses effets, l'Hamiltonien effectif du système doit être connu. Les spectres de rotation des molécules non rigides contenant un groupe méthyle sont souvent assez complexes et ne peuvent généralement pas être analysés à l'aide des Hamiltoniens traditionnels valables pour des molécules asymétriques rigides ou semi-rigides. Prendre en considération la torsion du groupe méthyle par rapport à la rotation globale de la molécule nécessite l'addition de termes supplémentaires à l'Hamiltonien semi-rigide traité dans la section 2.3.3. L'énergie potentielle qui entrave un rotateur interne symétrique a déjà été discutée dans la section 2.4.2.

Dans le cas d'une molécule asymétrique avec un plan de symétrie, on prend un référentiel (x,y,z) dont l'origine est placée au centre de masse de la molécule. Les

axes sont orientés d'une façon à ce que l'axe z soit parallèle à l'axe de groupe méthyle, l'axe x soit situé dans le plan de symétrie et l'axe y soit perpendiculaire à ce même plan. L'Hamiltonien de rotation–torsion peut s'écrire [22] :

$$H = B_z J_z^2 + B_y J_y^2 + B_x J_x^2 + D_{zx}(P_z P_x + P_x P_z) - D_{zx} P_z \rho - 2B_x P_x \rho + F \rho^2 + V_{(\alpha)} \quad (2.88)$$

L'Hamiltonien de rotation–torsion d'une toupie asymétrique pour un état vibrationnel donné dépend généralement du choix du système d'axes afin de décrire une configuration de référence pour la molécule. Ce choix d'axes permet de réduire certains termes non–diagonaux et donc de simplifier l'Hamiltonien de rotation–torsion. Il existe cependant plusieurs façons d'orienter la configuration de référence par rapport au système d'axes. Dans la littérature [22, 23], on peut diviser les choix d'axes en trois méthodes différentes.

Méthode des axes principaux PAM

Cette méthode couramment utilisée par de nombreux spectroscopistes, s'applique dans le système d'axes principaux. L'axe de symétrie de la toupie (i) ne coïncide pas forcément avec l'un des axes principaux (a, b, c). Pour des vibrations de petite amplitude, l'Hamiltonien d'un rotateur rigide dans le système d'axes principaux qui est valable pour une molécule asymétrique est

$$H_{PAM} = A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2 + F(p_\alpha - \rho_a J_a - \rho_b J_b - \rho_c J_c)^2 + V_{(\alpha)} \quad (2.89)$$

où

- p_α : le moment angulaire de la rotation interne, $p_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}$
- $J_{g=a,b,c}$: les composantes du moments angulaire total
- $V_{(\alpha)}$: la fonction potentielle 2.78
- A, B, C : les constantes de rotation déjà définies telles que : $A = \frac{\hbar^2}{2I_a}$ $B = \frac{\hbar^2}{2I_b}$ $C = \frac{\hbar^2}{2I_c}$

— F : la constante de la rotation interne associée au groupe méthyle

$$F = \frac{\hbar^2}{2rI_\alpha} \quad (2.90)$$

$$r = 1 - \sum_{g=a,b,c} \lambda_g^2 \frac{I_\alpha}{I_g} \quad (2.91)$$

avec λ_g les cosinus directeurs des angles entre l'axe de la toupie CH_3 et les axes principaux d'inertie.

— $\vec{\rho}$: vecteur lié aux moments d'inertie de la molécule entière et au moment d'inertie du groupe méthyle I_α

$$\rho = \sqrt{\rho_a^2 + \rho_b^2 + \rho_c^2} \quad (2.92)$$

$$\rho_{g=a,b,c} = \frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g} \quad (2.93)$$

Le terme $(p_\alpha - \rho_a J_a - \rho_b J_b - \rho_c J_c)^2$ apparaît comme le produit du moment angulaire de la rotation globale et du moment angulaire associé au mouvement interne du groupe méthyle. Il représente l'interaction des deux types de rotation. Le développement de cette expression conduit à des termes croisés de type $J_i J_j$ et $\rho_\alpha J_i$ avec $(i, j = a, b \text{ ou } c)$. Afin de diagonaliser l'Hamiltonien, les transformations de type Van Velck [24] peuvent être utilisées, tout en utilisant le traitement de perturbation. Ces transformations servent à réduire les termes non diagonaux de la matrice Hamiltonienne. L'Hamiltonien transformé est formé de plusieurs matrices de rotation pour chaque état vibrationnel de torsion v_t et pour chaque état de la rotation interne A ($\sigma = 0$) et E ($\sigma = \pm 1$) :

$$H_{v\sigma}^{PAM} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 + F \sum_n W_{v\sigma}^{(n)} \sum_g (\rho_g J_g)^n \quad (2.94)$$

Les coefficients de perturbation sans dimension $W_{v\sigma}^{(n)}$ dépendent du paramètre de la barrière réduite $s = \frac{4V_3}{9F}$. Pour un état de torsion v_t donné, les coefficients $W_{v\sigma}^{(n)}$ des états A et E sont différents en ordre de grandeur et en signe. Cette méthode PAM telle qu'elle est décrite ci-dessus appartient généralement à ce que nous appelons une méthode «locale» ou «effective» car chaque groupe d'états (A, E) est traité en

utilisant son propre Hamiltonien (H_{va} et H_{ve}) :

$$H_{v_t}^{PAM}(A) = A_{v_t A} J_a^2 + B_{v_t A} J_b^2 + C_{v_t A} J_c^2 + \sum_{g,g'=a,b,c} E_{A,gg'} (J_g J_{g'} + J_{g'} J_g) \quad (2.95)$$

avec $E_{A,gg'} = F W_{v_t A}^{(2)}(\rho_g \rho_{g'})$

Pour les niveaux E, les termes impairs peuvent être importants et, dans ce cas, il faut ajouter au Hamiltonien de Watson les termes linéaires et cubiques en J_g [24, 25] :

$$H_{v_t}^{PAM}(E) = A_{v_t E} J_a^2 + B_{v_t E} J_b^2 + C_{v_t E} J_c^2 + \sum_{g,g'=a,b,c} E_{E,gg'} (J_g J_{g'} + J_{g'} J_g) + \sum_g D_g J_g + G_a J_a^3 + \dots \quad (2.96)$$

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

Les constantes de rotation effectives des états A et E peuvent être liées aux constantes du rotateur rigide grâce à la relation entre les coefficients $W_{v_t A}^{(2)}$ et $W_{v_t E}^{(2)}$ [24] :

$$W_{v_t A}^{(2)} = -2W_{v_t E}^{(2)} \quad (2.97)$$

Il est ainsi possible d'obtenir une approximation des valeurs pour les constantes rotationnelles du rotateur rigide sans contribution de rotation interne :

$$X_r = \frac{X_A + 2X_E}{3} \quad (2.98)$$

avec $X = A, B$ et C .

Méthode de l'axe rho RAM

La méthode RAM est une méthode ancienne introduite par Dennison [26] et Burkhard en 1951 [27]. Son principe est de réduire les interactions torsion-rotation en se basant sur un choix d'un système d'axes capable d'éliminer les termes croisés en x et y ($-2F p_\alpha \rho_x P_x$ et $-2F p_\alpha \rho_y P_y$). Le nouvel opérateur Hamiltonien contient alors le terme $-2F p_\alpha \rho_z P_z$ uniquement. Le système d'axes rho est obtenu à partir de celui de la méthode PAM par une rotation de l'axe z autour de l'axe hors plan y de sorte que le nouvel axe z soit parallèle au vecteur $\vec{\rho}$. Cette rotation autour de

l'axe y hors du plan se fait via un angle qu'on appelle θ_{RAM} . Cet angle est défini par :

$$\theta_{RAM} = \arctan\left(\frac{\rho_x}{\rho_z}\right) = \arctan\left(\frac{I_z \lambda_x}{I_x \lambda_z}\right) \quad (2.99)$$

L'opérateur Hamiltonien s'écrit :

$$H_{RAM} = H_R + H_{cd} + H_T + H_{int} \quad (2.100)$$

où H_R est l'Hamiltonien de rotation, H_{cd} l'Hamiltonien de distorsion centrifuge habituel, H_T l'Hamiltonien de torsion du groupe méthyle, et H_{int} contient des termes d'interaction de rotation–torsion d'ordre supérieur.

Dans le cas de la représentation I^r avec $x, y, z \rightarrow b, c, a$ H_R s'écrit :

$$H_R = A_{RAM} J_a^2 + B_{RAM} J_b^2 + C_{RAM} J_c^2 + D_{ab}(J_a J_b + J_b J_a) \quad (2.101)$$

avec A_{RAM} , B_{RAM} , et C_{RAM} les constantes de rotation dans le système d'axes RAM. D_{ab} la constante additionnelle qui apparait lors du passage du système PAM au système RAM.

En diagonalisant la matrice 3×3 des constantes de rotation RAM, les relations entre les constantes de rotation PAM et celles de RAM sont établies :

$$A_{RAM} = A_{PAM} \cos^2 \theta_{RAM} + B_{PAM} \sin^2 \theta_{RAM} \quad (2.102)$$

$$B_{RAM} = A_{PAM} \cos^2 \theta_{RAM} + B_{PAM} \sin^2 \theta_{RAM} \quad (2.103)$$

$$C_{RAM} = C_{PAM} \quad (2.104)$$

$$D_{ab} = -(A_{PAM} - B_{PAM}) \cos \theta_{RAM} \sin \theta_{RAM} \quad (2.105)$$

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_z \end{bmatrix}_{RAM} = \begin{bmatrix} \cos \theta_{RAM} & -\sin \theta_{RAM} \\ \sin \theta_{RAM} & \cos \theta_{RAM} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_{x=b} \\ \mu_{z=a} \end{bmatrix}_{PAM} \quad (2.106)$$

Si on prend le cas des molécules avec un plan de symétrie (ab) :

$$\tan 2\theta_{RAM} = \frac{2D_{ab}}{A_{PAM} - B_{PAM}} \quad (2.107)$$

H_{RT} représente les termes d'interaction rotation–torsion d'ordre supérieur. Ces opérateurs sont le produit des opérateurs de rotation (les composants du moment angulaire J_g) par ceux de torsion.

Méthode des axes internes IAM

Pour passer aux systèmes d'axes internes de Lin et Swalen [22], on doit appliquer deux rotations successives du système d'axes : la première étape, qui représente le passage de PAM à RAM, est décrite précédemment. La deuxième rotation est appliquée sur le système RAM afin d'assurer le passage au système d'axe interne IAM . Cette deuxième rotation élimine le terme $2F\rho_z p_\alpha J_z$ restant dans l'Hamiltonien RAM donné dans l'équation 2.101. L'Hamiltonien IAM s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H_{IAM} = & Fp_\alpha^2 + V_{(\alpha)} \\
 & + A[\cos\theta_{RAM}J_z - \sin\theta_{RAM}(\cos\rho\alpha J_x - \sin\rho\alpha J_y)]^2 \\
 & + B[\sin\theta_{RAM}J_z + \cos\theta_{RAM}(\cos\rho\alpha J_x - \sin\rho\alpha J_y)]^2 \\
 & + C(\sin\rho\alpha J_x - \cos\rho\alpha J_y)^2
 \end{aligned} \tag{2.108}$$

2.5 Programmes utilisés pour l'analyse des spectres

2.5.1 Introduction

En se basant sur la mécanique quantique, l'analyse des données spectroscopiques se fait par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Vu la difficulté de résoudre cette équation, les spectroscopistes prennent le chemin inverse : ils simulent les spectres expérimentaux obtenus par des mesures des fréquences des transitions entre deux niveaux d'énergie et des intensités des raies, afin d'ajuster les paramètres qui caractérisent l'Hamiltonien moléculaire. Pour extraire ces informations utiles, il existe plusieurs programmes développés et décrits dans la littérature. En général, ces codes font appel à des procédures de moindres carrés non linéaires pour résoudre l'équation de Schrödinger en diagonalisant la matrice Hamiltonienne. L'avantage de telles procédures est de minimiser l'écart entre les spectres simulés et expérimentaux. Cela nécessite que les valeurs initiales des paramètres moléculaires soient précisées par des études spectroscopiques antérieures

ou par des calculs *ab initio*. Le but final est de reproduire les données expérimentales par le modèle théorique à la précision expérimentale.

Plusieurs programmes disponibles gratuitement sur le site PROSPE (Programs for ROtational SPEctroscopy de Z. Kiziel), sont dédiés au traitement de la rotation interne du groupe méthyle. Ces programmes sont basés sur les différents systèmes d'axes et Hamiltoniens (méthodes RAM et PAM, méthodes locales ou globales) développés dans la section 2.4.4. Chaque méthode a ses avantages mais présente également des limitations. Nous nous limitons dans cette section à la description des codes utilisés durant l'analyse des spectres expérimentaux de la molécule de méthyleglyoxal et des deux monohydrates les plus stables.

2.5.2 SPFIT/SPCAT

Les programmes SPFIT et SPCAT ont été développés par H. Pickett 1991 [28]. Ces programmes complémentaires sont adaptés pour traiter des modèles de molécules différents : toupie linéaire, symétrique et asymétrique. Ils peuvent même être utilisés pour les cas les plus compliqués comme les mouvements de grande amplitude et les interactions rotation-vibration. Le programme SPCAT permet de générer les prédictions des transitions en fréquences et les forces des raies, en se basant sur les paramètres ajustés par SPFIT.

2.5.3 XIAM

Ce code développé par Hartwig et al. [29] est dédié à la prédiction des spectres et l'ajustement des paramètres de molécules possédant au maximum trois rotateurs internes symétriques. C'est une méthode d'axe interne étendue proposée par Woods [30] et modifiée par Vacherand et al. [25] pour traiter la rotation interne dans une toupie asymétrique. Ce programme permet en outre d'analyser les états excités. La forme d'Hamiltonien du code XIAM s'écrit :

$$H_{XIAM} = H_{rr} + H_{cd} + H_i + H_{ird} + H_{ii} + H_{hfs} \quad (2.109)$$

Avec

- H_{rr} : opérateur Hamiltonien du rotateur rigide

- H_{cd} : distorsion centrifuge (Watson A ou S réduction de van Eijck–Typke) jusqu'à l'ordre sextique
- H_i : partie de rotation interne du rotateur configuré dans le système rho
- H_{ird} : opérateur de l'interaction rotation-torsion dans le système d'axes principaux jusqu'à l'ordre quartique
- H_{ii} : terme de couplage entre les différents rotateurs internes
- H_{hfs} : Hamiltonien traitant le couplage quadrupolaire nucléaire (structure hyperfine)

Ce code est basé sur une méthode (CAM : Combined Axes Method) qui combine les deux méthodes RAM et PAM : la matrice Hamiltonienne est établie dans le système d'axes principaux de la molécule, tandis que l'opérateur de rotation interne H_i de chaque rotateur est représenté dans son propre système d'axe rho. La diagonalisation de la matrice de l'Hamiltonien révèle les valeurs propres dans le système d'axes principaux ce qui permet de déterminer les paramètres de la rotation, de la distorsion centrifuge, de la rotation interne et de la barrière de potentiel. Sachant que les constantes rotationnelles ne sont pas introduites directement mais plutôt avec B_J , B_K et B_- exprimées en fonction de ces dernières s'écrivent :

$$B_J = \frac{1}{2}(B_x + B_y) \quad (2.110)$$

$$B_K = B_z - \frac{1}{2}(B_x + B_y) \quad (2.111)$$

$$B_- = \frac{1}{2}(B_x - B_y) \quad (2.112)$$

2.5.4 RAM 36

Le programme RAM36 développé par Vadim Ilyushin [31, 32] est conçu pour ajuster les niveaux énergétiques de rotation–torsion pour deux cas généraux de rotation interne :

- Molécule de symétrie C_{2v} avec un rotateur interne de symétrie C_{3v} (tel que le toluène et le nitrométhane)
- Molécule de symétrie C_s avec un rotateur interne de symétrie C_{3v} (tel que l'acide acétique, le méthyleglyoxal dans notre cas)

des paramètres pour le fichier d'entrée de RAM36 est donné dans l'annexe A. L'ajustement est réalisé par la méthode des moindres carrés, où les données sont pondérées par l'inverse de leurs incertitudes de mesure au carré. Les prédictions fournissent un calcul du spectre pour une gamme sélectionnée de nombres quantiques J et une région de fréquences choisie. Le programme calcule les fréquences de transition et les intensités permises par la symétrie pour une paire donnée de valeurs J , l'état supérieur et inférieur et affiche toutes les transitions avec des intensités au-dessus d'une limite définie par l'utilisateur.

Avec les nombres quantiques m , J , K_a , K_c , on définit chaque transition. Les états de torsion des espèces de symétrie A et E sont déterminés par le nombre quantique m . Pour l'état fondamental ($v_t = 0$) et les états excités (on se limite à 2) on a :

- Espèce A : $v_t = 0 \rightarrow m = 0$; $v_t = 1 \rightarrow m = -3$; $v_t = 2 \rightarrow m = 3$
- Espèce E : $v_t = 0 \rightarrow m = 1$; $v_t = 1 \rightarrow m = -2$; $v_t = 2 \rightarrow m = 4$

Pour le moment dipolaire, la ligne qui définit chacune de ses composantes doit avoir des zéros dans les deux dernières colonnes. Que ce soit μ_z , μ_x ou μ_y , les composantes du moment dipolaire sont déterminées par une unité (entier 1) en position 2, 3 ou 4, respectivement (ces positions correspondent aux termes des opérateurs J_z , J_x et J_y). Dans le tableau 2.6 nous présentons les composantes du moment dipolaire encodées pour les représentations I^r et II^l . Les constantes de rotation et les composants du moment dipolaire sont exprimés dans ce cas dans RAM. Le passage de PAM à RAM, et vice versa, est fait via les équations 2.102.

Nom	k	n	p	q	r	s	t
$\mu_z (I^r)$	0	0	1	0	0	0	0
$\mu_x (I^r)$	0	1	0	0	0	0	0
$\mu_y (I^r)$	0	0	0	1	0	0	0
$\mu_z (II^l)$	0	1	0	0	0	0	0
$\mu_x (II^l)$	0	0	1	0	0	0	0
$\mu_y (II^l)$	0	0	0	1	0	0	0

TABLEAU 2.6 – Composantes du moment dipolaire encodées pour les représentations I^r et II^l

Dans la littérature, ce programme a été utilisé pour analyser le spectre de différentes molécules contenant un rotateur interne pour des hautes barrières [19] ainsi que les

petites barrières [21].

2.6 Avantages et Inconvénients des méthodes

Les codes et méthodes détaillés ci-dessus présentent des avantages ainsi que des inconvénients, c'est pour cela que chacun est utilisé dans une étape particulière de l'analyse spectrale. Dans la section suivante je détaille la méthodologie de l'usage de ces codes durant l'analyse des spectres rotationnels du méthyleglyoxal et des monohydrates les plus stables.

2.6.1 IAM

Dans ce système de coordonnées, les termes qui décrivent l'interaction entre la rotation globale et la rotation interne sont considérablement plus petits que ceux de PAM. Ainsi, les termes d'interaction dans IAM se prêtent plus facilement au traitement de perturbations simples. Le principal inconvénient de cette procédure est que, puisque les axes de coordonnées ne sont généralement pas des axes principaux, l'Hamiltonien est compliqué à cause de la théorie des groupes et la présence des termes contenant les produits inertiels. Jusqu'à présent, il n'existe pas de code de rotation interne moderne purement basé sur la méthode IAM, probablement en raison de ces complications de la théorie des groupes.

2.6.2 SPFIT, SPCAT

Deux versions de ce code sont dédiées au traitement de la rotation interne :

- Première méthode : chaque état de torsion ν_t et chaque état de rotation interne (A et E) sont traités séparément. L'approche est basée sur la méthode PAM et dépend du fait que, pour une grande barrière triple, les états A sont suffisamment traitables par l'Hamiltonien de rotateur asymétrique standard. Pour l'état E, l'interaction rotation-torsion peut être suffisamment bien décrite par des termes de type $D_a P_a$ (avec D_a élément de la matrice D de Wigner) et leur expansion de distorsion centrifuge, avec le choix des termes

selon l'orientation de l'axe de rotation interne par rapport aux axes inertiels [33]. Fondamentalement, l'approche PAM perturbatrice ou locale n'est pas appropriée si les écarts d'énergie A-E de rotation-torsion sont grands par rapport aux différences d'énergie entre deux états ν_t de torsion, car, dans ce cas, l'Hamiltonien défini dans l'équation 2.94 converge lentement. Cette situation se produit si la barrière est assez faible ou si l'état de torsion ν_t est proche ou supérieur au sommet de la barrière. En outre, l'utilisation de ce code est plutôt pour le cas de traitement des mesures d'expansion supersonique pour de faibles valeurs de J .

- Deuxième méthode : L'ensemble IAMCALC ajouté aux codes SPFIT/SPCAT, utilise la fonction de Mathieu pour générer un ensemble étendu de paramètres liés qui relient les sous-niveaux de torsion ($\nu_t = 0 - 2, A, E$). Cette amélioration basée sur la méthode RAM donne un aspect global. Les limites de ce code sont que la fonction potentielle V_α , la constante de rotation interne F et la constante de couplage ρ ne sont pas directement obtenues.

2.6.3 XIAM

Le code XIAM donne accès à la prédiction du spectre de rotation-torsion d'une manière assez rapide. Cela vient du fait que seuls quelques termes de couplage plus élevés (4ème ordre) entre la rotation interne et la rotation globale sont implémentés [34]. Il est compatible avec des analyses de spectres pour des barrières de potentiels relativement élevées. De plus, ce programme permet de traiter les dédoublements d'énergies dus au quadripôle de l'atome d'azote par exemple. Cependant, dans le cas des barrières de potentiel assez basses (100 cm^{-1}), les raies de type E ne sont généralement pas reproduites à leur précision expérimentale. Ce problème réside dans le fait que XIAM traite chaque état de torsion ν_t séparément, comme des états isolés les uns des autres et produit donc une série de paramètres moléculaires pour chaque état. Et puisque ce code est basé sur une approche locale, les interactions entre les différents états de torsion ν_t ne sont pas traitées correctement. En outre, XIAM présente des limitations pour les valeurs élevées des nombres quantiques J et K_a ce qui crée des problèmes dans l'analyse des spectres dans la gamme

millimétrique/submillimétrique.

2.6.4 RAM36

Le code *RAM36* est basé sur la méthode RAM globale. Son avantage réside dans sa capacité à ajuster les transitions des deux espèces A et E de différents états de torsion simultanément pour des barrières élevées ainsi que basses. Donc, ce code permet de donner un seul jeu de paramètres pour reproduire les spectres de rotation de l'état fondamental et les différents états de torsion ν_t . De même, ce code permet de donner d'une part des informations directes concernant la barrière de potentiel V_3 et la constante de la rotation interne F , et d'autre part de bonnes prédictions pour les états de torsion supérieurs. Vu que ce code est basé sur une approche globale, il est bien adapté aux techniques informatiques modernes et est assez efficace pour l'ajustement des spectres.

2.6.5 Méthode d'analyse

La présence d'un rotateur du groupe méthyle dans la molécule rend l'analyse des spectres de rotation plus délicate. Cela est dû au fait qu'il faut traiter les transitions des états A et E et reproduire leurs spectres à la précision expérimentale. Pour les études spectroscopiques que je décris dans ce manuscrit, j'ai utilisé les trois programmes SPFIT/SPCAT, XIAM et RAM36 durant les étapes de l'analyse :

1. Première étape : au début, je cherche à avoir un jeu de dizaines de raies dans le domaine centimétrique pour débiter l'analyse. C'est pour cela que je recour à des codes pratiques et rapides. J'ai ajusté les transitions de l'état A avec SPFIT/SPCAT pour la gamme de fréquences 6–20 GHz. Ces transitions ne sont pas affectées par la rotation du groupe méthyle, et donc peuvent être traitées avec un Hamiltonien de Watson d'une toupie asymétrique. Or, les molécules étudiées dans ce manuscrit présentent une barrière de potentiel de valeur intermédiaire. Donc, les écarts entre les transitions A et E sont prévus de l'ordre de 10 MHz au maximum. Pratiquement, pour l'état fondamental, les transitions des états A et E sont suffisamment proches pour donner lieu à des doublets facilement discernables, au moins pour les valeurs les

plus faibles de K_a . Une fois les transitions de l'état A sont obtenues, le temps d'expérience pour les mesures des transition de l'état E est réduit. L'utilisation de ces codes est limité à la gamme de fréquence centimétrique, vu que l'erreur sur les raies prédites de l'état A dans le domaine millimétrique et submillimétrique sera plus importante.

2. Deuxième étape : dans cette étape j'ai cherché à ajuster l'ensemble des transitions des états A et E. Dans ce but, j'ai utilisé le code XIAM. L'analyse s'est limitée à l'ajustement des données existantes avec les données micro-ondes et une partie des données millimétriques pour les faibles valeurs de K_a . Malgré que XIAM prenne en compte l'effet de la rotation interne du groupe méthyle, il présente des limitations au niveaux de valeurs de J et K_a .
3. Troisième étape : l'ajustement final de toutes les transitions expérimentales est fait avec le code RAM36. Ce code prend également la rotation interne du groupe méthyle en considération. En effet, dans le domaine millimétrique et sub-millimétrique, les raies impliquent des valeurs de J et K_a élevées, donc l'Hamiltonien de XIAM converge lentement à cause du manque de paramètres d'ordre supérieur. La présence des paramètres d'ordres supérieurs dans le code RAM36 m'a permis d'ajuster l'ensemble de toutes les raies des états A et E et de reproduire mes spectres à la précision expérimentale pour $J_{max} = 85$ et $K_{amax} = 30$.

Il faut savoir que cette rigoureuse stratégie exige du travail : les codes utilisés sont basés sur des méthodes différentes, donc l'Hamiltonien de chacun des codes est exprimé dans un système d'axes différent, et donc la comparaison directe des constantes moléculaires obtenues de l'ajustement est impossible. C'est pour cela, à chaque étape je redémarre l'analyse de zéro. J'attribue des séries en montant tout doucement en valeurs de J et K_a . Puis pour pouvoir comparer, je recalcule les constantes rotationnelles de l'ajustement final obtenues par chacun des codes dans le système d'axes principaux PAM (si elles ne le sont pas).

Matériels et Méthodes

3.1 Introduction

La spectroscopie est essentiellement un sujet expérimental et concerne l'absorption, l'émission et la diffusion des rayonnements électromagnétiques par des atomes ou des molécules. Comme nous le voyons dans la figure 3.1, le rayonnement électromagnétique couvre une large gamme de longueurs d'onde : des ondes radio aux rayons gamma. Les échanges énergétiques entre la matière et un rayonnement se produit dans certaines conditions :

- Émission : la matière peut émettre du rayonnement.
- Absorption : l'énergie d'un rayonnement peut être absorbée par la matière.

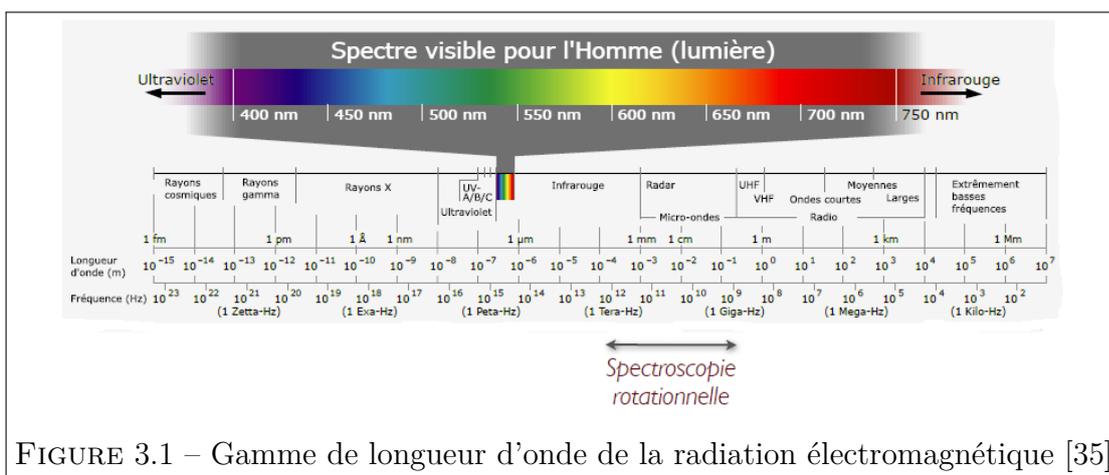


FIGURE 3.1 – Gamme de longueur d'onde de la radiation électromagnétique [35]

Les techniques spectroscopiques consistent à sonder la matière par différentes méthodes afin d'en déduire des informations sur la physico-chimie moléculaire. Le principe de ces techniques est d'irradier une molécule puis de détecter les conséquences de l'interaction de cette radiation avec la molécule (l'absorption ou l'émission de radiation électromagnétique par un échantillon de molécules) sous forme d'un spectre. L'interaction de l'énergie de la lumière avec la matière est utile pour identifier les composés et leurs concentrations dans des mélanges de matière. Les méthodes expérimentales de spectroscopie ont commencé dans la région visible où l'œil pouvait être utilisé comme détecteur. Durant la Seconde Guerre mondiale, le développement de la technologie associée au radar a rendu possible l'utilisation des micro-ondes en spectroscopie. Les micro-ondes sont de longueurs d'onde intermédiaires entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion (figure 3.1). Le terme micro-onde provient du fait que ces ondes ont une longueur d'onde plus courte que celles de la bande VHF, utilisée par les radars. La spectroscopie micro-onde est l'un des principaux moyens pour déterminer la constitution d'un milieu donné (milieu atmosphérique, interstellaire).

D'une manière générale, la condition indispensable pour qu'une molécule produise un spectre de rotation est qu'elle possède un moment dipolaire permanent non nul. L'existence de ce moment dipolaire permet au champ électrique de la lumière micro-onde de faire tourner la molécule plus rapidement (en excitation) ou plus lentement (en désexcitation). La spectroscopie rotationnelle est principalement possible en phase gazeuse quand le mouvement de rotation est quantifié.

Plus particulièrement, la spectroscopie micro-onde permet d'étudier le comportement d'une molécule en présence d'une onde électromagnétique. Le processus d'absorption ou d'émission d'une onde électromagnétique par des molécules est associée aux modifications correspondantes des nombres quantiques de rotation de la molécule.

L'enregistrement et la modélisation du spectre de rotation pur d'une molécule conduisent à l'identification de sa structure. En effet, on peut obtenir ses constantes rotationnelles, qui ne peuvent correspondre qu'à une seule et unique géométrie. Toutes ces informations donnent accès aux propriétés physico-chimiques du système étudié.

La très haute résolution offre la possibilité d'identification des conformations les

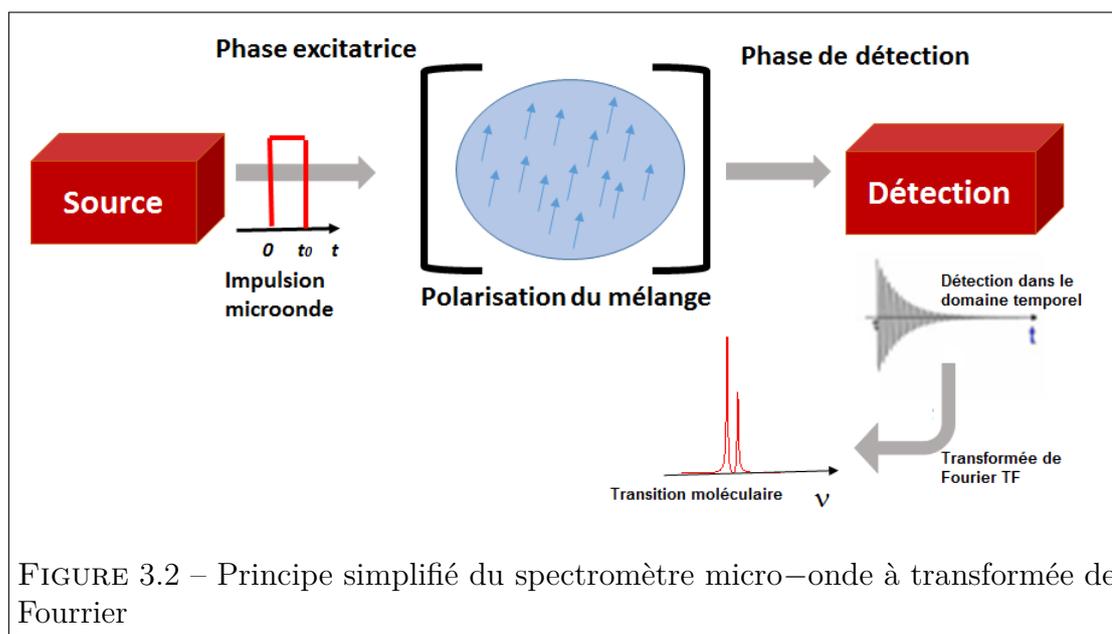
plus stables ainsi que les isotopes à leur abondance naturelle (^{13}C , ^{18}O , ...). Elle permet également de résoudre les effets hyperfins. Deux spectromètres sont exploités par l'équipe pour des analyses spectroscopiques.

3.2 Spectromètre à impulsions micro–ondes (SIMO)

Le SIMO est basé sur la spectroscopie d'émission. Cette dernière consiste à stimuler les molécules dans leur états excités et puis à détecter la radiation émise durant leur relaxation vers des niveaux fondamentaux.

3.2.1 Description du dispositif

Le spectromètre à impulsion micro–onde de Lille (SIMO) est un spectromètre d'émission. Il consiste à détecter sur fond noir le spectre rotationnel d'un mélange de molécules dilué dans un gaz porteur inerte (Ne, Ar, He...). Ce mélange est introduit dans une cavité résonante de Pérot–Fabry via un petit orifice (injecteur). La cavité est maintenue sous vide grâce à un système de pompage. Ce vide permet de créer une détente adiabatique (ou jet supersonique) afin de baisser la température interne à quelques Kelvins. A Lille, deux dispositifs du type Balle–Flygare [36-38] sont exploités par l'équipe pour des analyses spectroscopiques dans la gamme spectrale 2 – 20 GHz. Ces spectromètres sont caractérisés par une très haute résolution (au maximum 0,46 KHz) et une grande sensibilité (meilleure que 10^{-10} cm^{-1}), ce qui permet d'observer la rotation moléculaire à la seule condition d'avoir un moment dipolaire permanent supérieur à 0.1 Debye, environ. La technique utilisée dans le SIMO est analogue à la technique de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les moments dipolaires des molécules sont pris en analogie avec les spins nucléaires. L'expérience dont le principe est illustré à la figure 3.2, est divisée en deux phases : une phase d'excitation des molécules et une phase de détection. Ces phases sont également appelées la nutation et la précession optique, respectivement. Pour une description détaillée du spectromètre de Lille, il est possible de consulter le Manuscrit de thèse de S. Kassi le manuscrit d'HDR de D. Petitprez [39] et les références [40, 41].



Phase d'excitation

Durant cette phase, un mélange gazeux composé d'un grand nombre de molécules est soumis à une brève et intense impulsion microonde d'amplitude E_0 et de pulsation ω_0 . Pour $\Delta E = \hbar\omega_0$, la population n et la polarisation P du gaz varient en fonction du temps. Leur évolution s'écrit :

$$n = n_0 \cos(\Omega t) \quad (3.1)$$

$$P(t) = -i\mu n_0 \sin(\Omega t) \quad (3.2)$$

n est le nombre de molécules qui interagissent avec l'onde électromagnétique excitatrice. Ce nombre n est donc proportionnel à la différence de population entre les niveaux d'énergie initiaux et finaux. n_0 est la valeur de n à l'équilibre thermodynamique (en absence du champ électrique) à la température d'équilibre T_0 du gaz. Ω est la pulsation de Rabi. Au départ, les moments dipolaires sont orientés aléatoirement tel que P vaut zéro. Une fois le mélange moléculaire soumis à l'impulsion micro-onde, Ω correspond à la pulsation de nutation des moments

dipolaires μ autour de l'axe défini par le champs électrique de l'onde excitatrice.

$$\Omega = \frac{\mu E_0}{\hbar} \quad (3.3)$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et h est la constante de Planck. La polarisation du milieu (équation 3.2) évolue en fonction du temps sous l'effet du champs électrique des impulsions microondes. Elle atteint son maximum pour les valeurs de t et Ω telles que $\sin\Omega t = 1$. Pour cette condition on peut écrire :

$$\Omega t = \frac{\mu E_0 t}{\hbar} = (2k + 1) \frac{\pi}{2} \quad (3.4)$$

k étant un entier, $k = 0$ correspond au premier maximum de polarisation. dans ce cas, on a :

$$\Omega t = \frac{\mu E_0 t}{\hbar} = \frac{\pi}{2} \quad (3.5)$$

L'équation 3.5 est appelée la condition d'impulsion $\frac{\pi}{2}$. Elle lie l'amplitude E_0 et la durée de l'impulsion micro-onde afin de maximiser la polarisation du gaz. Si l'amplitude E_0 est fixée, la durée optimale de l'impulsion est donnée par :

$$t = \frac{\pi \hbar}{2 \mu E_0} = \frac{h}{4\mu E_0} \quad (3.6)$$

Cette durée d'excitation est très courte, de l'ordre de la micro-seconde. Une fois cette condition accomplie, les moments dipolaires de toutes les molécules s'alignent, générant une polarisation macroscopique (figure 3.3).

Phase de détection

Une fois l'impulsion micro-onde coupée, la polarisation macroscopique non nulle du milieu décroît de façon exponentielle en oscillant à la fréquence de la transition moléculaire : c'est la précession optique. La variation de la polarisation durant cette phase s'écrit :

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos \omega_0 t \quad (3.7)$$

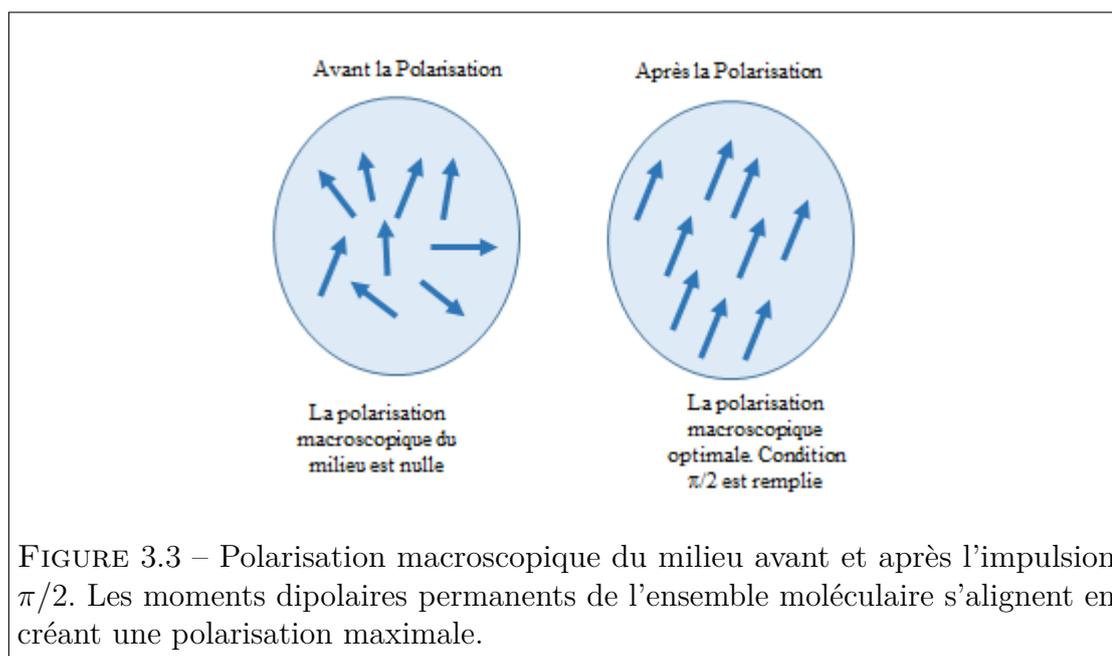


FIGURE 3.3 – Polarisation macroscopique du milieu avant et après l’impulsion $\pi/2$. Les moments dipolaires permanents de l’ensemble moléculaire s’alignent en créant une polarisation maximale.

Les moments dipolaires alignés se relaxent alors vers des orientations aléatoires. T_2 est le temps de relaxation des cohérences. Sa valeur dépend des processus de collision et elle est de l’ordre de quelques centaines de micro-secondes. La polarisation macroscopique fait un retour à zéro en oscillant d’une manière sinusoïdale à la fréquence propre de la transition de rotation moléculaire. Cette oscillation est associée à un champ électrique variable, donc une onde électromagnétique. Cette onde, une fois émise à la fréquence de la transition, sera détectée par une antenne. L’amplitude de champ détecté est proportionnelle à l’oscillation du dipôle macroscopique :

$$S(t) \propto P(t) = n_0 \mu e^{-\frac{t}{T_2}} \cos \omega_0 t \quad (3.8)$$

Le signal est enregistré dans le domaine temporel. La transformée de Fourier (TF) de ce signal permet d’obtenir le spectre d’amplitude (fréquentiel).

La cavité Pérot–Fabry

Le temps de l’impulsion micro-onde est très court par rapport au temps caractéristique entre les collisions moléculaires du gaz. Pour satisfaire les conditions de l’impulsion $\frac{\pi}{2}$, il faut disposer d’une grande amplitude de champ électrique. Pour

cela, le mélange de gaz est injecté dans une cavité Pérot–Fabry (PF) résonnante. Cette cavité joue le rôle d'un amplificateur qui distribue l'énergie suivant des règles bien définies. Une distribution spatiale correspond à chaque fréquence de résonance. Pour atteindre une amplification optimale, la distribution du champ doit être compatible avec la distribution du gaz, c'est-à-dire, sur l'axe de la cavité.

La cavité PF est formée de deux miroirs identiques, sphériques, de diamètre a et de rayon de courbure R . Ces miroirs sont séparés par une distance L variable : un des miroirs est fixe, l'autre est déplacé par un moteur pas à pas. Cela permet de changer la distance L afin de créer la résonance à la fréquence d'excitation. Sur le miroir fixe on trouve deux petits orifices : le premier pour injecter le gaz à l'intérieur de la cavité, et l'autre pour l'antenne filaire (polarisation–détection) placé à l'intérieur de la cavité.

L'énergie est distribuée suivant trois dimensions dans la cavité PF : deux dimensions sont décrites par les modes transversaux TEM_{mn} et la troisième est donnée par la structure longitudinale décrite par le paramètre q . Donc, les modes de la cavité sont notés TEM_{mnq} dont chacun est associé à une fréquence ν_{mnq} de résonance de la cavité. Cette fréquence ν_{mnq} s'exprime :

$$\nu_{mnq} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{1}{\pi} (m + n + 1) \arccos(\pm \sqrt{g_1 g_2}) \right] \quad (3.9)$$

avec c , la célérité de la lumière dans le vide et L , la distance entre les deux miroirs. q, m et n sont des nombres entiers qui caractérisent le mode et g_i un paramètre qui dépend de la géométrie de la cavité :

$$g_i = 1 - \frac{L}{R_i} \quad (3.10)$$

L'indice i est dû au fait que la cavité est formée de deux miroirs. Vu que ces miroirs sont identiques cet indice peut être omis. Les modes de la cavité sont séparés en deux catégories :

- Les modes longitudinaux TEM_{00q} : ces modes possèdent une symétrie cylindrique et leur maximum est situé sur l'axe de la cavité où les molécules sont préférentiellement présentes. Ils sont nommés modes fondamentaux.

- Les modes transverses TEM_{mn} : m et n sont différents de zéro, seuls les modes avec m et n pairs ont une densité de champ non nulle sur l'axe de la cavité.

L'équation 3.9 des modes de résonance peut être séparée en deux parties. Le premier terme ne dépend que de q . Il représente l'expression des fréquences de résonance d'un résonateur plan-plan :

$$\nu_q = q \frac{c}{2L} \quad q = 1, 2, 3, \dots \quad (3.11)$$

On peut définir un Intervalle Spectral Libre (ISL) ou en d'autres termes l'écart de fréquences entre deux modes successifs :

$$ISL = \frac{c}{2L} \quad (3.12)$$

Comme déjà mentionné, la densité de molécules actives est maximale sur l'axe optique de la cavité. Il sera donc utile d'exciter les modes fondamentaux tout en s'assurant que la fréquence centrale d'un de ces modes de résonance soit proche de la fréquence de la transition émise par la molécule. Pour cela, il faut que la fréquence de résonance satisfasse la condition d'impulsion $\pi/2$. Pour chaque valeur de q , la distance L est déterminée par l'équation (3.9). Vu qu'un miroir est mobile dans la cavité, un balayage automatique en fréquence est possible sur toute la gamme spectrale.

La cavité PF joue le rôle d'un amplificateur du signal. Cependant, elle confine l'onde électromagnétique, elle est le siège de phénomènes d'auto-diffraction. Afin de réduire ou contrôler ces pertes, on étudie le nombre de Fresnel. Ce dernier est défini en fonction de la taille de la tache de diffraction par une ouverture circulaire Z , le rayon de l'ouverture r et la longueur d'onde λ :

$$N = \frac{r^2}{\lambda Z} \quad (3.13)$$

Dans le but de minimiser les pertes par diffraction, la condition $N \ll 1$ doit être respectée. Pour le cas limite $N = 1$, on obtient la fréquence de coupure à basse

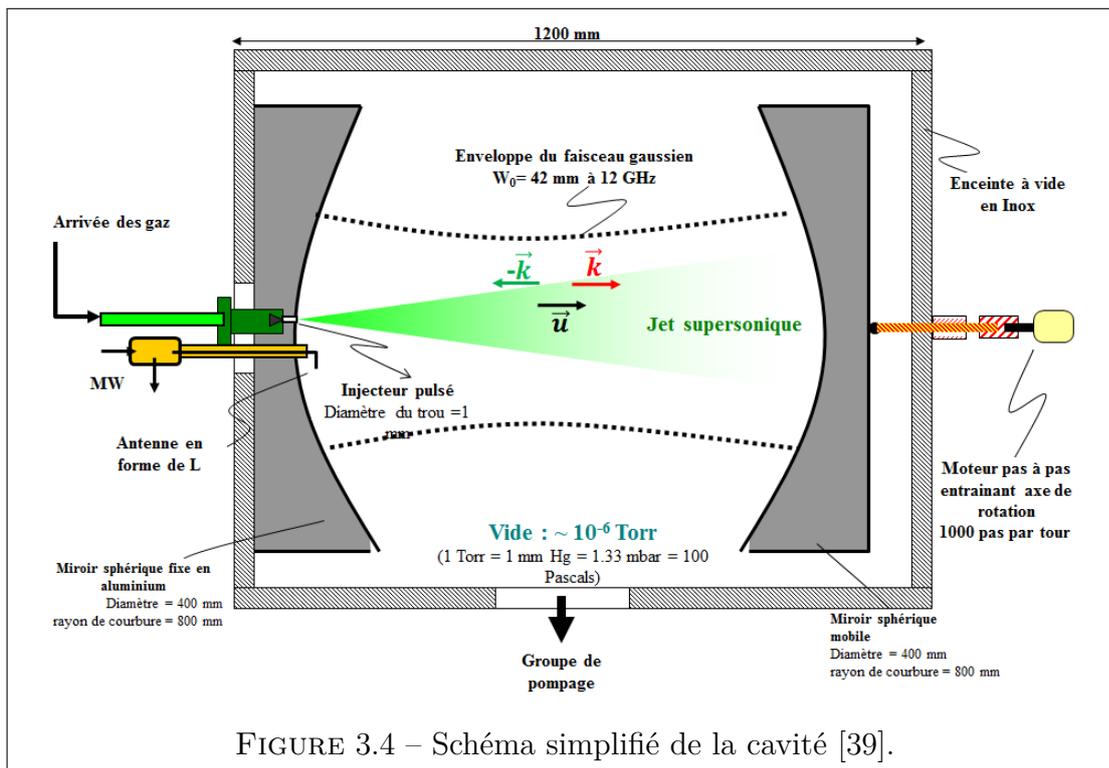
fréquence :

$$\nu_{BF} = \frac{cZ}{r^2} \quad (3.14)$$

Le facteur qualité Q d'un résonateur est défini par le rapport de la fréquence centrale ν du mode et sa largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$:

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (3.15)$$

D'autres pertes existent également dans la cavité. Elles sont dues aux aberrations géométriques du miroir et celles liées à la présence des antennes. Le couplage des micro-ondes (dans les phases d'excitation et de détection) entre la cavité PF et les branches de polarisation-détection est assuré par une antenne filaire de forme L placée à l'intérieur de la cavité au centre du miroir fixe. Cette antenne assure la conversion réversible de l'onde électrique du câble à l'onde électromagnétique libre, sa longueur optimale est $\lambda/4$.



Le dispositif utilisé lors de cette étude couvre la gamme spectrale de 4 GHz à 20

GHz. Les dimensions des miroirs sont : $a = 0,4$ m, $R = 0,8$ m et $L = 1,2$ m. La figure 3.4 présente un schéma de la cavité résonante.

Pour une fréquence $\nu = 12$ GHz, les modes de la cavité ont une largeur spectrale de $\Delta\nu = 400$ KHz. Selon l'équation (3.15) Q vaut $3 \cdot 10^4$.

Pour une distance L entre les deux miroirs de 657 mm, L'ISL vaut 228,8 MHz.

La fréquence de coupure basse est de 4 GHz. Cette valeur est obtenue de l'équation 3.13 à condition de résonance de la cavité ($N \ll 1$). La fréquence de coupure haute est de 20 GHz. C'est la fréquence maximale délivrée par le synthétiseur.

Jet Supersonique

Dès 1975, le jet supersonique [42, 43] s'est imposé comme un outil très efficace pour refroidir les molécules. Cette technique peut être couplée à différents types de spectromètres dans tous les domaines spectraux. Deux grandeurs caractérisent la performance du jet : la température et la densité des molécules.

Dans le cas de la spectroscopie de rotation, le jet supersonique est une technique visant à surmonter deux difficultés qui surviennent lorsque l'on souhaite étudier les spectres à haute résolution des molécules. La première est la nécessité d'obtenir un échantillon de molécules à une température suffisamment faible pour éviter la dissociation thermique et pour peupler uniquement les niveaux bas en énergie. Cela permet de simplifier les spectres de rotation. Les transitions de rotation observées dans les spectres correspondent à des nombres quantiques de rotation J typiquement inférieurs à 10. La deuxième difficulté réside dans la recherche d'un milieu moléculaire isolé de toute interaction extérieure. A la sortie de l'orifice, une zone de jet favorise les collisions à deux et trois corps, ce qui offre la possibilité de former des complexes. La zone collisionnelle est suivie d'une zone diluée qui permet de stabiliser et d'isoler l'échantillon hors l'équilibre thermodynamique.

Principe du jet : Le jet supersonique est obtenu lors de l'expulsion d'un gaz dans un milieu dont la pression est très grande par rapport à la pression extérieure. Dans l'enceinte où s'effectue la détente adiabatique, un vide poussé ($P_{vide} \simeq 10^{-9}$ bars) doit être maintenu à l'aide d'un groupe de pompage dans la cavité PF. Le mélange du gaz étudié est injecté dans la cavité à une pression de (1 à 5 bars) via un orifice. Les dimensions et la géométrie de ce dernier conditionnent les propriétés

d'écoulement, plus particulièrement la température limite atteinte. Les collisions présentes durant cette détente permettent de convertir l'énergie thermique en énergie cinétique de translation le long de l'axe du jet.

En se basant sur la thermodynamique, ce transfert est caractérisé par l'équation suivante :

$$h + \frac{v^2}{2} = h_0 \quad (3.16)$$

avec h_0 l'enthalpie massique statique du gaz, h l'enthalpie massique dynamique du gaz et v la vitesse moyenne du gaz.

L'enthalpie est la fraction d'énergie interne du fluide susceptible d'être convertie en énergie cinétique. Comme $dh = C_p dT$ pour un gaz parfait, la différentielle de l'équation 3.16 conduit à :

$$C_p T + \frac{v^2}{2} = C_p T_0 \quad (3.17)$$

C_p est la capacité calorifique massique du gaz. T_0 est la température avant la détente.

L'équation 3.17 montre que l'augmentation de la vitesse adiabatique d'un gaz s'accompagne d'un abaissement de sa température.

La température, la densité moléculaire et la pression sont des caractéristiques très importantes pour préciser l'efficacité d'un jet. Elles sont calculées d'une façon analytique pour un gaz monoatomique à une distance X du jet :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}(\gamma-1)M^2} \quad (3.18)$$

avec T_0 , P_0 et ρ_0 sont la température, la pression et la densité dans le réservoir ; T , P et ρ sont les mêmes quantités dans le faisceau. γ est le coefficient de Poisson du gaz détendu et M est le nombre de Mach. Si le gaz en expansion est traité comme un milieu continu, la méthode des caractéristiques peut être utilisée pour déterminer le nombre de Mach en fonction de la distance en aval du jet.

$$M = A(X/D)^{\gamma-1} \quad (3.19)$$

D est le diamètre du jet et A est une constante qui dépend de γ . Pour un gaz monoatomique A vaut 3,26. Selon le mouvement moléculaire impliqué, la relaxation

de l'énergie interne assurée par les collisions à deux ou trois corps dans le jet est différente. Son efficacité dépend de l'écart entre les niveaux d'énergie. Le refroidissement de la température de translation est efficace et peut atteindre des températures très basses rapidement, vu le faible écart entre les niveaux d'énergie (énergie de translation non quantifiée). Pour la rotation, ce processus est efficace pour les niveaux proches de l'état fondamental (resserrement des niveaux de rotation). Le refroidissement vibratoire est incomplet à cause de l'écart plus important entre les niveaux d'énergie. Contrairement à la rotation, cet écart augmente de plus en plus qu'on se rapproche de l'état fondamental. Les ordres de grandeur des différentes températures sont : $T_{trans} < T_{rot} \ll T_{vib}$ avec typiquement T_{rot} de quelques Kelvins et T_{vib} de quelques dizaines de Kelvins. Le refroidissement de l'échantillon ne nécessite que des collisions à deux corps, tandis que la formation de complexes nécessite des collisions à trois corps. Les taux de collision à deux Z_2 et trois Z_3 corps sont donnés par les équations suivantes :

$$Z_2 = \frac{P_0 \cdot D}{T_0} \quad (3.20)$$

$$Z_3 = \frac{P_0^2 \cdot D}{T_0^2} \quad (3.21)$$

La probabilité par unité de temps qu'une molécule effectue une collision est proportionnelle à la pression. Pour les collisions à deux corps, Z_2 est proportionnel à la quantité $P_0 D$. Cette grandeur représente le nombre total de collisions effectuées par une molécule avant d'atteindre un nombre de Mach donné. P_0 est la pression résiduelle du gaz dans la cavité soumise au vide P_r . Le gaz résiduel génère des ondes de compression qui s'accumulent pour former des perturbations de choc oblique. Ces perturbations compriment le gaz et le défléchissent vers l'axe du jet. Les gaz monoatomiques inertes (Hélium, Néon, Argon ...) sont préférables aux gaz moléculaires pour obtenir les températures les plus basses car ils ne stockent pas d'énergie dans des degrés de liberté vibratoires et rotatifs. Par conséquent, pour un taux d'expansion donné, ils atteindront une température plus basse. Selon la référence [44], un jet libre d'hélium pur est capable de refroidir à 0,03 K, et un jet d'argon pur peut être refroidi à 2 K par expansion sous vide à partir de la température ambiante.

Pour avoir un refroidissement efficace au niveau du jet, le gaz moléculaire étudié dans ce manuscrit a été fortement dilué (1%) dans le gaz monoatomique ou gaz porteur. Lors de la détente, l'énergie interne du gaz est transférée par collision en énergie de translation d'ensemble. Donc, le gaz minoritaire est refroidi et se déplace à la vitesse du gaz porteur.

Dans le cas d'un gaz monoatomique la vitesse d'écoulement du jet supersonique (u) s'exprime :

$$u = \sqrt{\frac{5RT_0}{M_m}} \quad (3.22)$$

avec R la constante des gaz parfaits et M_m la masse molaire du gaz considéré. Dans le tableau 3.1, on présente la vitesse \vec{u} des gaz porteurs les plus utilisés pour une température de 300 K. Dans le cas du notre spectromètre la température rotation-

Gaz monoatomique	Vitesse u
Hélium He	1760 ms ⁻¹
Néon Ne	790 ms ⁻¹
Argon Ar	560 ms ⁻¹

TABLEAU 3.1 – Vitesse u des gaz porteurs les plus utilisés pour une température de 300 K

nelle dans le jet supersonique est de 1 à 5 K pour $J=0-10$. Ce refroidissement réduit la densité des spectres.

Jet supersonique pulsé Pour un meilleur refroidissement, le jet est en mode pulsé : le mélange (gaz étudié–gaz porteur) sera injecté d'une manière discontinue dans la cavité via un injecteur commandé électriquement. Entre deux jets successifs, le vide est refait dans la cavité grâce à un système de pompage afin de limiter la présence du gaz résiduel. Le diamètre de l'orifice pour ce jet pulsé est de 1 mm relativement grand par rapport au jet en continu. En plus son efficacité de refroidissement, le jet pulsé peut limiter la consommation de produit en comparaison avec le jet en continu.

Avantages et inconvénients du jet supersonique

La spectroscopie à haute résolution dans les jets supersoniques offre de nombreux avantages et opportunités. Les plus importants sont :

- Dans la détente adiabatique, uniquement les niveaux les plus bas sont peuplés. Cela résulte en une signature spectrale moins dense contenant les transitions rotationnelles de l'état fondamental en majorité pour des $J < 10$. Les transitions issues des niveaux d'énergie excités sont éliminés. Cette population condensée aux niveaux de basse énergie augmente la sensibilité de détection des transitions en augmentant leurs intensités.
- Le refroidissement à une température $T = 1 - 5$ K réduit au minimum l'effet Doppler causé par l'agitation thermique. Également l'effet de la pression est suspendu. Ceci résulte en des transitions moléculaire très fines (la largeur à mi-hauteur FWHM est inférieur à 10 KHz) permettant la spectroscopie de très haute résolution.
- Lors de la détente, le grand nombre de collisions peut favoriser la formation des clusters (collisions à trois corps), difficiles à synthétiser dans les conditions standard. Par conséquent, l'expansion supersonique est devenue un outil très utilisé pour générer des complexes van der Waals et des complexes à liaisons hydrogène.

Les inconvénients de cette technique résident dans le fait que le gaz moléculaire ne soit pas à l'équilibre thermodynamique.

- Dans le jet, le gaz moléculaire n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Le calcul de la population des états n'est plus accessible selon la distribution de Boltzman. Par conséquence, aucune quantification des intensités et des concentrations n'est possible.
- Bien que la simplification des spectres permet de définir les trois constantes rotationnelles indispensables pour toutes études spectroscopiques, elle ne donne pas accès aux constantes rotationnelles d'ordre supérieur.

Injection et effet Doppler

Dans la cavité PF résonnante, le mélange moléculaire est injecté dans la même direction que l'axe de la cavité. Cette configuration de jet parallèle a une influence

sur le profil des raies observées. Les molécules sont excitées par un champ électromagnétique stationnaire qui résulte de la superposition de deux ondes avec des vecteurs d'onde $-\vec{k}$ et \vec{k} parallèles à \vec{u} (figure 3.4). Les molécules vont émettre un signal de deux fréquence ν_r (signal direct des molécules) et ν_f (son écho sur le miroir). Le signal capté est la somme de ces deux signaux. La fréquence centrale ν_0 et la vitesse de gaz \vec{v}_{gaz} s'expriment de la manière suivante :

$$\nu_0 = \frac{\nu_f + \nu_r}{2} \quad (3.23)$$

$$v_{gaz} = \frac{c \Delta\nu}{2 \nu_0} \quad (3.24)$$

avec $\Delta\nu = \nu_f - \nu_r$ l'écart en fréquence. Cet écart varie selon le gaz porteur (He, Ar, Ne ...) ainsi que selon la fréquence de travail (l'écart augmente avec la fréquence). La figure 3.5 représente une transition de l'état fondamental du trans-méthyleglyoxal. La raie figure clairement l'effet Doppler.

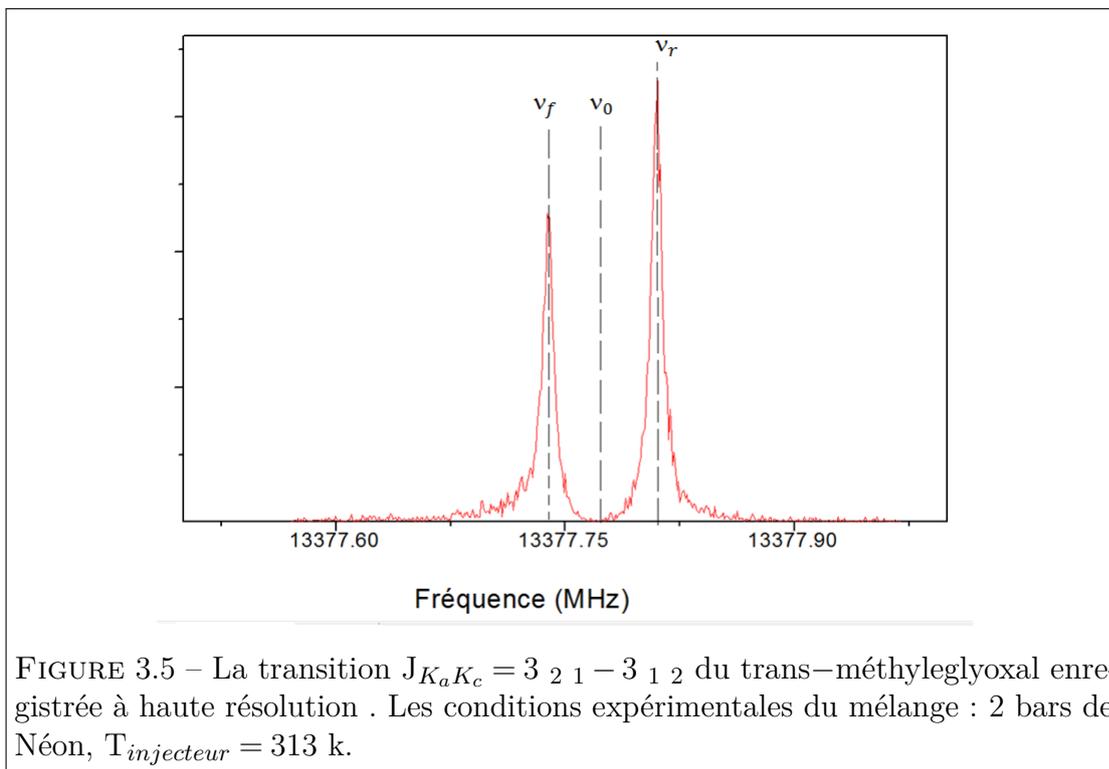
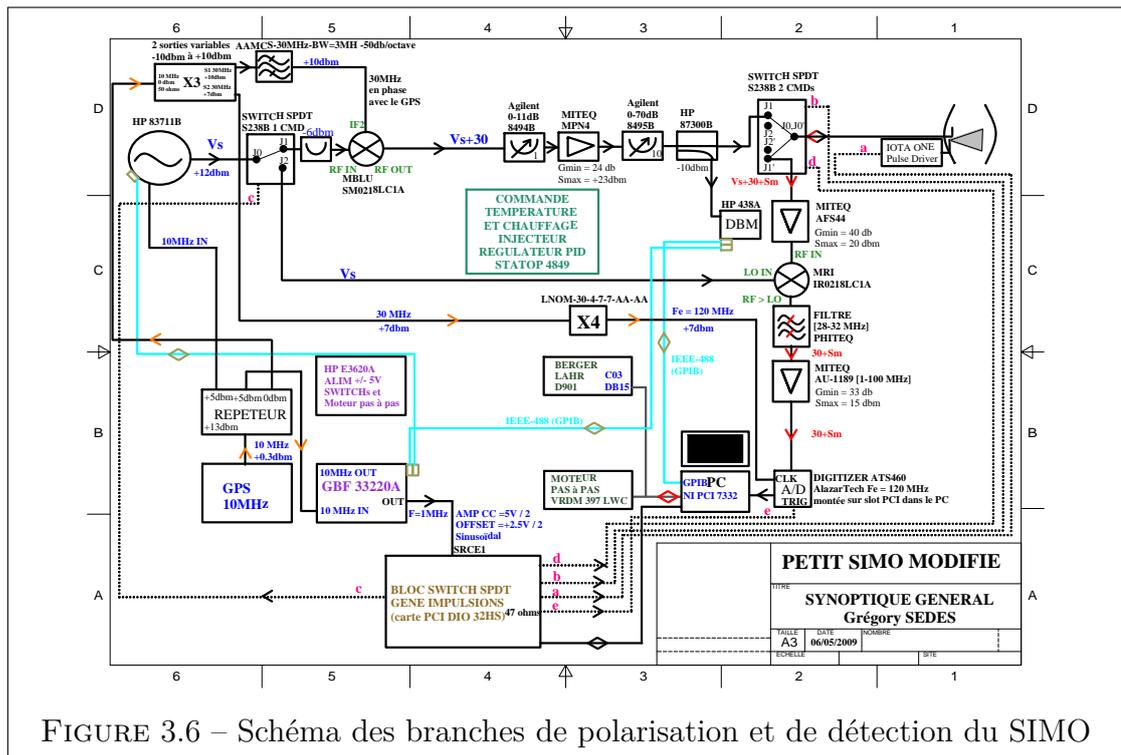


FIGURE 3.5 – La transition $J_{K_a K_c} = 3_{2 1} - 3_{1 2}$ du trans-méthyleglyoxal enregistrée à haute résolution . Les conditions expérimentales du mélange : 2 bars de Néon, $T_{injecteur} = 313$ k.

Synoptique du spectromètre

La figure 3.6 présente la synoptique de SIMO. Le synthétiseur de fréquence délivre une fréquence micro-onde ν_s ($1 < \nu_s < 20$ GHz). Il est phasé avec un générateur d'impulsion sur un signal à horloge Rubidium de fréquence 10 MHz. La fréquence ν_s est commutée par l'interrupteur S238B 1 avec un temps de montée très court (de l'ordre de la nano-seconde). Cet interrupteur est suivi d'un mélangeur



MBLU qui sert à mélanger ν_s du synthétiseur à une fréquence de 30 MHz issue du tripleur de fréquence. Le signal récupéré par cette opération ($\nu_s + 30$ MHz) traverse un couple d'atténuateurs 8494B et 8455B à pas variable et un amplificateur MPN4 à gain fixe. Cet ajustement respecte la condition de l'impulsion $\pi/2$ ce qui assure une polarisation maximale du gaz dans la cavité. L'impulsion est enfin transmise via l'interrupteur rapide S238B 2 à l'antenne dans la cavité PF.

Après l'interaction de l'échantillon, le signal moléculaire émis de fréquence ($\nu_s + 30 + S_m$) est capté par l'antenne vers la branche de détection. La cavité PF agit comme un filtre passe-bande de largeur de 1 MHz. La différence entre tout signal

moléculaire détecté et la fréquence de polarisation doit être inférieure à 1 MHz. Le signal traverse un bloc d'un amplificateur AFS544. Or le signal moléculaire a une fréquence comprise entre 6 et 20 GHz. La carte d'acquisition AT5460, placée dans le PC enregistre les signaux à basse fréquences en les échantillonnant à une fréquence de 120 MHz. Pour cela le signal moléculaire doit être abaissé par hétérodynage à 30 MHz ($30 + S_m$). Cette opération est assurée par un mélangeur MRI. La carte d'acquisition AT5460 est placée dans le PC. Son rôle est d'échantillonner le signal moléculaire à la fréquence de 120 MHz. La mémoire de la carte permet d'enregistrer, au maximum de résolution, un point tous les 0,46 KHz.

Pilotage—Environnement Labview

Le spectromètre est contrôlé par un programme de pilotage développé sous environnement graphique Labview (National Instrument). Ce programme est divisé en deux écrans. Le premier présente l'interface utilisateur. Cette partie est visible durant le fonctionnement du programme. Par contre, le deuxième écran représente le diagramme des fonctions, et reste invisible à l'utilisateur durant le fonctionnement du programme.

Le fonctionnement du spectromètre est totalement automatisé à l'exception de l'atténuation qui est contrôlée manuellement. L'interface utilisateur permet de contrôler tous les paramètres en temps réel durant l'expérience (figure 3.7).

- La durée d'ouverture de l'injecteur (Injection Duration) : ce paramètre permet de conditionner la qualité du jet. Dans ce but, la durée doit être choisie pour que la quantité de molécules dans le jet soit suffisante et que le système de pompage soit capable d'assurer le vide.
- Le temps de vol des molécules avant l'impulsion (Flight time delay) : c'est la durée entre l'injection du gaz et la polarisation microonde. Ce temps doit être optimisé d'une manière à avoir suffisamment de gaz au centre de la cavité durant l'impulsion.
- La durée de l'impulsion microonde (MW pulse duration) : ce paramètre représente la durée des créneaux microondes durant lesquels le gaz est soumis à l'impulsion excitatrice.

- Le retard entre l'impulsion et la détection (Heterodyne Delay) : c'est le retard introduit entre la fin de l'impulsion microonde et la commutation du signal vers la branche de détection.
- La fréquence d'injection (Injection Frequency) : ce paramètre détermine le nombre maximal de mesures effectuées par seconde.
- Le nombre de points : le nombre d'échantillon enregistré conditionne la durée d'acquisition et par suite la résolution spectrale. Le nombre de point N varie entre 8192 et 262144... La résolution obtenue pour chaque valeur N est représentée par la formule suivante : $\delta\nu = \frac{120 \cdot 10^6}{N}$ avec 120 MHz la fréquence d'échantillonnage de la carte d'acquisition.

L'interface utilisateur comporte deux modes d'acquisition :

- Le mode basse résolution : il permet le balayage automatique sur une gamme de fréquences choisie. Les paramètres doivent être réglés, notamment les durées des impulsions, le nombre de répétitions et le pas en fréquence. Les signaux moléculaires sont alors mesurés, avec une précision de quelques centaines de kHz. (figure 3.8)
- Le mode haute résolution : il permet d'accumuler les acquisitions à une fréquence donnée. Le signal observé est alors de meilleure qualité et d'une précision de quelques kHz. (figure 3.5)

En général, pour la recherche des signaux inconnus pour une molécule, le mode basse résolution est utilisé en premier pour avoir un spectre sur une large gamme de fréquences. Une fois les transitions localisées à quelques centaines de kHz près, on applique le mode de haute résolution en augmentant le nombre de points ainsi que le nombre d'accumulation. La précision dans cette étude (65536 points) est de 1,8 kHz. La dernière étape consiste à calculer la fréquence ν_0 qui n'est autre que la moyenne des deux composantes Doppler.

3.3 Spectromètre millimétrique et sub-millimétrique

En absence de toute étude spectroscopique antérieure, les spectres simplifiés enregistrés dans le domaine micro-onde 2 – 20 GHz sont suffisants pour déterminer les trois constantes rotationnelles A, B et C. Le spectromètre SIMO permet

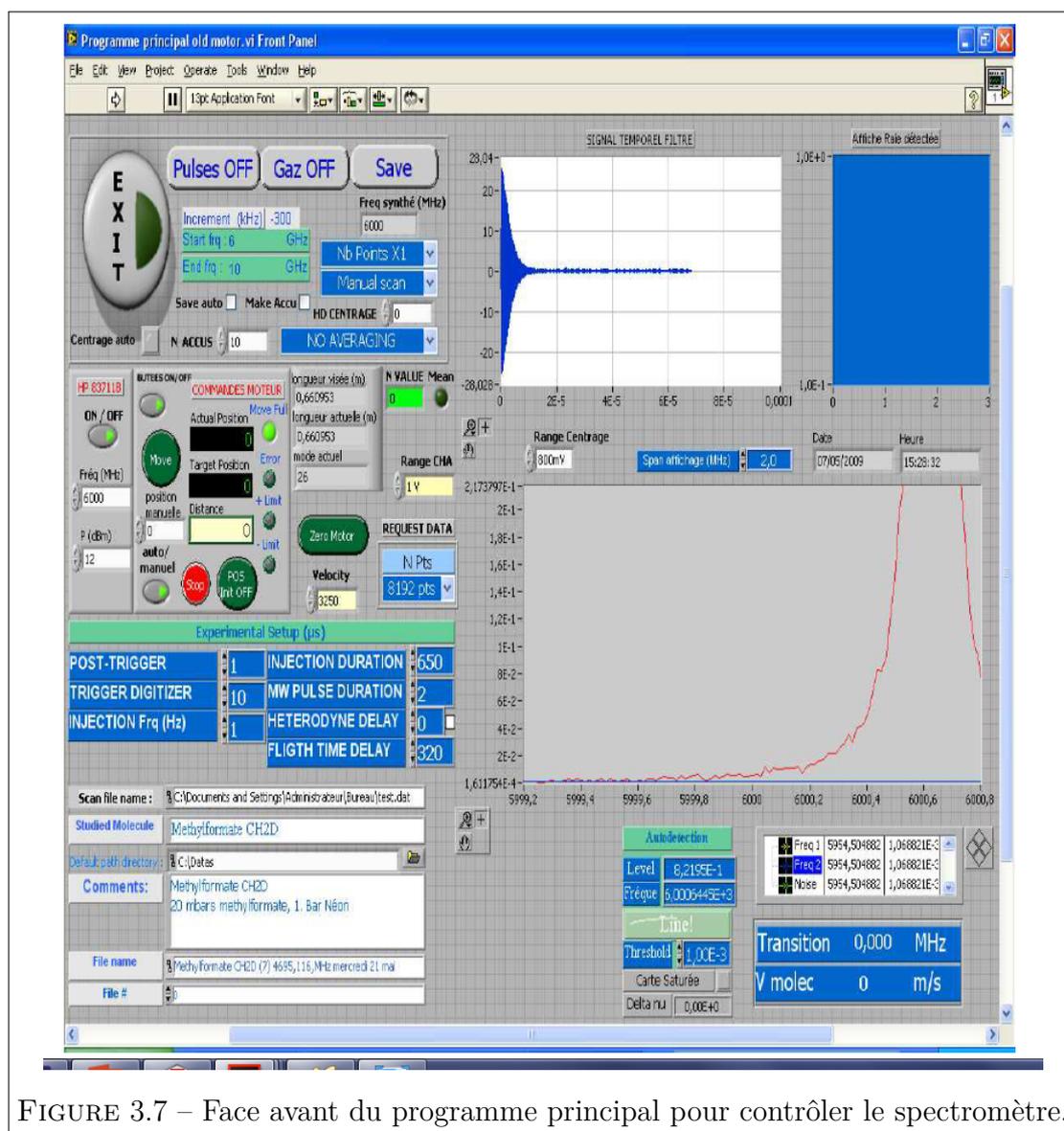


FIGURE 3.7 – Face avant du programme principal pour contrôler le spectromètre.

d'observer un spectre de rotation pur limité en nombre de raies. L'état fondamental est uniquement vu. Le spectromètre millimétrique et sub-millimétrique permet d'exploiter une gamme spectrale plus large, avec un spectre plus dense enregistré à la température ambiante. Cette option offre la possibilité d'accéder aux constantes rotationnelles d'ordre supérieur et d'observer le spectre de rotation des états excités. Ces deux techniques différentes sont complémentaires pour une étude spectroscopique complète.

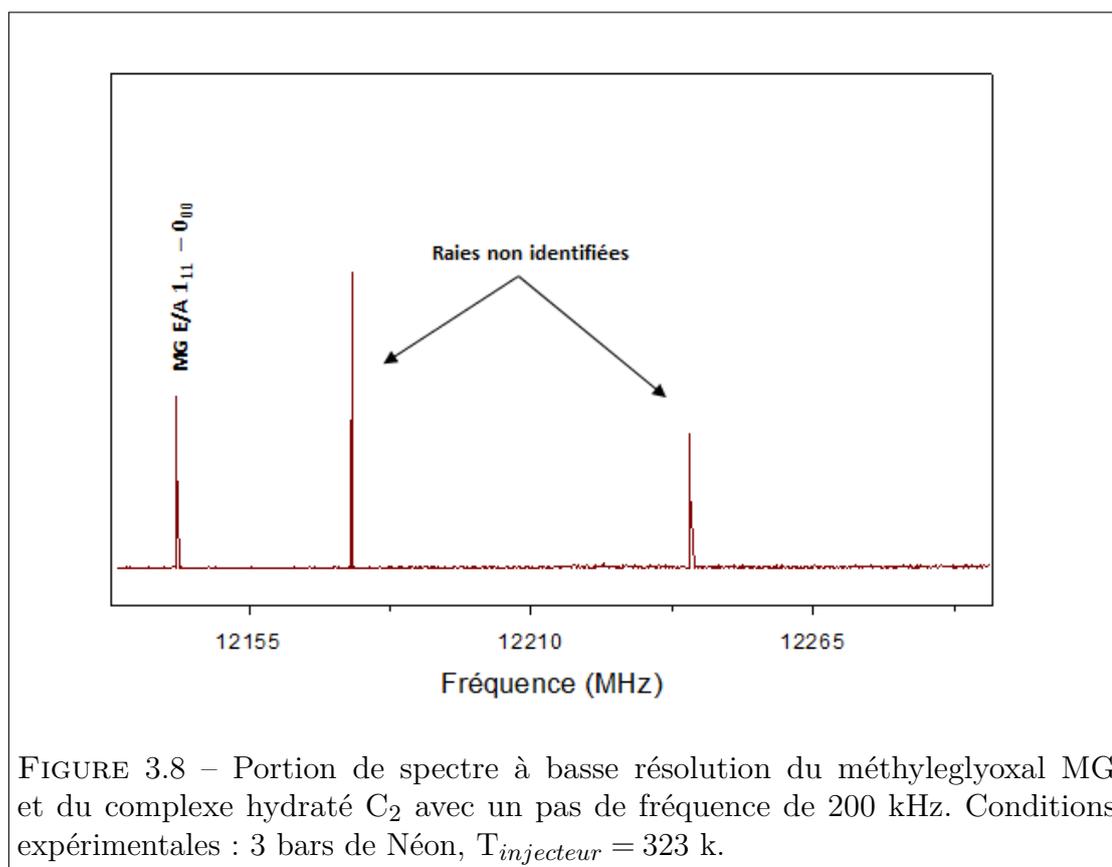


FIGURE 3.8 – Portion de spectre à basse résolution du méthyleglyoxal MG et du complexe hydraté C_2 avec un pas de fréquence de 200 kHz. Conditions expérimentales : 3 bars de Néon, $T_{injecteur} = 323$ k.

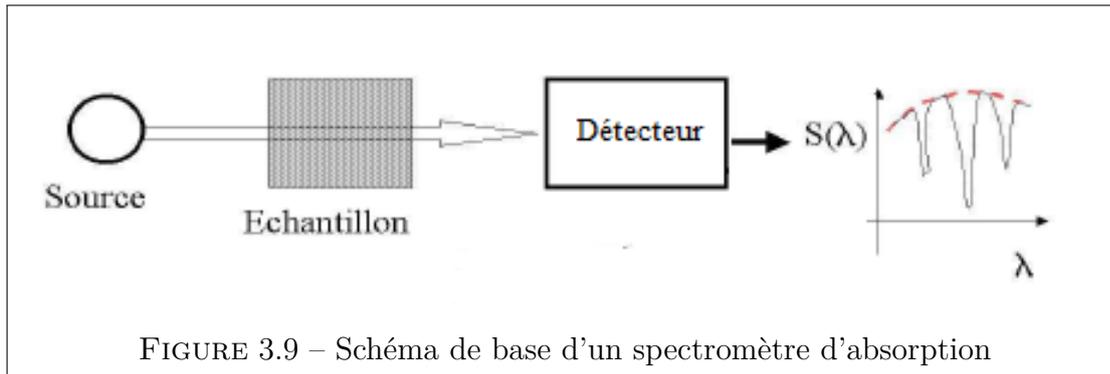
Le spectromètre millimétrique et sub-millimétrique de Lille est basé sur la spectroscopie d'absorption. Donc, on récupère le signal de lumière atténué passant à travers l'échantillon (figure 3.9). Pour cela le spectromètre basé sur cette méthode de spectroscopie est formé d'une source de lumière pour sonder l'échantillon. Les raies absorbées depuis les niveaux d'excitation inférieurs vers les niveaux les plus élevés de l'échantillon sont observées au niveau d'un détecteur.

La loi de Beer-Lambert est une relation empirique qui décrit l'absorption d'une radiation par un échantillon. Elle s'exprime sous la forme suivante :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (3.25)$$

avec

- I_0 est l'intensité incidente de la radiation.
- I est l'intensité transmise.



- α le coefficient d'absorption.
- l est la longueur du chemin parcouru.

3.3.1 Description du dispositif

Pour réaliser les spectres expérimentaux dans la gamme de fréquence 150 – 500 GHz, j'ai utilisé un spectromètre millimétrique et sub-millimétrique à haute résolution développé au laboratoire PhLAM par Laurent Margulès et Roman Motiyenko. C'est un spectromètre d'absorption formé d'une source, d'une cellule d'absorption et d'un détecteur. Le schéma du spectromètre est donné dans la figure 3.10.

La source utilisée est un synthétiseur de fréquence commercial (Agilent E8257D) ayant un signal de sortie de 12,5–18,3 GHz. Pour atteindre le domaine millimétrique-submillimétrique, la technique de génération d'harmonique à partir du synthétiseur de fréquence est utilisée sous forme d'une multiplication de fréquence. Cette multiplication est réalisée en deux parties :

- Un multiplicateur actif, AMC-10 de Virginia Diodes, de facteur 6 permet de produire des fréquences dans la gamme (75 – 110 GHz).
- Des multiplicateurs passifs x2, x3, x5, x6, x9 (Virginia Diodes, Inc.) sont utilisés, permettant de couvrir la gamme de fréquences 150 – 990 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 cellule d'absorption est un tube en acier inoxydable de diamètre de 6 cm et d'une longueur de 220 cm.

Les signaux atténués par l'échantillon durant leur passage dans la cellule sont

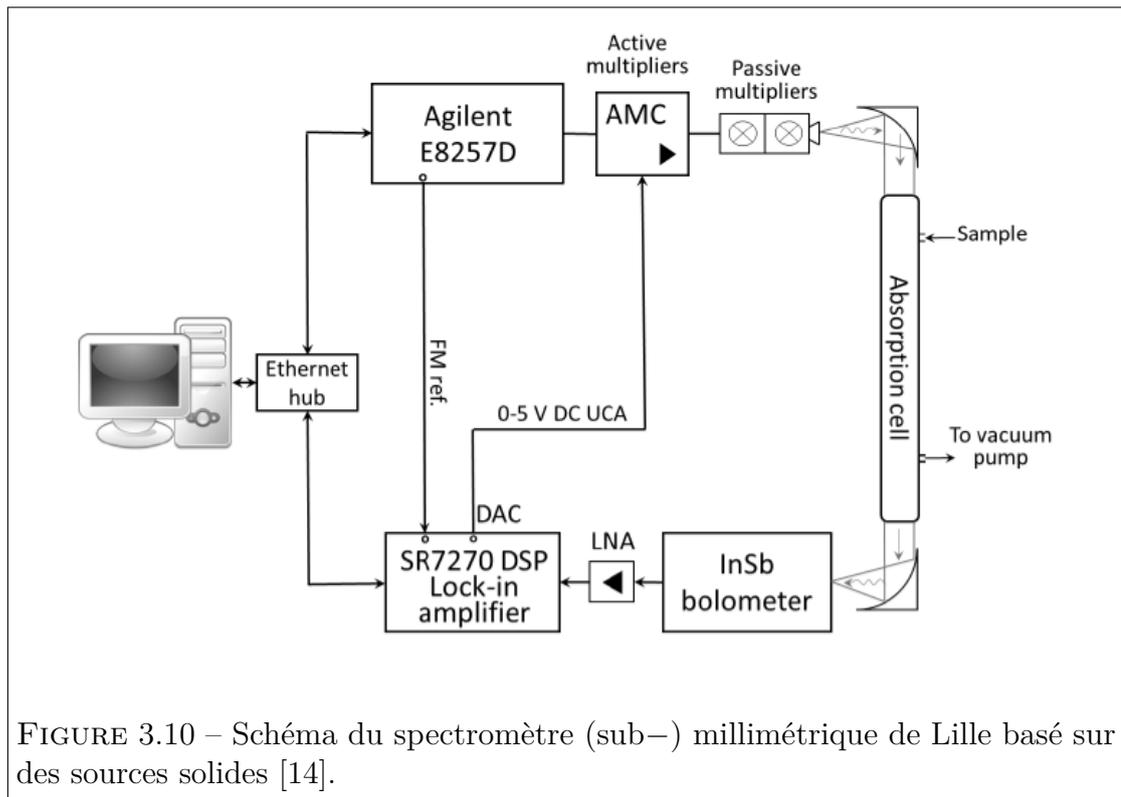


FIGURE 3.10 – Schéma du spectromètre (sub-) millimétrique de Lille basé sur des sources solides [14].

collectés par un détecteur. Au laboratoire PhLAM, deux types de détecteurs sont utilisés :

- Le bolomètre à électrons chauds : c'est un détecteur à large bande du rayonnement électromagnétique basé sur la variation de la résistivité du cristal provoqué par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. Il est constitué des éléments absorbants formant une couche mince métallique relié à un dissipateur de chaleur. Ce détecteur présente une très grande sensibilité pour les longueurs d'onde millimétriques–submillimétriques (60 GHz – 700 GHz). Il est refroidi par l'hélium liquide (4 K).
- Une série de détecteurs basés sur des diodes à barrière Schottky WR15ZBD, WR10ZBD, WR5.1ZBD et WR3.4ZBD peut également être utilisée dans la gamme de fréquence 50 – 330 GHz. Ces détecteurs offrent une grande réactivité et un temps de réponse extrêmement rapide.

La spectroscopie d'absorption consiste à détecter un signal moléculaire atténué, donc très faible par rapport au signal incident ou signal de fond. Dans le but

d'améliorer la sensibilité du spectromètre, la modulation de fréquence de la source et la détection synchrone en harmonique sont utilisés. Le signal atténué détecté à la sortie de la cellule est amplifié par un amplificateur à faible bruit avant d'être envoyé vers l'amplificateur synchrone SR7270DSP. La modulation de fréquence est fournie par le générateur de basse fréquence interne de la source de référence. Le signal de modulation est également alimenté par l'amplificateur de verrouillage qui sert à démoduler le signal détecté. La fréquence de modulation typique se situe dans la gamme de fréquences 10 – 25 kHz. La démodulation du signal détecté peut être effectuée à $1f$ ou $2f$, mais la démodulation $2f$ est préférée pour faire un meilleur compromis pour un bon rapport signal/bruit. Le spectromètre est contrôlé par ordinateur à travers un protocole Ethernet standard. L'ordinateur utilise des logiciels développés au laboratoire pour l'envoi des commandes et pour la réception et visualisation des données à partir du matériel. Le processus d'acquisition spectrale est entièrement automatisé. Pour une description détaillée du spectromètre millimétrique–submillimétrique de Lille, il est possible de consulter les références [45, 46] et le Manuscrit de thèse de O. Zakharenko [14].

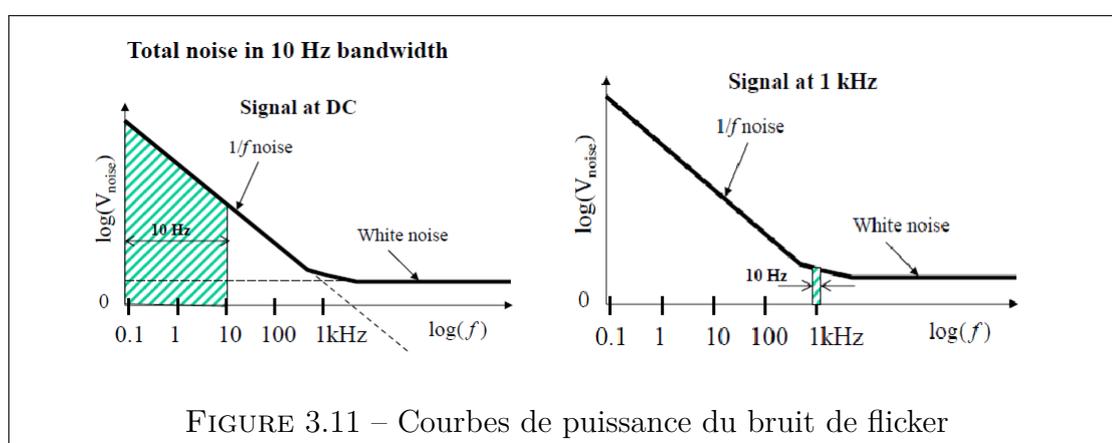
Modulation de fréquence et Détection synchrone

La détection synchrone est un moyen de minimiser l'influence du bruit sur le signal utile. Elle s'appuie sur la modulation de la source pour être dans une zone de bruit minimum. Or, le bruit de flicker (rose ou de scintillement) est un bruit basse fréquence. Il est lié à la présence des impuretés au niveau des semi-conducteurs (absorptions et relâchements aléatoires de porteurs). Ce bruit est représenté par un coefficient empirique (K). Il est lié aux caractéristiques des composants. Sa dépendance spectrale en basses fréquences évolue en $1/f$. La détection synchrone est constitué des étapes suivantes :

- Modulation à une fréquence f_m : pour cette zone de fréquence, le bruit est minimum (élimination du bruit en $1/f$).
- Amplification Sélective : la réduction de la bande de fréquence utile occupée par la modulation. Forte atténuation du bruit hors bande.
- Démodulation par multiplication synchrone : transposition autour de zéro des fréquences synchrones de f_m .

- Moyenneur (Fréquence de coupure f_c) : Récupération des signaux avec une bande passante d'autant plus étroite que la constante de temps du moyenneur est grande.

Dans le but d'assurer une mesure dans la zone de bruit minimal, la source est modulée afin d'effectuer la mesure sur une fréquence donnée. Dans ce cas, le capteur est alimenté via une fréquence de modulation (figure 3.11). Le choix de la fréquence de modulation est lié à la zone de fréquence où le détecteur, sensible à la phase DSP (Lock in amplifier) du bruit, est minimum. Le rôle du filtre sélectif va consister à ne conserver en sortie de chaîne que la fréquence de modulation f_m .



Enregistrement du spectre

Pour enregistrer le spectre, le mode de balayage étagé est appliqué. Dans ce mode, l'intervalle de temps entre deux fréquences successives est d'environ 25 ms. Le balayage de la source de rayonnement se fait des basses fréquences vers les hautes fréquences. Pour éviter le décalage de fréquence permanent dans les raies spectrales observées, la relation $T = 5\tau$ doit être respecté, avec T le temps de la commutation de fréquences et τ la constante de temps de l'amplificateur synchrone. Ceci signifie que τ est de l'ordre de 5 ms. Le profil de raie le plus adapté est celui de Voigt. Afin d'avoir une bonne qualité d'ajustement du spectre, le nombre de points expérimentaux est choisi de manière à avoir au moins 10 points de la largeur à mi-hauteur de la raie moléculaire. Le pas de fréquences typique dépend de la zone scannée : il varie de 0,03 MHz à 150 GHz et de 0,16 MHz à 1,5 THz.

Caractéristiques du spectromètre

- La gamme spectrale du spectromètre est 150 – 1520 GHz.
- La capacité de couverture des fréquences est de plus que 80% de la gamme du spectromètre.
- La résolution est limitée par effet Doppler. En général, le profil de Voigt est utilisé avec des contributions Doppler et Lorentz presque égales.
- La sensibilité typique vaut $\alpha_{min} = 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$
- La précision des raies isolées sur le spectre est estimée de 30, 50 et 100 kHz (dépend de la forme et l'intensité) de la raie
- Le temps d'acquisition est de 35 ms/point (minimal : 25 ms/point)
- Les détecteurs utilisés sont les détecteurs solides et le bolomètre. L'avantage du bolomètre est que le spectre enregistré est moins bruité.

3.4 Calculs de chimie quantique

3.4.1 Introduction

La chimie quantique est une branche de la chimie théorique qui applique la mécanique quantique aux systèmes moléculaires afin d'étudier leurs propriétés (chimiques). L'équation de Schrödinger (équation du mouvement quantique) et autres postulats fondamentaux de la mécanique quantique permettent de décrire le comportement électronique et nucléaire des molécules, responsable des propriétés chimiques. Le développement des programmes d'application de calculs numériques a permis la progression de la chimie moderne. Plusieurs ouvrages disponibles dans la littérature présentent les applications des calculs de chimie quantique [47, 48].

Les méthodes de chimie quantique permettent d'étudier un grand nombre de propriétés moléculaires. Ainsi, pour tout système moléculaire, le calcul peut fournir :

- des grandeurs énergétiques : l'énergie électronique totale, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique.
- des grandeurs géométriques : longueurs et angles de liaison, conformations.
- des propriétés spectroscopiques : les spectres ultraviolet–visible, infrarouge et micro–onde, spectres de luminescence.

- des propriétés électriques : les moments dipolaires.
- des propriétés magnétiques : les déplacements chimiques et constantes de couplage de RMN, susceptibilités et couplages magnétiques ...
- des grandeurs thermodynamiques : l'enthalpie, l'entropie et l'énergie de Gibbs

Les outils de calculs de chimie quantique sont très nombreux. Ils sont répartis selon deux grandes approches pour le traitement des systèmes :

- La mécanique moléculaire (MM) : cette méthode est basée sur les lois de la physique classique. Le système moléculaire est considéré comme un ensemble de boules (atomes) liées par des ressorts (liaisons). L'énergie totale du système est calculée une fois que sont connus les longueurs des liaisons, les angles et les énergies nécessaires pour les mouvements d'étirement et du pliage des ressorts. Dans ce type de calculs, la géométrie doit être bien choisie afin d'optimiser la structure de basse énergie. La rapidité de cette méthode reste un avantage précieux.
- Les méthodes de structure électronique : Elles sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger (les lois de la mécanique quantique). Il y a trois grandes familles fondamentales de ces méthodes :
 - Méthodes ab-initio : ces méthodes sont les plus simples pour le calcul de la structure électronique. Elles décrivent les différentes configurations des électrons de la molécule en calculant une énergie et une fonction d'onde. Dans le cas d'une molécule possédant plus qu'un électron, l'équation de Schrödinger est résolue numériquement en prenant en considération plusieurs approximations nécessaires. Les calculs de la méthode ab-initio sont précis mais convergent lentement.
 - Méthodes semi-empiriques SE : Ces méthodes sont hybrides car l'équation de Schrödinger est résolue avec une partie des paramètres donnés par l'expérience. Ces calculs sont très rapides mais le désavantage est que le choix des paramètres empiriques est délicat.
 - Méthodes de la fonctionnelle de densité (DFT) : L'objectif principal de cette méthode est de remplacer la fonction d'onde par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. De cette façon, le nombre de variables $3N$ (où N est le nombre total de particules

du système) se réduit à 3, la densité étant seulement fonction de trois variables.

3.4.2 La méthode Hartree–Fock

La méthode *ab initio* la plus simple de calcul de structure électronique est le schéma Hartree–Fock (HF), dans laquelle la répulsion Coulombienne électron–électron n’est pas prise en compte mais simplement l’effet moyen. Plusieurs ouvrages [47, 48] traitent en détails cette méthode. L’approximation de Born–Oppenheimer (chapitre 2 section 2.2) est notre point de départ dans les approches développées dans la suite. Nous nous intéressons dans cette section à la partie électronique de l’Hamiltonien. Dans un système à N électrons, le potentiel nucléaire (répulsion noyau–noyaux) est une constante. Si on néglige le terme de potentiel Coulombien V_{ee} , la partie électronique de l’Hamiltonien s’exprime comme une somme d’opérateurs mono–électroniques $\hat{h}(\vec{r})$:

$$H_{el} = \sum \hat{h}(\vec{r}) \quad (3.26)$$

avec \vec{r} le vecteur position, et \hat{h} l’Hamiltonien mono–électronique contenant les deux termes d’énergie cinétique T_e et potentielle V_{ne} (potentiel d’interaction électron–noyau).

Cette approximation est dite orbitale. Chaque orbitale moléculaire est considéré comme le produit des orbitales mono–électroniques. Dans ce cas, la fonction d’onde totale est subdivisée en des fonctions d’onde mono–électroniques $\phi_i(\vec{r})$:

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \phi_i(\vec{r}) = |\phi_1(\vec{r}_1), \phi_2(\vec{r}_2), \dots, \phi_n(\vec{r}_n)\rangle \quad (3.27)$$

n définit le nombre total des fonctions mono–électronique $\phi_i(\vec{r})$, sachant que $n \neq N$ car il est possible d’introduire des orbitales virtuelles. L’énergie totale du système E s’exprime de la façon suivante :

$$E = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (3.28)$$

Or, les électrons sont des fermions indiscernables (Principe de Pauli). Les fonctions d'onde mono-électroniques sont alors composées d'une fonction spatiale $\phi_i(r)$ et d'une fonction de spin (base orthonormale) :

$$\phi_i(r, s) = \phi_i(r)\sigma(s) \quad (3.29)$$

$\sigma(s)$ peut prendre deux valeurs : $s = 1/2$ et $s = -1/2$. Au cours de l'échange des électrons sur la même orbitale, la modification sera au niveau de la fonction de spin uniquement. En reprenant en considération les interactions électron-électron, l'Hamiltonien mono-électronique appelé opérateur de Fock $F(\vec{r})$ s'exprime, en unité atomique, sous la forme suivante :

$$F(\vec{r}) = \hat{h}(\vec{r}) + V^{HF}(\vec{r}) = -\frac{\Delta_r}{2} + \sum_{m=1}^M \left(-\frac{Z_m}{r_{m_r}} \right) + V^{HF}(\vec{r}) \quad (3.30)$$

$V^{HF}(\vec{r}) = \sum_{s \neq r}^N \frac{1}{V^{HF}(\vec{r}_{rs})}$ est le potentiel de l'interaction électron-électron. Avec l'opérateur de Fock, on transforme le problème à N électrons en un problème mono-électronique où chaque électron se déplace dans un potentiel moyen créé par les autres $N - 1$ électrons. La fonction d'onde totale Hartree Fock Φ^{HF} est le produit antisymétrique des spin-orbitales, et est décrite sur la base des fonctions $\phi_i(\vec{r})$. On peut construire un déterminant à partir de ces fonctions. Ce déterminant porte le nom de déterminant de Slater [49] et s'écrit sous la forme suivante :

$$\Phi^{HF}(1, \pm, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_n(\vec{r}_2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_n(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Comme déjà mentionné la base des fonctions $\phi_i(\vec{r})$ est orthonormale avec $1/\sqrt{N!}$ la constante de normalisation. On a $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ avec δ_{ij} le delta de Kronecker. Les propriétés de ce déterminant sont :

— L'échange des électrons est antisymétrique dans une orbitale.

- Deux électrons dans la même orbitale ont des spins opposés.
- L'orbitale moléculaire est une combinaison des orbitales atomiques.

Dans le but de déterminer les fonction $\phi_i(r)$, on applique une méthode de résolution variationnelle : le meilleur choix de Φ^{HF} est obtenu en minimisant l'énergie E par rapport à l'ensemble des paramètres définissant les orbitales moléculaires, en respectant la contrainte que les spin-orbitales sont orthonormales. En pratique, on part d'un ensemble d'orbitales moléculaires ϕ_i d'essai, on construit le déterminant de Slater et on calcule l'énergie correspondante.

L'énergie propre du système E_0 correspond à une fonction propre Ψ_0 et l'énergie E correspond à la fonction propre Ψ_{essai} . Cette énergie s'écrit :

$$E = \int \Psi_{essai}^* \hat{H} \Psi_{essai} \quad (3.31)$$

Le principe variationnel implique que $E \geq E_0$. En appliquant l'Hamiltonian de Hartree–Fock à la fonction d'onde Ψ (équation 3.27), on peut écrire l'énergie en fonction des spin-orbitales :

$$\langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle = \sum_{i=1}^{n/2} 2I_i + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.32)$$

avec n le nombre total des orbitales $\phi_i(r)$. Vu que chaque orbitale est occupée par deux électrons, la somme va de $i = 1$ jusqu'à $n/2$. I_i est l'intégrale mono-électronique, J_{ij} est l'intégrale Coulombienne et K_{ij} est l'intégrale d'échange définis par les relations :

$$I_i = \langle \phi_i(\vec{r}) | \hat{h}_{rs} | \phi_i(\vec{r}) \rangle \quad (3.33)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{s}) | \frac{1}{r_{rs}} | \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{s}) \rangle \quad (3.34)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{s}) | \frac{1}{r_{rs}} | \phi_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{s}) \rangle \quad (3.35)$$

Les équations Hartree–Fock sont définies comme :

$$\hat{F}_i |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad (3.36)$$

avec $i = 1 \dots n/2$

\hat{F}_i est l'opérateur de Fock. il s'écrit :

$$\hat{F}_i(\vec{r}) = \hat{h}_i(\vec{r}) + \sum_{i=1}^{n/2} (2\hat{J}_i(\vec{s}) - \hat{K}_i(\vec{s})) \quad (3.37)$$

avec :

- \hat{h}_i est l'opérateur mono-électronique.
- \hat{J}_i est l'opérateur Coulombien qui sert à décrire les interactions d'un électron avec les $N - 1$ autres électrons.
- \hat{K}_i est l'opérateur d'échange. Ce terme présente des complexités en raison de la condition d'antisymétrique de la fonction d'onde.

Les actions de $\hat{J}_i(\vec{s})$ et $\hat{K}_i(\vec{s})$ sont définies par :

$$J_i(\vec{s}) |\phi_j(\vec{s})\rangle = \langle \phi_i(\vec{r}) | \frac{1}{r_{rs}} | \phi_j(\vec{s})\rangle |\phi_j(\vec{s})\rangle \quad (3.38)$$

$$K_i(\vec{s}) \phi_j(\vec{s}) = \langle \phi_i(\vec{r}) | \frac{1}{r_{rs}} | \phi_j(\vec{r})\rangle \phi_j(\vec{s}) \quad (3.39)$$

Les équations de Fock doivent être résolues simultanément par des méthodes itératives appelées SCF (Self Consistent Field) [50]. Dans la pratique, ce type de méthode est formé de plusieurs étapes à suivre :

- on part d'un ensemble d'orbitales moléculaires ϕ_i d'essai, on construit le déterminant de Slater, on calcule l'énergie correspondante.
- on calcule les intégrales mono-électroniques h_{ii} et les intégrales bi-électroniques J_{ij} et K_{ij} .
- on diagonalise F, ce qui fournit un nouvel ensemble d'orbitales ϕ_i qui sont des fonctions propres de F.
- on répète le processus jusqu'à convergence.

Ce processus d'itération est utilisé jusqu'à atteindre une convergence sur l'énergie pour laquelle une fonction d'onde sera calculée. Le défaut de la technique HF est que la corrélation électronique de spins opposés n'est pas prise en considération. Pour cela, pour un état fondamental d'énergie E_0 , on aura toujours $E_{HF} \geq E_0$. De nombreux types de calculs, connus sous le nom de méthodes post-Hartree-Fock, commencent par un calcul Hartree-Fock et sont ensuite corrigés pour la répul-

sion électron–électron (corrélation électronique). La théorie de perturbation de Moller–Plesset (MP n) et la théorie des clusters couplés (CC) sont des exemples de ces méthodes post–Hartree–Fock.

3.4.3 Méthode Perturbative Moller–Plesset (MP n)

Cette méthode post–HF [51] prend en compte les effets de corrélation électronique sous forme d’une perturbation (la théorie de perturbation de Rayleigh–Schrödinger) [52]. Elle consiste à développer l’énergie du système en série de Taylor. La forme de l’Hamiltonien devient :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (3.40)$$

avec $\hat{H}_0 = \sum_i \hat{F}_i$ l’Hamiltonian Hartree–Fock et \hat{V} un terme de perturbation qui satisfait la condition $\hat{H}_0 \gg \hat{V}$. \hat{V} s’écrit :

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_{ij}|} - \sum_i^N V^{HF} \quad (3.41)$$

Les corrections d’ordre 0 et 1 nous donnent l’énergie Hartree–Fock $E_i^{HF} = E_i^0 + E_i^1$. Pour avoir des corrections par rapport à la méthode HF, il faut commencer à l’ordre 2. Pour cette correction et selon le théorème de Brillouin, les seuls déterminants capables d’agir sur la fonction d’onde HF sont les di–excitations d’ordre 2. L’énergie dans ce cas s’écrit :

$$E_i^{(2)} = \sum_{i \neq j} \frac{|\langle \phi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (3.42)$$

Donc pour l’ordre 2 l’énergie totale est exprimée de la manière suivante

$$E_{MP2} = E_i^{HF} + E_i^{(2)} \quad (3.43)$$

Cette énergie sera toujours inférieure à l’énergie HF et donc plus proche de la valeur exacte. Cette méthode est appelée MP2 mais il est possible d’utiliser les corrections d’ordre supérieure 3, 4, ..., n notées MP3, MP4, ..., MP n . La forme générale de l’énergie est :

$$E_i^{MPn} = E_i^{HF} + \sum_{n \geq 2} E_i^n \quad (3.44)$$

La méthode MPn est souvent utilisée en complément d'un calcul HF. Elle est l'une des méthodes les plus répandues pour traiter la corrélation électronique. Le temps de calcul augmente rapidement avec l'ordre du développement, pour cela la plupart des calculs se limite à l'ordre 2. Plusieurs études montrent que l'usage des ordres supérieurs détériore parfois les résultats et la série de perturbation ne converge pas [53, 54].

Pour des calculs d'optimisation de géométrie d'un système, la méthode MP2 a été privilégiée ayant des résultats de bonne qualité et un temps raisonnable du calcul.

3.4.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

La théorie Hartree–Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme sont basées sur une fonction d'onde multiélectronique. Ces calculs sont très coûteux en temps et en ressources. Or, la théorie de la fonctionnelle de la densité remplace cette fonction d'onde par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Ceci permet de reformuler le problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) en se basant sur le paramètre de densité électronique. Au début du *XXI*e siècle, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory en anglais) était l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques. Son avantage réside dans sa capacité à traiter des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines, dans un temps de calcul raisonnable.

Historiquement, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L.H. Thomas [55] et E. Fermi [56] à la fin des années 1920. Leur modèle basé sur le principe de la densité électronique homogène a été amélioré par Dirac [57] en ajoutant un terme d'échange. Un peu plus tard, J.C. Slater [58] propose une amélioration de l'étude d'un gaz uniforme par le choix d'un potentiel local. Néanmoins, le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle n'est établi qu'au milieu des années 1960 par les contributions de P. Hohenberg et W. Kohn [59].

Pour calculer l'énergie du système formé de N particules en interaction évoluant dans un potentiel externe, Kohn et Sham proposent deux théorèmes essentiels qui furent démontrés dans leur article de 1964 [60] :

- Premier théorème : pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $\rho(\vec{r})$ de la particule dans son état fondamental. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si la densité électronique de l'état fondamental est connue.
- Second théorème : Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Cette énergie considérée exacte s'exprime en fonction de plusieurs termes fonctionnels :

$$E_{exacte}[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.45)$$

avec $T[\rho]$ l'énergie cinétique, $V_{ne}[\rho]$ l'énergie d'interaction électron–noyau et $V_{ee}[\rho]$ l'énergie d'interaction électron–électron. Ce terme est subdivisé en deux parties : $V_{ee}[\rho] = J[\rho] + K[\rho]$, où $J[\rho]$ est la fonctionnelle d'interaction de Coulomb et $K[\rho]$ celle d'échange.

Les termes de l'équation 3.45 ne sont pas faciles à déterminer. En 1965, Kohn et Sham proposèrent un formalisme qui permet de calculer l'énergie $E[\rho]$ en se basant sur une fonction d'onde constituée de déterminants de Slater. Au départ, on construit un Hamiltonien qui ne prend pas en compte les interactions entre les électrons. Soit $V_{ext}(\vec{r})$ le potentiel extérieur moyen ressenti par les électrons. Les orbitales moléculaires du déterminant de Slater sont obtenues après la résolution de l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.46)$$

L'énergie sans interaction $E_s[\rho]$ s'écrit alors :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.47)$$

Sachant que la densité électronique est définie en fonction des orbitales $\Phi_i(r)$ par la relation :

$$\rho[\vec{r}] = \sum_i^N |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.48)$$

L'expression de l'énergie d'un système contenant N électrons interagissant entre eux est donnée par :

$$E^{KS}[\rho] = T^{KS}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + V_{ee}^{KS}[\rho] + E_{XC}^{KS}[\rho] \quad (3.49)$$

avec $T^{KS}[\rho]$ le terme de l'énergie cinétique avec interaction (mouvement des électrons), $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique classique et $\Delta T[\rho] = T_s[\rho] - T^{KS}[\rho]$. V_{ext} le potentiel extérieur, $V_{ee}^{KS}[\rho]$ le potentiel de Coulomb et $E_{XC}^{KS}[\rho]$ la fonctionnelle d'échange–corrélation.

L'objectif est maintenant d'exprimer l'énergie totale en fonction de $T_s[\rho]$, qui à ce point du développement est calculée à l'aide des orbitales moléculaires. Donc, l'expression de l'énergie devient :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \Delta T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) + J[\rho] \quad (3.50)$$

avec

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{r_1}\rho_{r_2}}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.51)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ contient tous les termes qui ne sont pas connus avec exactitude. Donc elle s'écrit :

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.52)$$

On peut simplifier l'expression de l'énergie totale en introduisant le terme de la fonctionnelle échange–corrélation :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}d\vec{r} + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.53)$$

L'idée sous-jacente de Kohn–Sham était de séparer l'énergie cinétique en deux parties, l'une pouvant être calculée exactement, $T_s[\rho]$, et l'autre apparaissant comme une petite correction à apporter à l'énergie. Dans ce deuxième terme apparaît alors

la corrélation électronique.

La méthode de Kohn–Sham permet d’accéder à la valeur exacte de l’énergie du système, si on peut trouver une expression exacte du potentiel d’échange–corrélation V_{XC} qui est défini comme la dérivée fonctionnelle de E_{XC} par rapport à la distribution de densité $\rho(\vec{r})$. Pour cette raison, on doit recourir à des approximations afin d’obtenir une expression analytique approchée de V_{XC} .

Approximation locale de la densité (LDA Local Density Approximation) : ici, il est admis que la densité électronique peut être traitée localement comme un gaz d’électron uniforme, donc la densité varie très lentement. Dans ce cas, l’énergie sera donnée par l’expression de Dirac [57].

Les méthodes à Gradient Corrigé (GGA Generalized Gradient Approximation) : une amélioration de la précision de la méthode LDA est possible en gardant l’idée de gaz d’électron mais, dans ce cas, non uniforme. Dans ce cadre, la fonctionnelle décrivant l’échange–corrélation ne dépend plus seulement de la densité électronique mais aussi des dérivées de la densité.

Méthodes Hybrides : Ces méthodes combinent l’échange et la corrélation obtenues dans l’approximation GGA avec une partie d’échange Hartree–Fock. Il existe une grande variété de fonctionnelles d’échange, corrélation ou hybride (échange+corrélation). Dans nos études nous avons utilisé la fonctionnelle B98 (Becke 98)[61]. De nombreuses autres approximations et corrections peuvent être introduites dans le développement des méthodes de la Fonctionnelle de la Densité et de nombreuses fonctionnelles ont été créées pour répondre à ce problème du calcul du terme d’échange–corrélation. Les méthodes DFT possèdent donc une grande force, qui est l’introduction de la corrélation dans le développement de la théorie même. D’une façon générale, les méthodes DFT montrent une rapidité de calcul très intéressante mais une faiblesse non négligeable lorsqu’il s’agit de traiter des systèmes moléculaires dans lesquels la dispersion joue un rôle important (système avec une liaison à hydrogène par exemple).

3.4.5 Fonctions et bases atomiques

Pour les calculs de chimie quantique, on doit toujours commencer par définir la base d'orbitales moléculaires. En chimie quantique, une base est un ensemble de fonctions utilisées en combinaison linéaire dans le but de modéliser les orbitales moléculaires. Normalement, ces fonctions sont des orbitales atomiques. En réalité, toutes les bases ont des tailles finies et plusieurs approximations sont imposées pour les représenter. Il faut comprendre aussi que la taille de la base influe sur la qualité et la précision des calculs : plus la base est grande plus les calculs sont précis. Les bases sont très nombreuses et variées. Celles que nous présentons dans cette partie sont celles utilisées dans le cadre de mon travail de thèse. Lorsque des calculs sur des systèmes sont effectués, il est usuel d'utiliser une base composée d'un nombre fini d'orbitales atomiques, centrées sur chaque noyau atomique du système moléculaire. Initialement, ces orbitales atomiques étaient typiquement des orbitales de Slater *STO*, proposées en 1930 [62], qui correspondent à un ensemble de fonctions qui décroissent de manière exponentielle lorsque la distance au noyau augmente. Ces fonctions sont décrites par l'harmonique sphérique et définies comme :

$$\zeta_i(\xi, n, l, m; r, \theta, \phi) = N_{nlm, \xi} |r - A|^{n-1} e^{-\xi|r-A|} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.54)$$

où $N_{nlm, \xi}$ est une constante de normalisation, l'exposant radial ξ caractérise la taille, θ et ϕ sont les coordonnées sphériques, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ est la partie angulaire appelée harmonique sphérique du moment cinétique. n est le nombre quantique principal, l le moment angulaire orbital et m le moment angulaire magnétique. Le majeur défaut de ces fonctions est le long temps de calcul.

Plus tard, en 1950, Boys [63] et McWeedy [64] réalisent que ces orbitales de type Slater peuvent être à leur tour approximées comme des combinaisons linéaires d'orbitales gaussiennes *GTO*. Les fonctions utilisées étant sphériques $e^{-\alpha r}$, cela conduit à de grandes économies en temps de calcul. En pratique, ces fonctions sont exprimées dans un système cartésien. Elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$g(\alpha, a, b, c; r) = N_{abc, \alpha} (x - A_x)^a (y - A_y)^b (z - A_z)^c e^{-\alpha|r-A|^2} \quad (3.55)$$

avec $N_{abc,\alpha}$ une fonction de normalisation, α un exposant radial et (x, y, z) les coordonnées cartésiennes. a, b et c sont des exposants aux coordonnées cartésiennes. On définit L comme une somme des exposants $L = a + b + c$. Ce paramètre est utilisé comme un nombre quantique du moment cinétique des atomes. Il est possible de définir la forme de STO comme une combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes (principe de fonctions de bases contractées) [65] :

$$X^L(r) = N \sum_k^{K_A} c_k N_k (x - A_x)^{a_k} (y - A_y)^{b_k} (z - A_z)^{c_k} e^{-\alpha|r-A|^2} \quad (3.56)$$

où N_k sont les constantes de normalisation de chaque primitive et N la constante de normalisation de la contraction. K_A et c_k représentent le degré et les constantes de la contraction, respectivement. Les constantes c_k sont spécifiques à une base, elles ne changent pas de valeur. Ceci a comme effet de réduire le temps de calcul. Aujourd'hui, des centaines de bases composées d'orbitales de type gaussien (GTO - gaussian type orbital) sont disponibles, et dont les plus petites d'entre elles sont appelées bases minimales. Ces dernières sont constituées du nombre minimum de fonctions de base requis pour représenter tous les électrons de chaque atome.

L'ajout le plus commun aux bases minimales est celui des fonctions de polarisation, notées par une astérisque *. Deux astérisques, **, sont aussi ajoutées aux atomes légers (hydrogène et hélium). Ces fonctions rajoutent la flexibilité nécessaire dans la base sur la structure électronique. Ceci permet de délocaliser les liaisons des orbitales de valence.

Des fonctions de diffusion peuvent être rajoutées aux bases surtout dans le cas des systèmes à liaison d'hydrogène et des anions vu leurs faibles valeurs des exposants. Ces fonctions sont indiquées par un signe +. Deux plus ++ indiquent que des fonctions de diffusion sont aussi ajoutées aux atomes légers (hydrogène et hélium). Elles sont incluses par une fonction s et un jeu de fonction p sur tous les atomes. Ceci crée un espace libre actif plus étendu aux déplacements des électrons.

Base à valence séparée

Dans la plupart des liaisons chimiques, les électrons externes participent à ce phénomène. Pour cette raison, plus d'une fonction de base est utilisée pour représenter les orbitales de valence. Chacune de ces fonctions peut être composée

d'une combinaison linéaire des fonctions gaussiennes primitives. Les bases sont appelées bases de valence double, triple ou quadruple zéta. Elles sont constituées des fonctions de base multiples correspondant à chaque orbitale atomique de valence. Des exemples de ces bases sont :

Bases de Pople : la notation pour les bases « à valence séparée » vient de l'équipe de John Pople [66, 67], et sont typiquement $X - YZG$. Dans ce cas, les orbitales de cœur sont décrites par une combinaison de X gaussiennes. Les orbitales de valence sont décomposées en deux : la première étant composée d'une combinaison linéaire de Y fonctions gaussiennes primitives, l'autre d'une combinaison linéaire de Z fonctions gaussiennes primitives. Dans ce cas, les orbitales de valence présentent une flexibilité supérieure aux orbitales de cœur. Un exemple de ce type de base est $6 - 31G$.

Bases à corrélations consistantes : plus récemment, les bases à corrélations consistantes polarisées (en anglais correlation consistent polarized basis sets) sont devenues largement employées et ceci dans le cadre des calculs corrélés ou post-Hartree-Fock. Elles ont été définies par Dunning [68] comme $cc-pVXZ$ avec $X = D, T$ et Q . Le nom de ces bases commencent avec $cc - p$, pour correlation consistent polarized. Elles sont double/triple/quadruple/quintuple zeta pour les orbitales de valence seulement (le V est pour valence) et incluent successivement des couches des fonctions de polarisation (corrélées) de plus en plus grandes (d, f, g, etc.) qui permettent la convergence de l'énergie électronique vers la limite de base complète. Une amélioration de ces bases est possible en ajoutant des fonctions diffuses. Dans ce cas les bases sont notée $aug-cc-pVXZ$. Avec ces bases finies, Dunning a proposé une extrapolation vers une base infinie selon la formule suivante [69] :

$$E_X = E_{CBS} + \alpha e^{-(X-1)} + \beta e^{-(X-1)^2} \quad (3.57)$$

X correspond aux trois bases $-aVDZ$, $-aVTZ$ et $-aVQZ$ et vaut 2, 3 ou 4 respectivement. La limite de base complète CBS (complete basis set) est une estimation extrapolée des résultats des calculs de base finie aux résultats correspondant à la base complète (infinie). En principe, cette procédure supprime toute erreur

due à la combinaison linéaire de l'approximation des orbitales atomiques. Cette extrapolation est basée sur un minimum de trois calculs séparés avec des ensembles de base grands et est faite pour les constantes rotationnelles et les énergies.

3.5 Conclusion

En absence d'études antérieures, les calculs de chimie quantiques restent un outil indispensable pour, d'une part, décrire la structure électronique et la géométrie des molécules en phase gazeuse et d'une autre part, délivrer des paramètres nécessaires pour débiter les analyses des spectres expérimentaux. Avec les progrès informatiques, la capacité des calculs pour traiter des systèmes complexes a augmenté, ainsi que la précision des calculs. Malgré ces progressions, les limites repoussées sont toujours présentes (le temps de calcul, la précision) et dépendent fortement de la taille de système moléculaire étudié. Par exemple : un calcul anharmonique est limité à 10 atomes pour les méthodes post-HF, 30 à 40 atomes en DFT.

Dans le cadre de mes travaux de thèse les deux méthodes post-Hartree-Fock ont été utilisées :

- MP2 donne une bonne qualité de calculs surtout pour les calculs des complexes formés avec l'eau.
- B98 est une méthode avec un coût de calcul faible.

Nous avons utilisé le code Gaussian 09 [70] pour faire les calculs afin d'optimiser les structure à l'équilibre. Les calculs anharmoniques de MP2 sont très longs : aux niveaux MP2/aVQZ les calculs ne peuvent pas être effectués. Pour cela la correction anharmonique est rajoutée aux constantes rotationnelles par la DFT (B98) en utilisant l'équation suivante [71] :

$$A_v^{hyb} = A_{eq}^{MP2} + (A_v^{B98} - A_{eq}^{B98}) \quad (3.58)$$

Les constantes obtenues A_e^{hyb} sont nommées hybrides, où v et eq se réfèrent aux calculs anharmonique et harmonique, respectivement.

La dernière étape a pour but de corriger les constantes rotationnelles de départ en prenant en considération l'effet de la rotation interne. Les constantes hybrides sont

corrigées par le formalisme de Herschbach [24] :

$$A_{rr} = A_e^{hyb} + F\alpha^2 W_{v\sigma}^{(2)} \quad (3.59)$$

avec F est le paramètre de la rotation interne, α représente l'orientation du rotateur CH_3 par rapport aux axes d'inertie et $W_{v\sigma}^{(2)}$ est un coefficient de perturbation empirique.

F est calculé en se basant sur des paramètres structuraux. Son expression est donné selon l'équation suivante :

$$F = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{r I_\alpha} \quad (3.60)$$

$r I_\alpha$ représente le moment d'inertie réduit du groupe méthyle, avec r :

$$r = 1 - \sum_g \lambda_g^2 \frac{I_\alpha}{I_g} \quad (3.61)$$

avec :

- λ_g : les cosinus directeurs entre l'axe lié au groupe méthyle et les axes principaux.
- I_g : les composantes du moment d'inertie où $g(=x,y,z)$ se réfère aux axes principaux d'inertie fixés à la molécule.

Pour le coefficient de perturbation $W_{v\sigma}^{(2)}$, v représente le niveau de torsion : dans notre cas $v = 0$ (état fondamental). σ est un indice qui précise la symétrie de la fonction d'onde de torsion. pour les état A non dégénérés $\sigma = 0$, pour les états E doublement dégénérés $\sigma = \pm 1$. Les coefficients de perturbation diffèrent en signe et en ordre de grandeur pour les deux états A et E d'un niveau de torsion spécifique. les valeurs de ces coefficients sont présentées en fonction du paramètre sans dimension $s = (4/9)(V_3/F)$ (cas d'une barrière triple) dans la figure 3.12. V_3 est exprimé en cal/ mole et F en kMc/sec. Les résultats obtenus par les calculs de chimie quantique sont comparés avec les résultats expérimentaux dans les chapitres suivants.

s	$n=0$	$n=d$	$n=2$	$n=4$
8	5.5936	0.061596	0.280631	-0.0799
10	6.4056	0.064427	0.180716	-0.05725
12	7.1226	0.064091	0.117586	-0.03948
16	8.3688	0.059863	0.052068	-0.018412
20	9.4499	0.054803	0.024473	-0.008819
28	11.3091	0.046473	0.006261	-0.002281
36	12.9096	0.040643	0.001856	-0.000678
40	13.6418	0.038388	0.001055	-0.000386
48	15.0029	0.034769	0.0003643	-0.0001331
56	16.2539	0.031984	0.0001354	-0.0000495
60	16.8457	0.030815	0.0000845	-0.0000309
68	17.9726	0.028808	0.0000343	-0.00001252
72	18.5111	0.027939	0.00002220	-0.00000812
80	19.5449	0.026409	0.00000963	-0.00000352
88	20.5280	0.025102	0.00000433	-0.00000158
92	21.0028	0.024416	0.00000294	-0.00000107
100	21.9222	0.023456	0.00000140	-0.00000051

FIGURE 3.12 – Valeurs des coefficients $W_{\nu\sigma}^{(2)}$ présentées en fonction du paramètre sans dimension s [24].

Étude spectroscopique du méthyleglyoxal en phase gazeuse : un précurseur d'aérosols organiques secondaires

4.1 Introduction

Plus de 90% des aérosols organiques qui se trouvent dans les zones urbaines sont de type secondaire (AOS), formés dans l'atmosphère par l'oxydation des précurseurs gazeux [72]. Ces précurseurs sont produits dans l'atmosphère suite à l'oxydation des nombreux composés anthropiques et biogéniques organiques volatils en phase gazeuse. L'oxydation de l'isoprène est une de ces sources qui contribue globalement à 47% de glyoxal et à 79% de méthyleglyoxal. Plusieurs études révèlent une abondance remarquable de ces deux molécules en phase gazeuse : la source mondiale des AOS à partir de l'absorption irréversible de dicarboxyles est de 11 Tg.C.an⁻¹, y compris 2.6 Tg.C.an⁻¹ de glyoxal et 8 Tg.C.an⁻¹ de méthyleglyoxal [10] (noté MG dans la suite).

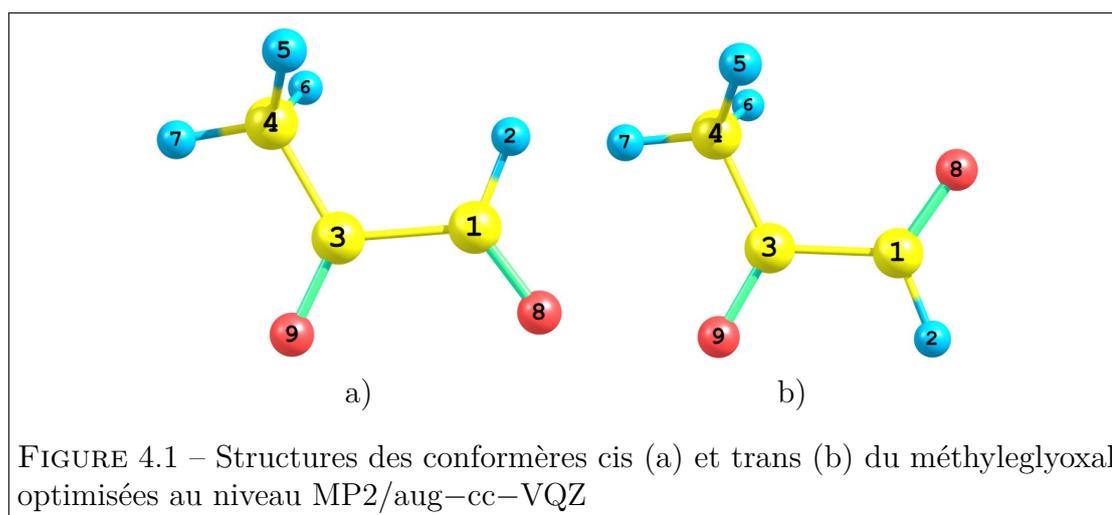
MG (CH₃COCO₂H) est considéré comme un des précurseurs possibles et potentiellement important pour la formation des AOS. Malgré sa courte durée de vie (photolyse et oxydation par OH), MG peut être absorbé en phase aqueuse par les aérosols et les nuages à cause de sa solubilité élevée [73]. Cela explique sa présence dans les gouttelettes de nuages. Cette propriété le rend facilement hydraté.

Jusqu'à présent, la formation des AOS à partir du MG n'est pas complètement caractérisée. Plusieurs réactions sont mises en compétition[73] :

- Oxydation en acides organiques non volatils (comme l'acide glyoxalique, pyruvique, oxalique).
- Oligomérisation des dicarboxyles et condensation d'aldol : ce procédé est thermodynamiquement favorable pour MG.
- Oxydation suivie d'une oligomérisation : MG est oxydé en acides organiques puis oligomérisé.
- formation des complexes et réaction de condensation aldolique.

4.2 Études antérieures

MG est une molécule présentant deux conformères, trans et cis, liés à l'orientation des groupements aldéhyde et cétone (figure 4.1).



Des calculs de structure électronique d'équilibre du trans et de cis MG, ont été réalisés par P.N.Skancke et al. [74] en 1980 à l'aide de la méthode des gradients et d'une base 4 – 31G. La forme trans est considérée la plus stable énergétiquement par rapport au cis (l'énergie de l'isomérisation trans–cis = 22 KJ/mol). La structure du conformère trans a été déterminée dans une étude de diffraction d'électrons réalisée par Akishin et al. [75]. C'est une toupie asymétrique prolatae ($\kappa = -0,54$) appartenant au groupe de symétrie C_s : MG possède un plan de symétrie (ab). Le spectre

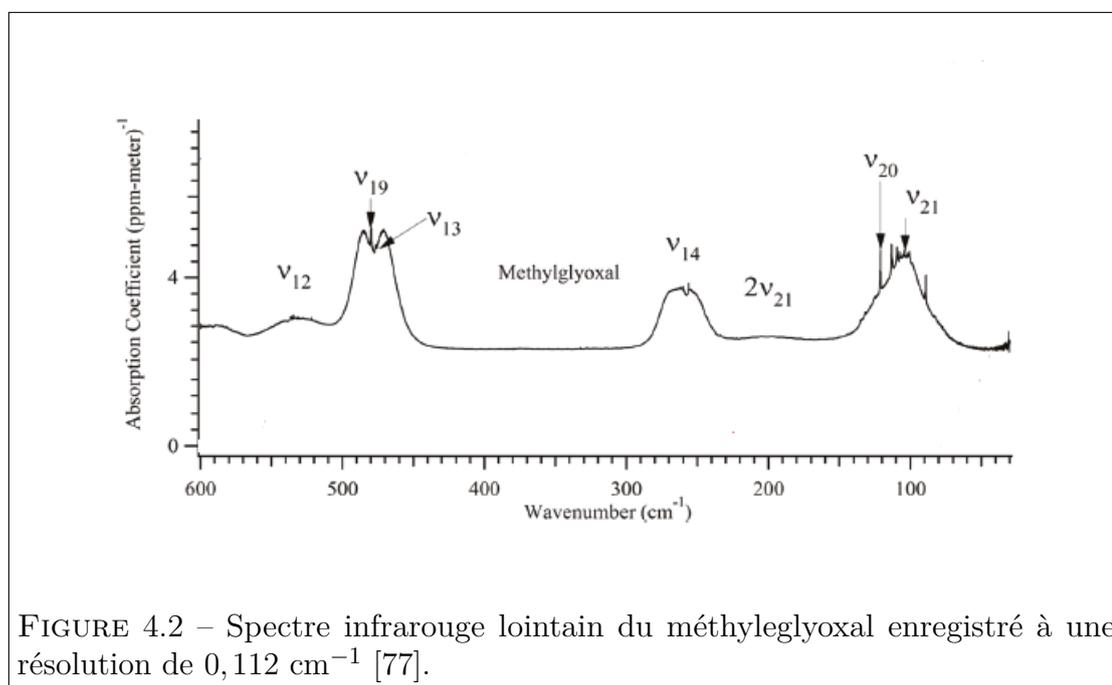
rotationnel de MG a été analysé pour la première fois par C.E. Dyllick–Brenzinger et A. Bauder [76] en 1977. Seul le conformère trans a été observé : son spectre a été enregistré dans la gamme de fréquences 8 – 40 GHz en utilisant un spectromètre à effet Stark. Ce dispositif expérimental est basé sur la spectroscopie d'absorption dans une cellule statique. Le type des transitions observées dépend de la valeur de la composante du moment dipolaire de la molécule étudiée. Or, MG possède deux composantes du moment dipolaire non nulles : $\mu_a = 0,159(11)$ D et $\mu_b = 0,9620(7)$ D.

L'étude de Dyllick–Brenzinger et al. présente pour l'état fondamental 34 transitions de symétrie A ajusté avec un modèle semi rigide (SPFIT). Le mouvement de grande amplitude, associé à la rotation interne du groupe méthyle, a été observé : 28 transitions de symétrie E ont été déduites par l'écart A–E (splitting) calculé théoriquement par un modèle d'Hamiltonien semi–rigide basé sur la méthode d'axe interne IAM décrites par Woods [30] (voir partie 2.4.4). A partir des doublets des transitions de rotation A et E, une valeur de barrière a été déterminée à $269,1(3)$ cm^{-1} . En outre, dans le cadre de cette étude, 25 et 22 transitions sont attribuées à deux états excités : torsion C–C et torsion CH₃, respectivement. Ces états ont été pris par analogie avec l'acide pyruvique. Toutes les transitions observées sont liées à la composante μ_b du moment dipolaire.

MG appartenant au groupe de symétrie C_s, tous les modes fondamentaux sont actifs dans l'infrarouge, tout comme les harmoniques et les bandes de combinaison. Il existe 21 modes de vibration, dont 14 de symétrie A' et 7 de symétrie A". MG a deux modes de torsion dans l'IR lointain : la torsion de la liaison C–C méthyle-carbonyle (ν_{20}) et la torsion de la liaison C–C centrale (ν_{21}).

Plus récemment, Profeta et al. ont publié une étude quantitative sur l'intensité infrarouge de MG en phase gazeuse [77]. Le spectre de vibration complet est présenté, avec le soutien de calculs de chimie quantique précis. Dans la figure 4.2 qui présente la gamme de l'infrarouge lointain du MG, les positions des deux modes de torsion les plus bas (ν_{20}) et (ν_{21}) sont $121,09$ et 103 cm^{-1} , respectivement. L'objectif de mon travail est d'obtenir un ensemble de paramètres moléculaires caractérisant l'état fondamental et les premiers états excités du trans-MG sur une large gamme de niveaux quantiques rotationnels. L'ensemble des paramètres moléculaires pourrait ensuite être utilisé pour analyser les spectres atmosphériques

enregistrés à haute résolution dans une fenêtre infrarouge.



À cette fin, il fallait étendre la gamme observée du spectre de rotation à la gamme d'onde millimétrique et utiliser un modèle global pour reproduire le spectre de rotation de torsion à la précision expérimentale. Cette approche a récemment été appliquée avec succès à la méthacroleine [18] et à la méthylvinylcétone [78], avec le soutien de calculs de chimie quantique.

4.3 Enregistrement du spectre micro-onde, millimétrique et sub-millimétrique

4.3.1 Produit utilisé

L'échantillon utilisé pour la réalisation des expériences a été acheté auprès de Sigma-Aldrich. Ce produit n'est pas très pur, il représente 40% de MG dans de l'eau. Pour les expériences de spectroscopie micro-onde, l'échantillon a été utilisé sans aucun traitement ou purification. L'échantillon a été vaporisé par chauffage entre 313 et 353 K puis envoyé dans un jet pulsé avec un gaz porteur.

Pour les expériences dans le domaine millimétrique, plusieurs cycles de refroidissement de l'échantillon à l'aide d'azote liquide et de pompage tout en chauffant doucement jusqu'à la température ambiante ont été effectués. Cette technique permet d'assécher l'échantillon. Dans ces conditions, MG était stable pendant quelques heures, ce qui était suffisant pour enregistrer les spectres.

4.3.2 Enregistrement du spectre

Pour étudier les effets de la rotation interne dans cette molécule, nous avons complété le spectre de rotation pure existant dans la gamme 8 – 40 GHz [76] par de nouveaux enregistrements en jet supersonique dans la gamme 6 – 20 GHz (SIMO) et à température ambiante dans la gamme de fréquences 150 – 500 GHz (spectromètre mm / sub-mm).

Spectre Micro-onde

Le spectre de rotation pure de MG, refroidi en jet supersonique, a été enregistré dans la gamme de fréquences 6 – 20 GHz avec le SIMO. La vapeur de MG a été mélangée avec le gaz porteur (néon) à une pression de 0,25 MPa. Des températures allant de 313 K à 353 K ont permis d'optimiser le rapport signal/bruit (S/N) en fonction de l'amplitude des raies enregistrées. Le mélange a été introduit dans la cavité Fabry-Perot à un taux de répétition de 1,5 Hz. Les molécules refroidies par jet (T_{rot} de quelques K) ont été polarisées dans l'expansion supersonique par une impulsion micro-onde de 2 μ s. Dans notre configuration la plus récente, le signal temporel transitoire est enregistré à l'aide d'une détection hétérodyne à 30 MHz et est numérisé à un taux de répétition de 120 MHz sur une carte électronique de résolution de 14 bits. Pour la recherche des transitions j'ai utilisé le mode balayage pour effectuer un enregistrement assez rapide mais à basse résolution. Ceci permet d'avoir une idée préliminaire sur les positions des raies. Ensuite j'ai utilisé le mode de haute résolution afin de déterminer les fréquences de ces raies à la précision expérimentale : les signaux ont été accumulés entre 50 et 1000 fois, selon l'intensité de la raie, pour obtenir le meilleur rapport S/N. Le spectre émis par la molécule est enregistré dans le domaine temporel puis obtenu dans le domaine fréquentiel grâce à la transformée de Fourier.

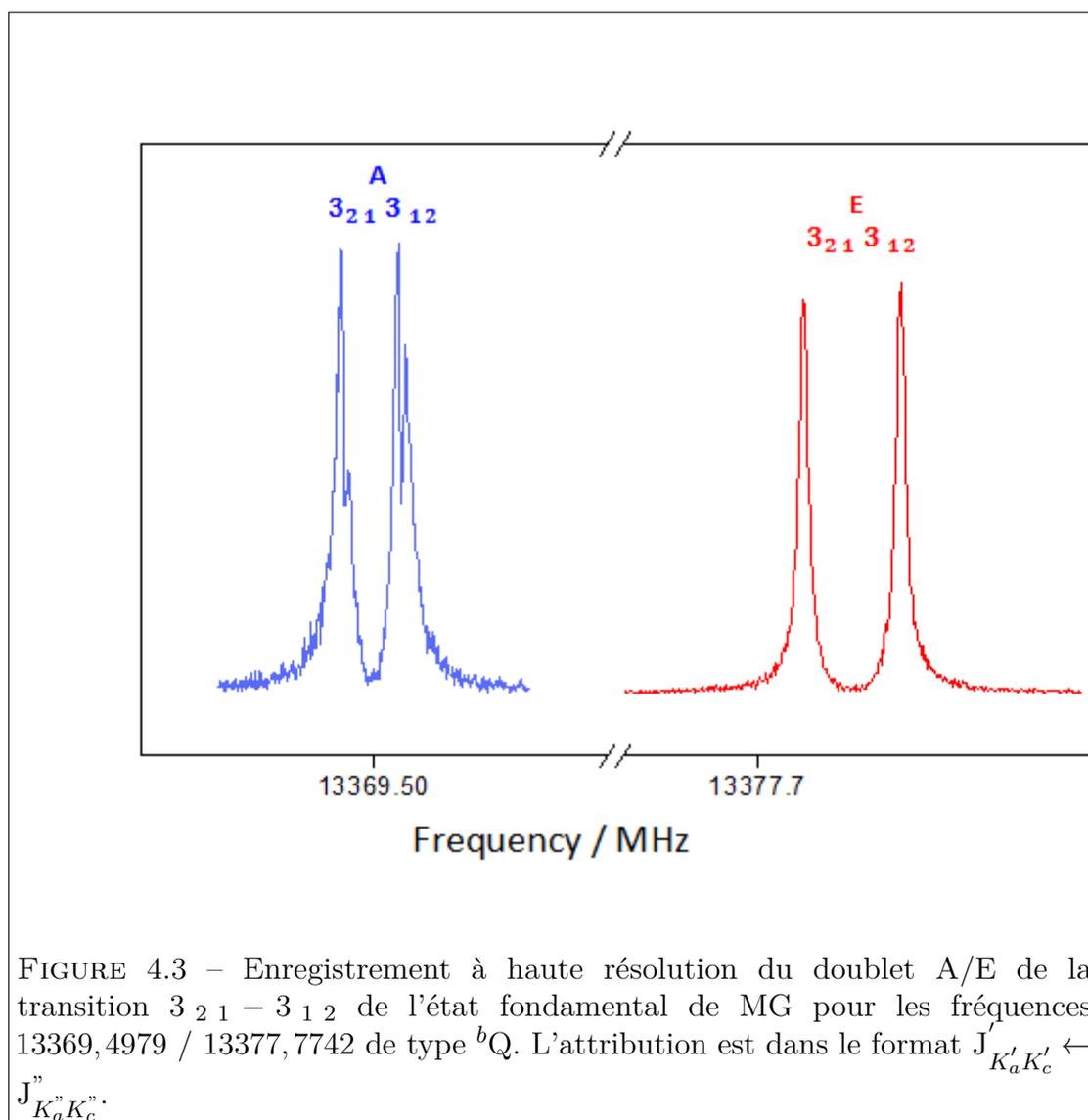


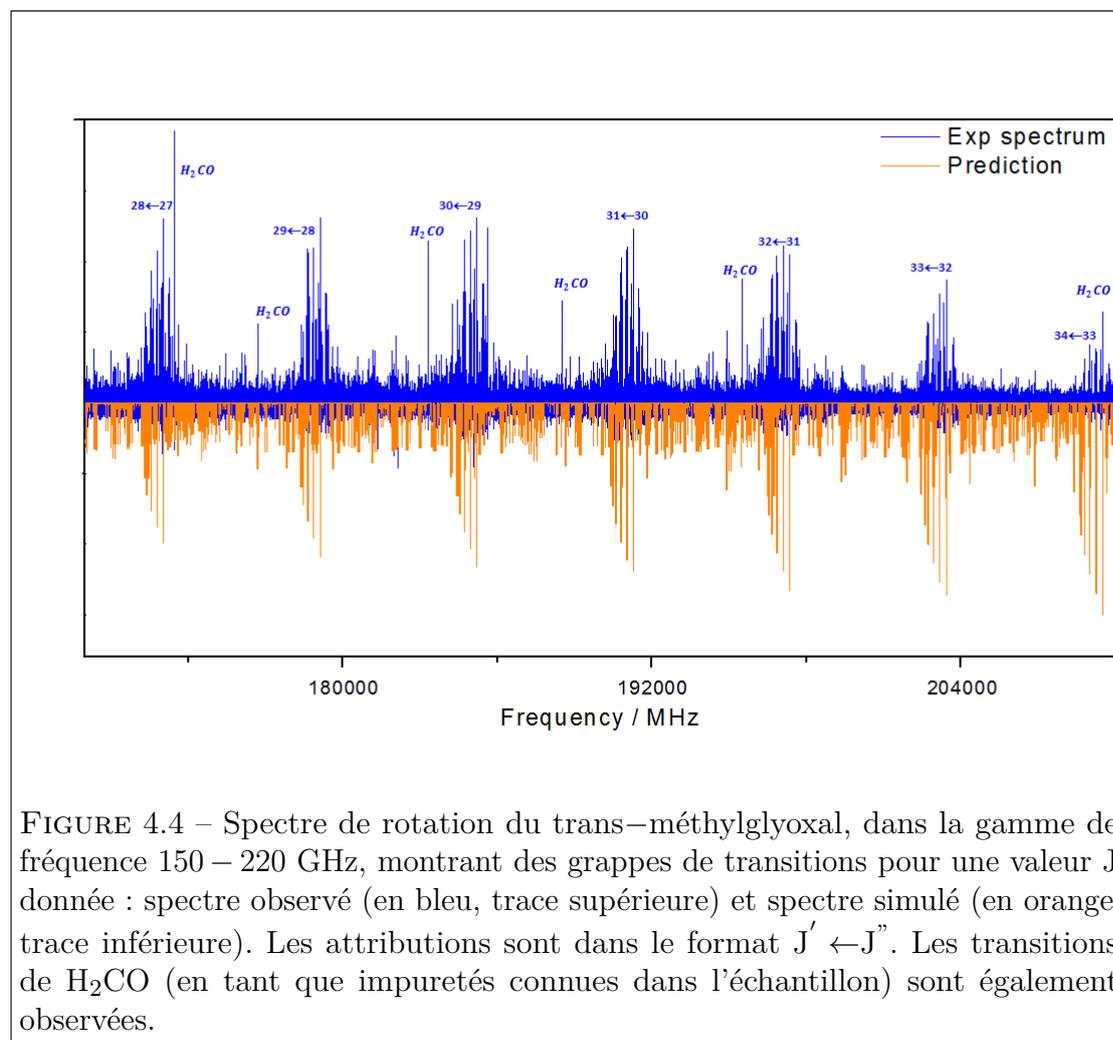
FIGURE 4.3 – Enregistrement à haute résolution du doublet A/E de la transition $3_{21} - 3_{12}$ de l'état fondamental de MG pour les fréquences 13369,4979 / 13377,7742 de type bQ . L'attribution est dans le format $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c}$.

La présence de la cavité FP crée deux vitesses différentes des molécules : une dans la direction du faisceau moléculaire et une autre dans le sens opposé. Les raies apparaissent sous la forme de doublet Doppler. La fréquence de la transition de rotation sera la moyenne entre les positions de ces deux raies. Dans la figure 4.3 je présente un exemple de transitions enregistrées à haute résolution.

Dans le spectre micro-onde, des impuretés ont été identifiées : le formaldéhyde H_2CO , l'acétone et le dimère d'eau.

Spectre millimétrique et sub-millimétrique

Les spectres millimétriques et sub-millimétriques à température ambiante ont été enregistrés dans la gamme spectrale 150 – 500 GHz. L'échantillon séché a été vaporisé à 298 K dans la cellule, et les spectres ont été enregistrés à une pression statique de 30 à 45 μbar .



Grâce aux multiplicateurs passifs (diodes Schottky VDI x2, x3 et x5) les gammes 150 – 220, 225 – 330 et 400 – 520 GHz ont été couvertes avec un pas de fréquence de 30 kHz à 150 GHz puis augmenté progressivement jusqu'à 48 kHz à 500 GHz. Le temps d'acquisition pour toute la gamme est de 30 ms par point. Les incertitudes

estimées des fréquences de raie mesurées sont de 50 kHz et 100 kHz selon le rapport S/N, le profil de raie observé et la gamme de fréquences.

Dans la figure 4.4, je présente le spectre millimétrique de MG autour de 185 GHz : on observe des séries de raies de type b appartenant à la branche R pour différentes valeurs de J. Plusieurs transitions de formaldéhyde sont identifiées dans le spectre.

4.4 Calcul de structure électronique

Les calculs aux niveaux (MP2) et B98 (DFT) ont été effectués par Manuel Goubet à l'aide du logiciel Gaussian 09 [[frisch_2009_gaussian](#)]. Les géométries ont été entièrement optimisées en utilisant le critère de convergence fine (option tight). Les bases de Dunning [68, 79] ont été principalement utilisés (désignées ci-après aug-cc-aVXZ (X = D, T, Q)). Les extrapolations vers la limite de base infinie (CBS) pour les constantes de rotation ont été effectuées à partir des résultats aVDZ, aVTZ et aVQZ en utilisant la formule de Dunning (équation 3.57). La correction anharmonique est rajoutée aux constantes rotationnelles par la méthode hybride (équation 3.58). La dernière étape consiste à exprimer les constantes de rotation dans le système d'axes de la rotation interne en se basant sur le formalisme de Herschbach [24].

4.5 Résultats et discussion

Le trans-MG possède un groupement méthyle CH₃ avec une barrière à la rotation interne estimée à environ 270 cm⁻¹, ce qui rend l'analyse de son spectre de rotation plus complexe vu le dédoublement A-E des transitions due à la rotation interne de ce groupement par rapport au reste de la molécule. En outre, MG appartient au groupe de symétrie C_s, tous les atomes sont présents dans le plan de symétrie (ab) sauf deux atomes d'hydrogène du groupement méthyle. Le long de ces axes principaux a et b, le trans-MG possède deux composantes non nulles du moment dipolaire ($\mu_a = 0,159(11)$ D et $\mu_b = 0,9620(7)$ D) [76]. Les intensités des raies sont liées fortement aux valeurs de ces composantes, c'est pour cela que les transitions de type b sont plus intenses que celles de type a.

4.5.1 Analyse de l'état fondamental du trans-méthyleglyoxal

Pour l'analyse de la rotation pure dans l'état fondamental du trans-MG, j'ai utilisé le travail de Dyllick-Brenzinger et al. [76] comme point de départ. Cependant, cette étude comporte 33 transitions de l'état A ajustées avec un modèle semi-rigide, et 27 transitions de l'état E déduite par l'écart A-E observé. L'ensemble des raies est de type b uniquement (annexe B). La méthodologie utilisée dans l'analyse des spectres a été présentée en détail dans la section 2.6.5. La démarche d'analyse a été la suivante :

Première étape : Une analyse initiale est effectuée à l'aide des programmes SPCAT/SPFIT [28]. J'ai utilisé les paramètres du rotateur semi-rigide de l'étude précédente [76] pour prédire les positions des composantes A avec de faibles valeurs de J dans la gamme micro-onde 6 – 20 GHz. Les fréquences expérimentales des transitions de type aR et bR les plus intenses sont facilement enregistrées et attribuées. Ensuite, j'ai cherché à compléter les séries avec des valeurs de nombres quantiques plus élevés, des transitions de type Q et des variations différentes (de l'état inférieur à supérieur de la transition) de K_a et K_c . Bien que l'utilisation d'un Hamiltonien de type Watson soit évidemment inappropriée dans le cas de MG, cette première étape a permis d'attribuer sans ambiguïté les composantes A de 22 nouvelles transitions.

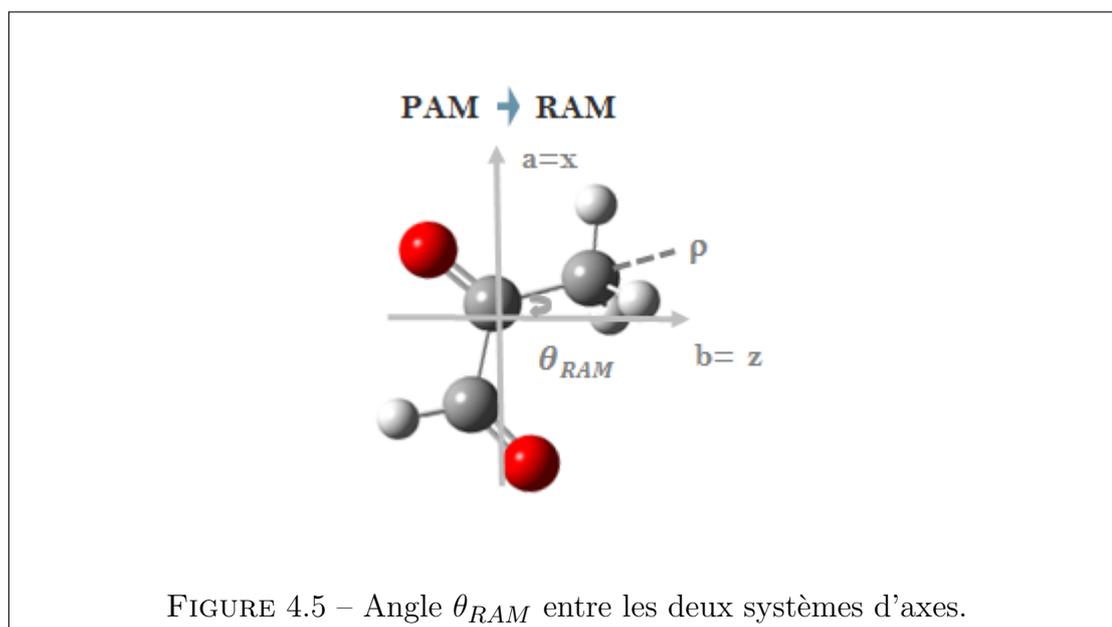
Deuxième étape : Afin d'inclure les composantes E à l'analyse, un Hamiltonien prenant en compte le mouvement de rotation interne doit être utilisé. Le programme XIAM [25, 30] a été choisi vu son Hamiltonien relativement simple (basé sur un Hamiltonien de type Watson), ce qui rend très pratique son usage au cours d'une étape exploratoire. Dans l'étude [76], la valeur de la barrière de potentiel vaut 269.1 cm^{-1} . À partir d'une prédiction basée sur les paramètres de la première étape et en balayant de 15 MHz de chaque côté de la position de la composante A, j'ai pu enregistrer les raies des composantes E.

Ensuite, pour l'analyse du spectre millimétrique et sub-millimétrique, une nouvelle prédiction étendue à la gamme mm et sub-millimétrique peut être générée. J'ai commencé par l'attribution des transitions de la bande R ($\Delta J = 1$) pour des K_a faibles (jusqu'à 4), puisque l'effet de la distorsion centrifuge sur ces transitions est

faible. Ces raies se comparent bien avec les prédictions. Au fur et à mesure, j'ai attribué les transitions à K_a plus élevés.

Cependant, XIAM est efficace pour un rotateur interne avec une barrière moyenne ou haute, ce qui n'est pas le cas de MG. En outre, le nombre de paramètres de distorsion associés à la rotation interne est limité, de sorte que sa capacité prédictive se dégrade lorsque K_a augmente. Son Hamiltonien n'inclut pas les opérateurs de distorsion de la rotation interne, et même les opérateurs de distorsion entre la rotation interne et la rotation globale sont limités à 4 constantes. Par conséquent, un modèle plus approprié doit être utilisé pour traiter la gamme de fréquences sub-millimétriques.

Troisième étape : Pour cette raison, j'ai utilisé le programme RAM36 afin d'ajuster les raies du spectre expérimental. Ce code a prouvé son efficacité dans le cas de rotateurs internes à faible barrière [21]. Les constantes de rotation et les composantes du moment dipolaire issus de l'étape 2 ont été converties de PAM vers RAM.



Ce passage est fait via les équations 2.102. En général, la représentation $I^r(a,b,c)=(z,x,y)$ est la plus favorable aux toupies asymétriques allongées comme le trans-MG.

L'angle θ_{RAM} calculé dans cette présentation vaut 77° . En passant du système d'axes PAM au système d'axe RAM par la rotation du plan (ab) d'angle θ_{RAM} , on effectue une transformation des constantes de rotation tout en respectant le bon ordre $A > B > C$. Les nouvelles constantes obtenues dans RAM en respectant le choix d'axes de la représentation I^r sont telles que $A < B$. Pour éviter ce résultat, le traitement du spectre de la rotation interne est effectuée avec l'Hamiltonien RAM défini selon la représentation $II^l(a,b,c)=(x,z,y)$ afin d'avoir $A > B$. Dans ce cas, θ_{RAM} vaut $12,83^\circ$ (figure 4.5), déduit de la structure MP2/aVQZ.

Bien que l'Hamiltonien RAM soit le modèle approprié pour MG, il est relativement lent à converger. Par conséquent, les ajustements sont refaits du début en introduisant les données et en libérant les paramètres étape par étape. Les transitions micro-ondes, les transitions de la référence [76] et les séries de transitions de type bR avec des valeurs K_a faibles ont été ajustées avec un nombre limité de paramètres. Ensuite, des transitions impliquant des valeurs K_a plus élevées suivies des séries de transitions de type bQ ont été introduites tout en libérant les paramètres appropriés. Les principaux résultats des différentes étapes détaillées ci-dessus sont résumés dans le tableau 4.1 :

Paramètres	SPFIT	XIAM	RAM36	Littérature
A (MHz)	9102,42827(126)	9102,43171	9104,09418	9102,4332(31)
B (MHz)	4439,88406(57)	4437,67367	4441,57285	4439,8832(27)
C (MHz)	3038,93899(45)	3038,87296	3041,07021	3038,9404(22)
V_3 (cm^{-1})	—	249,17	272,05	269,1(3)
RMS (MHz)	0,0096	0,0557	0,0463	0,0117
Nb/type de transition	22/ A	155/ A, E	3297/ A, E	33/ A
J_{max}/K_a $_{max}$	7/3	28/4	84/28	17/6

TABLEAU 4.1 – Résultats des différentes étapes de l'ajustement avec les différents codes comparés à la littérature : le résultat de fit des raies de la littérature [76] avec SPFIT

Les constantes rotationnelles obtenues de ces différents codes sont recalculées dans le système d'axes PAS pour celles qui ne le sont pas.

An final, J'ai pu ajuster 3287 transitions dont 1660 et 1627 A et E, respectivement : 46 dans la gamme de fréquences 6 – 20 GHz, 50 de l'étude de Dyllick–Brenzinger et al. [76] et 3191 du spectre millimétrique et sub-millimétrique dans la gamme

de fréquences 150 – 500 GHz. Cette étude présente autant de composantes A que de composantes E. Les valeurs maximales des nombres quantiques sont 84 et 28 pour J et K_a , respectivement. Les résultats de l’ajustement final avec RAM36 sont présentés dans le tableau 4.2. Des corrélations entre certains paramètres sont possibles tels que D_{ab} et A et B ou entre les paramètres de la rotation interne F, ρ et V_3 . L’ensemble des transitions rotationnelles de l’état fondamental n’a pas permis la variation de la constante de rotation interne F. En libérant cette constante, de fortes corrélations apparaissent et les paramètres principaux décrivant la rotation interne ne sont pas bien déterminés. Pour cela, F a été fixée à la valeur calculée en se basant sur les paramètres structuraux des calculs MP2/VQZ. L’ensemble des paramètres obtenus permet de reproduire le spectre de l’état fondamental à la précision expérimentale.

4.5.2 Analyse des deux premiers états excités

Les spectres d’absorption observés à température ambiante dans la gamme de fréquences 150 – 500 GHz contiennent, outre les raies de l’état fondamental, l’ensemble des transitions des états excités, surtout les états de vibration les plus bas.

Comme déjà mentionné, le trans–MG possède 21 modes de vibration fondamentaux. Les deux modes les plus bas sont des modes de torsion [77] :

- La torsion du groupe méthyle CH_3 (ν_{20}) à 121 cm^{-1} .
- La torsion de la liaison C–C centrale (ν_{21}) à 103 cm^{-1} (torsion de squelette).

Ces deux états sont donc suffisamment peuplés à température ambiante pour que leurs transitions soient observées dans le spectre millimétrique dans la gamme 150 – 500 GHz, comme on peut le voir sur la figure 4.6.

L’avantage du code RAM36 est la capacité de son Hamiltonien à traiter l’ensemble de la rotation–torsion. Donc, avec l’ajustement obtenu de toutes les transitions de l’état fondamental, le code peut produire une prédiction des transitions dans les états de torsion CH_3 . L’attribution des états de torsion permet l’obtention de plus d’informations sur la forme de la fonction de potentiel : grâce à l’ajout de l’ensemble de raies, le paramètre V_6 sera déterminé. Également, l’attribution des

Opérateur _a	n _{tr} ^b	Paramètre ^c	G.S. (cm ⁻¹) ^d
p_α^2	2 ₂₀	F	5,471649399 Fixe
$p_\alpha P_a$	2 ₁₁	ρ	0,029182(27)
$(1/2)(1 - \cos(3\alpha))$	2 ₂₀	$0.5V_3$	136,0255(49)
P_a^2	2 ₀₂	A	0,290004(17)
P_b^2	2 ₀₂	B	0,161830(26)
P_c^2	2 ₀₂	C	0,101439(14)
$-P^4$	4 ₀₄	Δ_J	-0,9644(35).10 ⁻⁷
$-P^2 P_a^2$	4 ₀₄	Δ_{JK}	-0,175601(10).10 ⁻⁶
$-P_a^4$	4 ₀₄	Δ_K	0,254973(12).10 ⁻⁶
$-2P^2(P_b^2 - P_c^2)$	4 ₀₄	δ_j	-0,8237(35).10 ⁻⁷
$-\{P_a^2(P_b^2 - P_c^2)\}$	4 ₀₄	δ_k	-0,27551(99).10 ⁻⁶
$\{P_a, P_b\}$	2 ₀₂	$2D_{ab}$	-0,880872(62).10 ⁻¹
$(1/2)\{P_a, P_b\}(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3ab}	-0,39777(34).10 ⁻²
$P^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3J}	-0,982449(21).10 ⁻³
$P_a^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3K}	0,17257(38).10 ⁻²
$(P_b^2 - P_c^2)(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3bc}	-0,61058(18).10 ⁻³
$(1/2)\{P_a^2, (P_b^2 - P_c^2)\}p_\alpha$	4 ₁₃	ρ_{bc}	0,1767(27).10 ⁻⁶
$\{P_a, P_b\}P^2$	4 ₀₄	D_{abJ}	0,5606(20).10 ⁻⁷
$(1/2)\{P_a^3, (P_b^2 - P_c^2)\}(1 - \cos(3\alpha))$	6 ₂₄	$0.5V_{3abK}$	0,1201(12).10 ⁻¹¹
P^6	6 ₀₆	Φ_J	-0,1140(49).10 ⁻¹⁴
P_a^6	6 ₀₆	Φ_K	0,1276(25).10 ⁻¹²
Nb de raies (A/E)			1660/1627
$J_{max}/K_{a\ max}$			84/28
rms (MHz)			0,0463
wrms			0,899

TABLEAU 4.2 – Résultat de l’ajustement des paramètres moléculaires de l’état fondamental du trans–MG avec le code RAM36. ^a $\{A, B\} = AB + BA$ est un anti–commutateur. ^b $n = t + r$, avec n 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 Nomenclature des paramètres basée sur les procédures de l’indice de [80, 81]. ^d Toutes les valeurs sont en cm⁻¹, à l’exception de ρ qui est sans unité. Les incertitudes des paramètres sont données entre parenthèses et représentent un écart–type sur les deux derniers chiffres.

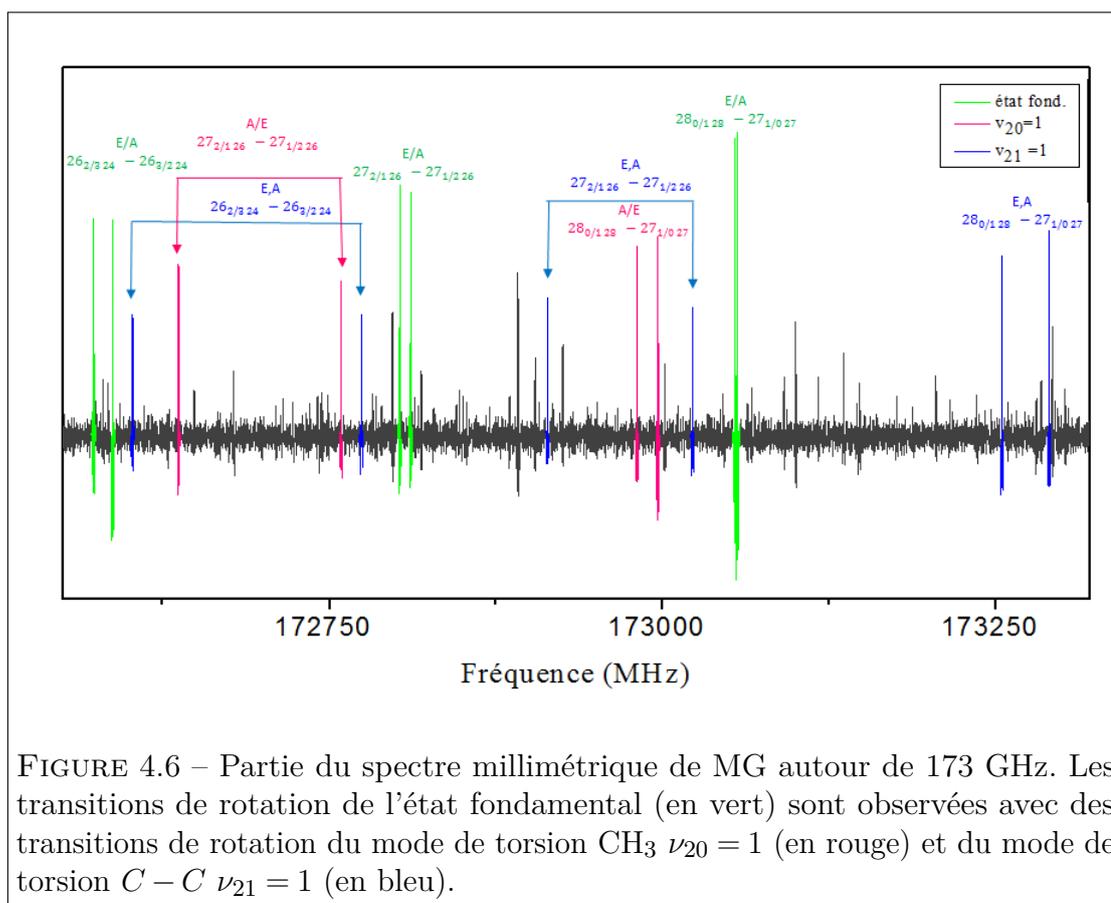


FIGURE 4.6 – Partie du spectre millimétrique de MG autour de 173 GHz. Les transitions de rotation de l'état fondamental (en vert) sont observées avec des transitions de rotation du mode de torsion $\text{CH}_3 \nu_{20} = 1$ (en rouge) et du mode de torsion $C - C \nu_{21} = 1$ (en bleu).

transitions des états de torsion permet de libérer le paramètre de rotation interne F .

Les prédictions générées pour l'état de torsion $\nu_{20} = 1$ ne sont pas très précises. J'ai donc repris un ajustement préliminaire de l'état fondamental contenant les raies pour des valeurs de K_a faibles et pour $J < 50$. J'ai ajouté un ensemble de transitions de l'état excité de torsion $\nu_{20} = 1$ avec $J_{max} = 30$ et $K_a_{max} = 3$ à l'ensemble de raies de l'état fondamental possédant les mêmes limites des nombres quantiques. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.3. L'ensemble des transitions ajustées satisfait aux limites de la précision expérimentale jusqu'à $K_a = 3$. Le changement du paramètre V_3 est relativement important et la valeur du paramètre V_6 est supérieure à la valeur généralement attendue d'environ -3% de V_3 . En outre, bien qu'elles soient observées, il n'a pas été possible d'inclure des séries de valeurs K_a plus élevées. les tentatives d'ajuster les autres raies satellites attribués au mode ν_{21}

ont entraîné un écart–type plus grand que la précision expérimentale.

Bien que l’ajustement avec RAM ne soit pas satisfaisant nous sommes capables d’attribuer les séries de raies à chacun des états excités. La figure 4.6 présente les raies de l’état fondamental, mais également les raies des deux états excités ν_{20} et ν_{21} . Pour les états excités, les raies de rotation forment généralement une série de raies satellites proche de celles de l’état fondamental. Les intensités sont proportionnelles aux facteurs de Boltzmann des états excités. Le mode de vibration ν_{20} implique le mouvement de torsion du CH_3 .

4.5.3 Comparaison avec les calculs de structure électronique

États excités Une explication des difficultés d’ajustement est mise en évidence par les calculs de champ de forces harmonique au niveau MP2/aVQZ. Le tableau 4.4 présente les déplacements atomiques associés aux modes normaux ν_{21} et ν_{20} . On constate que le mouvement de torsion du groupe méthyle est décrit par des changements significatifs des coordonnées Y et Z des atomes d’hydrogènes H^6 et H^7 , et des déplacements relativement petits d’autres atomes.

Pour les deux modes, les atomes H ont les déplacements les plus significatifs par rapport au reste des atomes. Mais ils sont impliqués avec des proportions plus petites et en signes opposés pour le mode de torsion squelette. On constate que les valeurs absolues des amplitudes sont très proches dans les deux modes, ce qui rend MG un cas extrême avec ses deux vibrations les plus basses qui représentent un mélange proche de 50% 50% entre les torsions du méthyle et de squelette, deux mouvements internes de nature différente. Donc ces deux modes sont une combinaison des deux mouvements de torsion mais en opposition de phase. En effet, la torsion du méthyle est un mouvement de grande amplitude entre 3 conformations strictement équivalentes tandis que la torsion du squelette est un mouvement de grande amplitude entre les deux conformations cis et trans très différentes.

Le modèle d’hamiltonien de RAM36 ne permet pas de traiter ce type de couplage. Pour cela, je n’ai pas pu progresser dans l’attribution des transitions de l’état excité de torsion du groupe méthyle. À notre connaissance, un code incluant un modèle prenant en compte un tel couplage anisotropique fort n’a pas été développé jusqu’à présent. Dans ce contexte, l’ensemble de données collectées dans cette étude, avec

Paramètre	$\nu_{20} = 1$ (cm^{-1})
F	5,322129 fixed
ρ	0,030940(68)
$0.5V_3$	168,14(11)
A	$0,289947(17) \cdot 10^0$
B	$0,162292(13) \cdot 10^0$
C	$0,1015697(91) \cdot 10^0$
$-D_J$	$-0,10904(89) \cdot 10^{-6}$
$-D_{JK}$	$-0,134(12) \cdot 10^{-6}$
$-D_K$	$0,177(14) \cdot 10^{-6}$
$-2 * dj$	$-0,9588(86) \cdot 10^{-7}$
$-2 * dk$	$-0,4185(91) \cdot 10^{-6}$
$2D_{ab}$	$-0,087827(46)$
F_J	$0,4269(40) \cdot 10^{-4}$
$0.5V_6$	$-39,85(45)$
V_{3J}	$0,1345(31) \cdot 10^{-2}$
V_{6J}	$-0,1076(25) \cdot 10^{-2}$
ρ_{bc}	$0,5632(79) \cdot 10^{-5}$
F_m	$-0,01556(53)$
D_{3bc}	$0,800(18) \cdot 10^{-2}$
V_{3ab}	$-0,509(22) \cdot 10^{-2}$
F_{mJ}	$-0,341(22) \cdot 10^{-6}$
F_{mab}	$0,231(17) \cdot 10^{-5}$
ρ_m	$0,849(64) \cdot 10^{-3}$
V_{3bc}	$-0,290(30) \cdot 10^{-3}$
Nb de raies	242
rms (MHz)	0,051
wrms	1,279
Nb de raies	242
J_{max}/K_a_{max}	30/6

TABLEAU 4.3 – Résultat de l’ajustement global effectif de l’état fondamental et $\nu_{20} = 1$ avec le code RAM36.

Atome	ν_{21}			ν_{20}		
	X	Y	Z	X	Y	Z
C1	-0.00	-0.00	0.11	0.00	0.00	0.19
H2	-0.00	0.00	0.35	0.00	-0.00	0.49
C3	0.00	-0.00	0.03	-0.00	0.00	0.06
C4	0.00	0.00	0.03	-0.00	-0.00	0.05
H5	0.02	0.46	0.33	0.00	-0.42	-0.23
H6	-0.02	-0.46	0.33	-0.00	0.42	-0.23
H7	-0.00	0.00	-0.46	0.00	-0.00	0.47
O8	-0.00	-0.00	-0.12	0.00	0.00	-0.11
O9	0.00	-0.00	-0.04	-0.00	0.00	-0.14

TABLEAU 4.4 – Déplacements relatifs (en Angstroms) des atomes des deux modes de vibration : torsion C–C ν_{21} et torsion CH₃ ν_{20} du trans–MG obtenues du calcul MP2/*aug-cc-pVQZ*. Les atome du groupe méthyle sont C4, H5, H6, H7.

des attributions fiables, pourrait être utile pour le développement d’un tel modèle d’Hamiltonien. Le spectre de la torsion du squelette n’est pas traité dans notre étude.

Courbe d’énergie potentielle (CEP) de la torsion CH₃ La hauteur de la barrière à la rotation interne du groupe méthyle a été estimée par Manuel Goubet au niveau MP2/aVQZ en utilisant la méthode QST2 implémentée dans Gaussian09, donnant des valeurs de 250,4 cm⁻¹ et 280,5 cm⁻¹, sans et avec correction ZPE, respectivement. Ces valeurs s’accordent très bien avec ($V_3 = 272,05$ cm⁻¹) extrait de l’ajustement des transitions de l’état fondamental. La CEP MP2/aVQZ le long de l’angle de torsion a été calculée au moyen d’une procédure de balayage relaxé selon l’angle dièdre O–C–C–H avec un pas de 5 degrés. Les quatre CEP sont présentées dans la figure 4.7. La CEP MP2/aVQZ est tracée en bleu. Il est difficile d’appliquer une correction ZPE à une CEP. Cependant, une fois que cette correction est connue à l’état de transition (30,1 cm⁻¹ du calcul QST2), elle peut être appliquée relativement à chaque point d’énergie de la courbe. La CEP MP2/aVQZ corrigée ZPE est tracée en rouge. Une CEP expérimentale peut être calculée à partir des valeurs V_3 et V_6 extraites de l’ajustement : la CEP utilisant V_3 de l’ajustement l’état fondamental uniquement (tableau 4.2) (avec $V_6 = 0$) est tracé en vert et la CEP utilisant V_3 et V_6 de l’ajustement global de l’état fondamental

et $\nu_{20} = 1$ (tableau 4.3) est tracé en jaune. Comme on peut le voir sur la figure 4.7, la dernière CEP est visiblement déformée et ne correspond pas aux autres courbes en hauteur et en forme. Cela confirme la limite du modèle ne prenant pas le couplage anharmonique avec un autre mode dans un cas extrême comme le MG. Cependant, un très bon accord est observé entre la CEP corrigée ZPE et celle de l'état fondamental. Un léger décalage est observé du côté descendant entre les deux courbes. Il est probablement dû à une erreur attendue sur les calculs de plusieurs cm^{-1} . Cela tend à consolider la qualité de l'ajustement l'état fondamental.

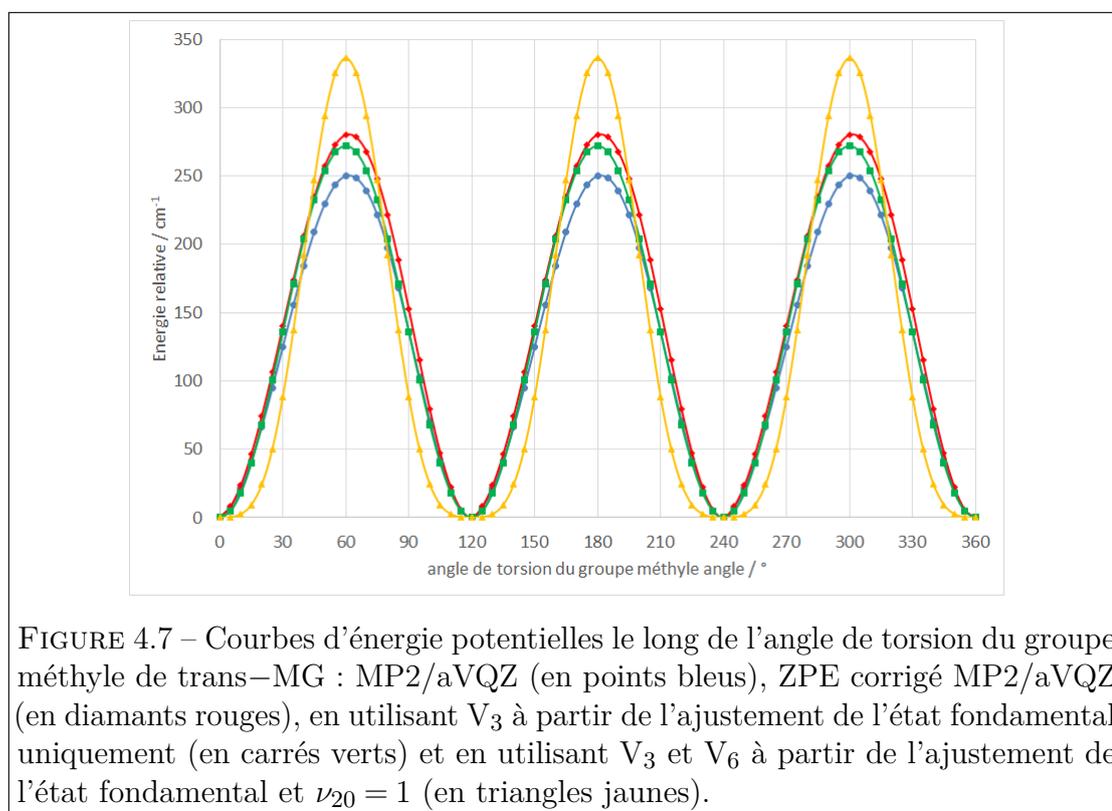


FIGURE 4.7 – Courbes d'énergie potentielles le long de l'angle de torsion du groupe méthyle de trans–MG : MP2/aVQZ (en points bleus), ZPE corrigé MP2/aVQZ (en diamants rouges), en utilisant V_3 à partir de l'ajustement de l'état fondamental uniquement (en carrés verts) et en utilisant V_3 et V_6 à partir de l'ajustement de l'état fondamental et $\nu_{20} = 1$ (en triangles jaunes).

Constantes rotationnelles de l'état fondamental Les calculs de chimie quantique représentent le point de départ des expériences dans le domaine micro-onde en absence de toutes données expérimentales. On se base sur les constantes rotationnelles calculées pour faire la première prédiction et démarrer la recherche des transitions rotationnelles. Plus l'erreur sur les calculs est faible, plus le temps des expériences sera réduit.

Dans cette partie, je présente un test de la méthode de calcul détaillée dans la section 4.4, et qui a été appliquée récemment avec succès pour des systèmes contenant des groupes carbonyle [82-84]. Les constantes rotationnelles sont calculées en trois étapes :

- La limite CBS pour éliminer les erreurs des bases de taille finie.
- Les constantes données par les calculs sont à l'équilibre. La prise en compte de l'anharmonicité (constantes hybrides) permet de calculer des constantes pour à un état vibrationnel donné. Cette contribution vibrationnelle doit être incluse pour pouvoir comparer raisonnablement les valeurs théoriques aux valeurs expérimentales.
- La prise en compte de la rotation interne sur les constantes (formalisme de Herchbach). En prenant en compte la rotation interne, les constantes expérimentales sont exprimées dans le système d'axes RAM, tandis que les constantes calculées sont exprimées dans le système d'axes PAM. La conversion des constantes calculées dans le système d'axes RAM est possible via le formalisme de Herschbach [24].

La comparaison étape par étape entre les constantes expérimentales et les constantes calculées est présentée dans le tableau 4.5. Δ_i représente la différence entre les constantes expérimentales de l'ajustement RAM36 de l'état fondamental et les constantes calculées : $i = 1$ (MP2/CBS à l'équilibre), $i = 2$ (dans l'état fondamental et en appliquant la correction "hybride") et $i = 3$ (les constantes "hybrides" dans le système d'axe RAM). Comme attendu, la correction vibrationnelle a l'effet le plus important en diminuant les écarts d'un facteur 4 environ. La conversion PAM vers RAM est moins significative mais tend à diminuer légèrement les valeurs "hybrides" qui étaient surestimées. Enfin, cet excellent accord (écarts de moins de 0,2%) représente une autre validation entre les résultats expérimentaux et théoriques.

Cette méthode, valable pour le trans-MG, peut être utilisée pour les études spectroscopiques des monohydrates les plus stables. Pour ces derniers, l'absence d'informations spectroscopiques oblige à réaliser un point de départ basé sur les calculs théoriques.

	Constantes RAM ^a en MHz	Δ_1^b	Δ_2^c	Δ_3^d
A	9104,106	-80,85	18,03	17,90
B	4441,583	-21,00	3,60	1,03
C	3041,070	-17,95	5,97	5,97

TABLEAU 4.5 – Différences (exper.–méthode) en MHz sur les constantes rotationnelles de l'état fondamental du trans–MG.

^a Les constantes obtenues par l'ajustement final avec le code RAM36.

^b Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques MP2/CBS.

^c Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques hybrides.

^d Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques corrigées selon le formalisme Hershbach

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté l'analyse spectroscopique du trans–méthyleglyoxal, étant le conformère le plus stable. L'ajustement global de l'ensemble des transitions des états A et E a été fait avec le code RAM36. L'analyse a permis l'attribution de 3287 transitions dont 46 raies dans la gamme de fréquences 6 – 20 GHz, 50 transitions de l'étude de Dyllick–Brenzinger et al. [76] et 3191 transitions dans la gamme de fréquences 150 – 500 GHz. Le spectre est reproduit à la précision expérimentale. En outre, j'ai présenté l'analyse des deux états excités les plus bas en énergie. Celle–ci présente de grandes difficultés vu le couplage présent entre eux. De fortes perturbations anharmoniques empêchent la progression de l'attribution des transitions avec des petits écart–types. La manque d'un programme qui prend en considération ce couplage nous oblige à limiter l'analyse du premier état excité à de faibles valeurs de J et pour des $K_a < 4$. Finalement, j'ai présenté une méthode de calcul appliquée sur plusieurs systèmes contenant des groupes carbonyles. Cette méthode permet de corriger les constantes théoriques et d'obtenir des valeurs proches des constantes rotationnelles expérimentales. Sa présente validation pour la molécule mère a permis de l'appliquer pour l'étude des monohydrates formés entre le trans–méthyleglyoxal et une molécule d'eau (chapitre suivant).

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de la publication "Vibrational Dynamic and Spectroscopic Molecular Parameters of Trans–Methylglyoxal,

a Gaseous Precursor of Secondary Organic Aerosols", S. Bteich, M. Goubet, R.A. Motiyenko, L. Margulès, T. Huet, J. of Mol. Spec, (<https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.12.007>).
(Pièce jointe en annexe C)

Étude spectroscopique des complexes hydratés du méthyleglyoxal et de son produit de dégradation

5.1 Complexes à liaison d'hydrogène

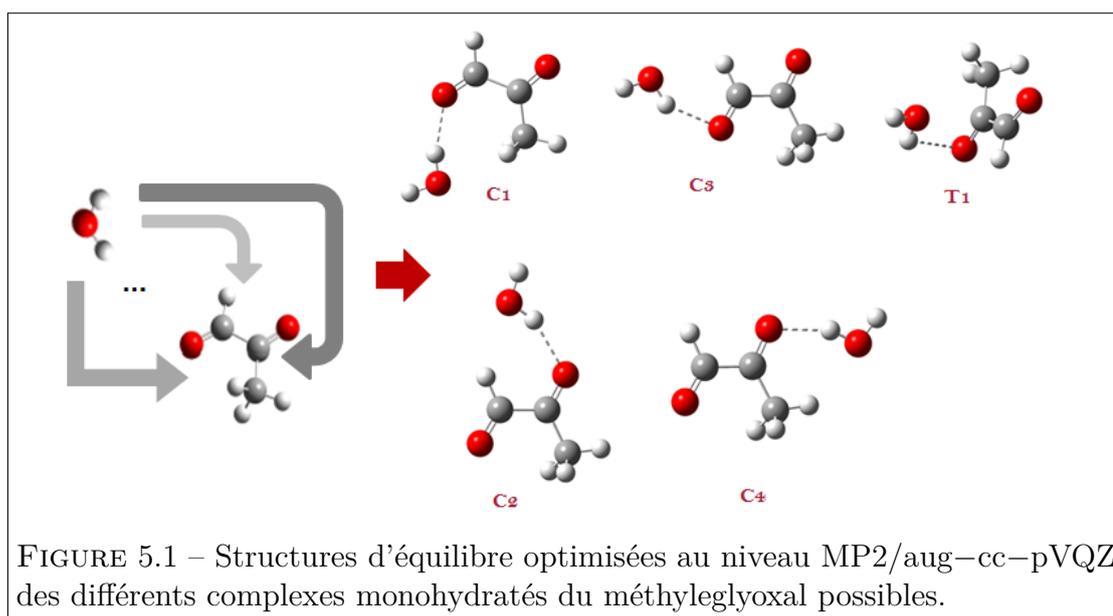
5.1.1 Introduction

La connaissance des propriétés fondamentales des précurseurs des aérosols organiques secondaires (AOS) et leur interaction avec l'eau est un facteur clé pour comprendre les processus chimiques et physiques mis en jeu dans l'atmosphère. Les études spectroscopiques en phase gazeuse peuvent répondre à ces questions en offrant plusieurs caractéristiques uniques. Tout d'abord, les données en phase gazeuse, lorsqu'elles sont disponibles, sont beaucoup plus faciles à interpréter, sans perturbations de la structure des molécules. De plus, des calculs *ab initio* sont réalisables sur ces systèmes de taille moyenne, ce qui permet une interaction importantes entre l'expérience et la théorie. Avec ces calculs, on peut optimiser les structures d'équilibre, c'est-à-dire, préciser la position de la molécule d'eau par rapport à la molécule, et donc identifier les différents sites de micro-solvatation favorables. Toutefois, seule l'expérience est capable de confirmer le raisonnement des calculs. Il est possible en plus d'obtenir une énergie de complexation de la molécule

mère avec une molécule d'eau. Ce paramètre physico-chimique est indispensable pour les études atmosphériques sur la formation des aérosols.

Le méthyleglyoxal représente deux groupements chimiquement favorables pour une réaction de micro-solvatation : le groupement aldéhyde $R-COH$ et le groupement cétone $R-CO$. La molécule d'eau peut interagir avec la molécule mère en prenant plusieurs positions : la liaison hydrogène peut être formée sur les groupes cétone ($C2$ et $C4$) et aldéhyde ($C3$) ainsi qu'une forme en T ($T1$) (voir figure 5.1).

Dans ce chapitre, je présente l'étude des complexes hydratés du méthyleglyoxal



formés avec l'eau. Les calculs dans cette partie représentent mon point de départ en absence des informations spectroscopiques. Le défi de cette recherche, surtout au niveau expérimental, est d'optimiser les conditions afin de générer suffisamment de complexes. La difficulté réside dans les intensités des transitions expérimentales qui seront plus faibles que les intensités des transitions de la molécule isolée. Les spectres de rotation pure des complexes ont été enregistrés dans la gamme 4 – 20 GHz en utilisant le spectromètre SIMO. L'ajustement des constantes rotationnelles ainsi que les constantes de la rotation interne a été fait en utilisant le code XIAM.

5.1.2 Calculs de chimie quantique

Pour les monohydrates, et en raison d'absence d'information spectroscopique, les calculs peuvent délivrer les constantes rotationnelles de chaque structure d'équilibre stable. Comme déjà vu dans la chapitre précédent, la méthode de calcul testée sur la molécule mère (MG) donne des constantes rotationnelles corrigées proches des constantes expérimentales. Pour cela, j'ai appliqué cette méthode sur les conformations les plus stables des complexes hydratés. Les structures d'équilibre sont optimisées par calcul ab initio au niveau MP2/aug-cc-pVQZ. Le conformère *C4* est le plus stable ayant l'énergie la plus basse. Pour les autres conformères, j'ai calculé l'énergie relative présentée sur la figure 5.2. Théoriquement, parmi ces structures, les structures les plus stables sont *C2* et *C4* avec une énergie relative inférieure à 2 kJ/mol. Pour ces espèces, des calculs poussés sont effectués en appliquant la méthode de calcul précédente (section 3.4).

Dès lors l'effet de la rotation interne sur les spectres expérimentaux persiste et on observe les dédoublements A–E. Pour calculer la barrière, j'ai calculé un état de transition où le groupe méthyle fait une rotation de $2\pi/3$. Les énergies y compris ZPE sont calculées à la limite CBS. La valeur de la barrière est calculée avec (V_3 ZPE) et sans la correction ZPE (V_3) selon les deux équations suivantes :

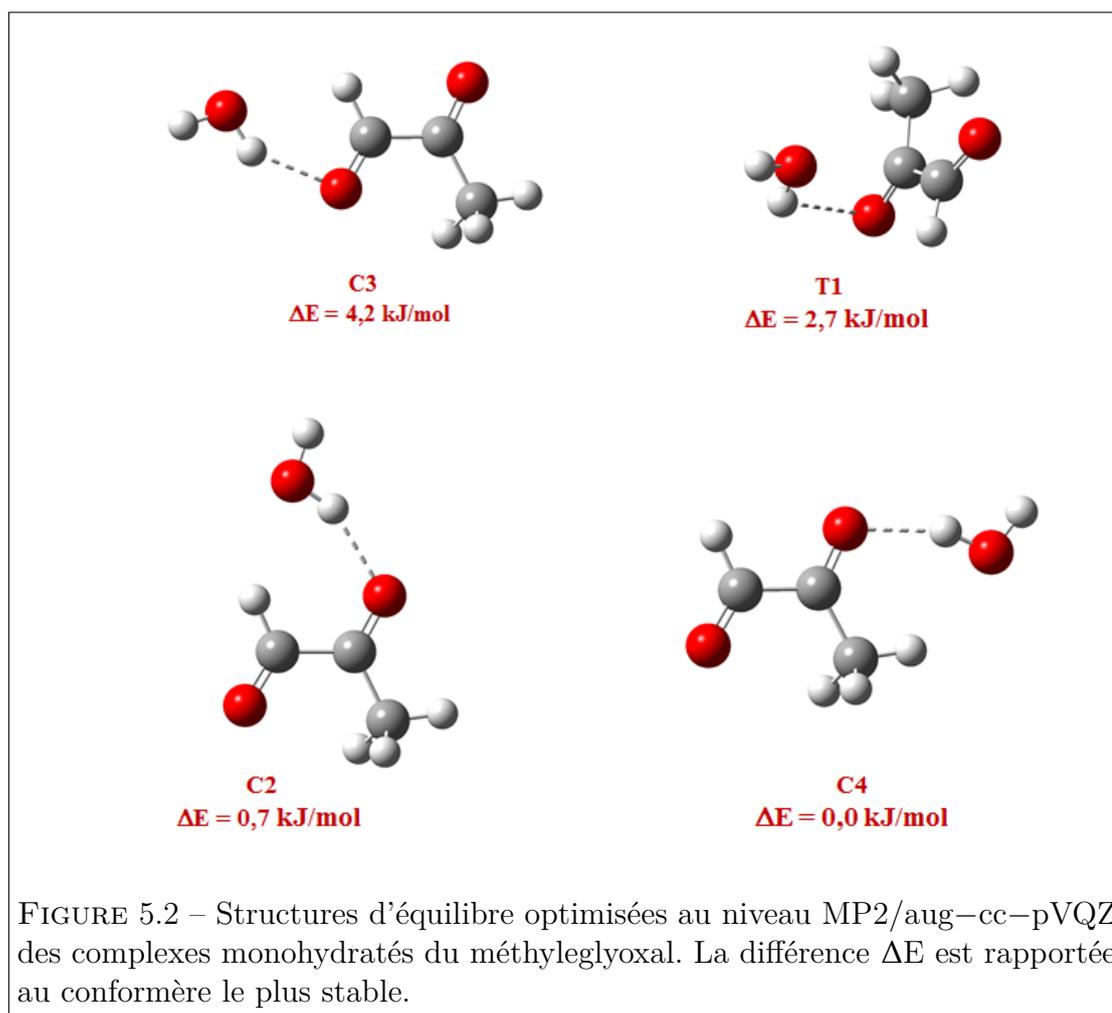
$$V_3 \text{ ZPE} = (E_{eq} + ZPE)_{MP2}^{TS} - (E_{eq} + ZPE)_{MP2}^{GS} - \frac{\omega_i^{MP2}}{2} \quad (5.1)$$

$$V_3 = E_{eq}^{TS} \text{ MP2} - E_{eq}^{GS} \text{ MP2} \quad (5.2)$$

D'autres paramètres peuvent être obtenus des calculs théoriques : par exemple l'énergie de complexation. C'est un paramètre physico-chimique très important pour les études atmosphériques des précurseurs d'aérosols. Cette énergie vaut à température ambiante (298 K) :

$$E_{complexation} = E_{complexe} - (E_{MG} + E_{H_2O}) \quad (5.3)$$

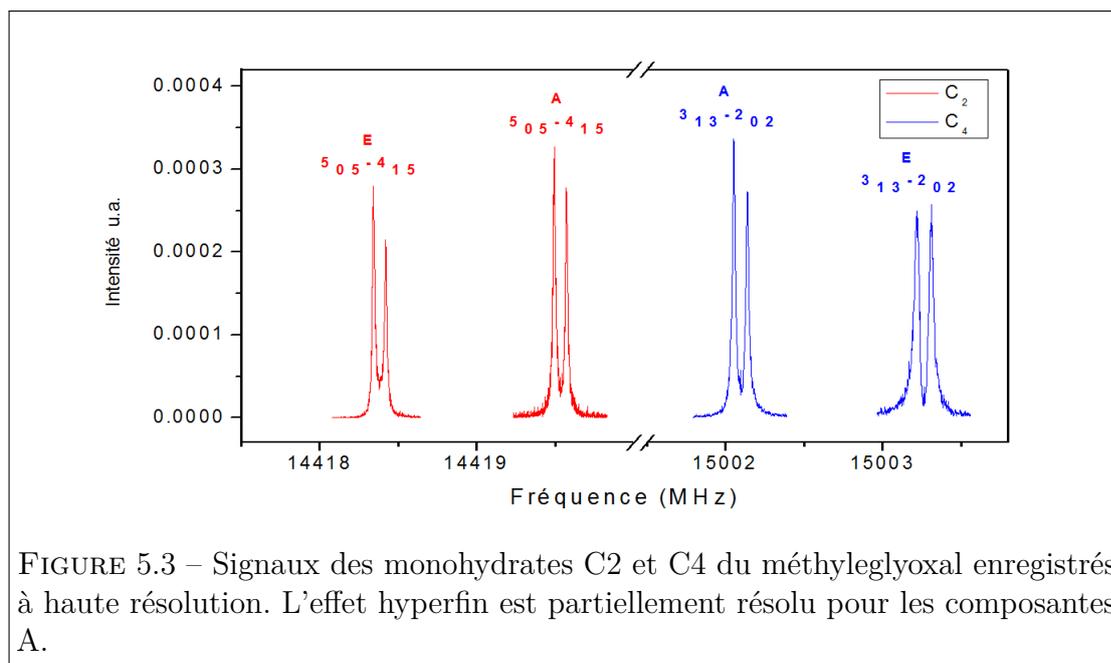
Ces calculs présentent une grande aide à l'étude expérimentale des complexes monohydratés. Avec les constantes rotationnelles, j'ai fait les premières prédictions du spectre micro-onde dans la gamme de fréquences 4 – 20 GHz.



5.1.3 Spectre micro-onde

La technique du jet supersonique couplé au spectromètre SIMO à Lille représente un avantage pour l'étude des complexes. Dans la suspension adiabatique, les collisions à trois corps sont favorables ce qui permet la leur formation. Le seul défi est d'optimiser les conditions expérimentales pour favoriser la génération de ces espèces dans le jet. Déjà notre échantillon de méthyleglyoxal contient 40% d'eau, ceci favorise la formation des complexes. Les moments dipolaires jouent un rôle important pour les intensités des transitions. Pour la structure C2, les composantes de ce moment sont suffisamment grandes ($\mu_a = 0,8 \text{ D}$ et $\mu_b = 2 \text{ D}$). Par contre les composantes du moment dipolaire de C4 sont plus faibles : $\mu_a = 0,09 \text{ D}$ et $\mu_b = 0,77$

D. L'échantillon est utilisé sans traitement antérieur. Le produit est chauffé dans le réservoir de l'injecteur à des températures dans la gamme 333 – 353 K. Le gaz porteur (Néon dans notre cas) est injecté dans la cavité avec des pressions de 3 à 5 bars. Dans la figure (5.3), je présente les signaux de C2 et C4 enregistrés à haute résolution montrant le dédoublement A/E dû à la présence du groupe méthyle.



Le dédoublement des transitions A–E est relativement plus petit que dans le cas de MG, cela vient du fait que les valeurs de la barrière de potentiel sont légèrement plus élevées.

5.1.4 Résultats et discussion

Afin d'analyser les spectres de rotation des complexes monohydratés dans le domaine micro-onde, j'ai utilisé les deux programmes SPFIT/SPCAT et XIAM en deux étapes :

- SPFIT/SPCAT : dans la première étape j'ai fait les prédictions de départ avec les constantes rotationnelles calculées et corrigées (équation 3.59). Avec ces prédictions, j'ai cherché les composantes A. Comme déjà mentionné, la rotation interne persiste dans le cas des complexes mais avec des valeurs de

la barrière légèrement plus élevées que la barrière du méthyleglyoxal. Ceci signifie que les écarts entre les composantes A et les composantes E sont plus petits en comparant avec le cas de la molécule mère. La recherche des composantes E est donc facilitée.

- XIAM : l'ajustement global de l'ensemble des transitions type A et E a été fait avec XIAM. Le modèle de son Hamiltonien relativement simple fait de XIAM un code pratique à l'usage. En outre, les valeurs de J et K_a ne dépassent pas 8 et 3 respectivement.

Les résultats des ajustements des spectres expérimentaux des deux conformères C2 et C4 avec XIAM sont donnés dans le tableau (5.1).

L'analyse a permis d'ajuster 82 transitions micro-ondes pour C2 et 44 pour C4 appartenant à l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0$. La hauteur de la barrière de potentiel V_3 est estimée à $281,288 \text{ cm}^{-1}$ pour C2 et $260,940 \text{ cm}^{-1}$ pour C4. La barrière de potentiel réduite dont la formule est $s = 4V_3/9F$, est donnée automatiquement par XIAM. Les dédoublements dus à la rotation interne du groupe méthyle varient de quelques kHz jusqu'à 7 MHz. Les constantes de rotation globale A , B et C ont été déterminées ainsi que les paramètres quartiques de la distorsion centrifuge pour les deux complexes. L'erreur quadratique moyenne obtenue est suffisamment petite pour reproduire les spectres à la précision expérimentale. Bien que C4 soit le complexe hydraté le plus stable, les transitions observées sont moins nombreuses en comparant avec le nombre des raies observées pour C2. Cela est dû au fait que les composantes du moment dipolaire sont faibles et donc les transitions ne sont pas assez intenses pour être observées.

Dans le tableau 5.2, je présente les valeurs des paramètres spectroscopiques expérimentaux dans le système d'axes principaux PAM. En comparant avec les différentes étapes de calcul, on peut remarquer que encore une fois la méthode de calcul appliquée sur les constantes rotationnelles permet de rapprocher les valeurs théoriques des valeurs expérimentales, et ainsi de réduire le temps des expériences.

Le résultat le plus important de cette étude est de préciser les sites de micro-solvatation les plus favorables. Parmi les différentes structures d'équilibre calculées (figure 5.2), la formation des complexes hydratés est plus favorable sur le groupement cétone que sur le groupement aldéhyde. Les résultats expérimentaux confirment cette hypothèse basée sur les calculs théoriques. Également, j'ai pu calculer une

Paramètres	C2 (Valeurs en GHz)	C4 (Valeurs en GHz)
A	4,495236852(671)	8,851354169(220)
B	1,964337958(330)	1,438248434(576)
C	1,380596385(212)	1,248982124(399)
Δ_J	1,90128(432). 10^{-6}	0,68130(723). 10^{-6}
Δ_{JK}	1,0227(189). 10^{-6}	0,9356(1263). 10^{-6}
Δ_K	0,8041(600). 10^{-6}	-
δ_j	0,58668(251). 10^{-6}	0,0949(25). 10^{-6}
δ_k	4,5288(389). 10^{-6}	-
F derived	164,382	157,523
V_{1n}	8432,82(2,48)	7822,794(8,309)
ρ derived (radian)	0,02641	0,01563
β derived (radian)	0,17549	2,52812
γ derived (radian)	0,00000	0,000
D_{pi2J}	38,2310(1,2414). 10^{-6}	-0,000138016(247)
$F0$	160,1358(427)	155,6893(1841)
$delta$ (radian)	0,385483(413)	1,797603(285)
V_3 (cm^{-1})	281,288(83)	260,940(277)
s	22,799	22,071
κ	-0,62	-0,95
Nb de raies	82	44
rms (kHz)	3,7	5,1
wrms	1,53	2,29

TABLEAU 5.1 – Résultat de l'ajustement avec le code XIAM des deux conformères C2 et C4 du méthyleglyoxal hydraté.

$F0$ est l'inverse de I_α en GHz.

$delta$ est l'angle entre l'axe de rotation interne et l'axe inertiel principal z .

V_{1n} est la barrière de la rotation interne en GHz.

γ et β sont les deux angles d'Euler permettant la transformation entre le système d'axe ρ et le système d'axes principaux.

D_{pi2J} est l'opérateur empirique du couplage de la rotation interne–distorsion générale de la rotation.

	Constantes rotationnelles	Valeurs expérimentales	ΔE^1	ΔE^2	ΔE^3
C4	A	8851,35	-70,8	-3,3	-3,4
	B	1438,25	-45,4	-6,1	-6,2
	C	1248,98	-30,0	-13	-13
C2	A	4495,24	-47,8	26,3	26
	B	1964,34	-66,1	18,5	18
	C	1380,60	-34,7	11,5	11,5

TABLEAU 5.2 – Comparaison des constantes rotationnelles expérimentales et calculées à différentes étapes de calculs des conformères C2 et C4 du méthyleglyoxal hydraté.

¹ Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques (MP2/aug-cc-pVXZ avec X=D, T, Q /CBS) en MHz; ² Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques hybrides en MHz; ³ Différence entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques corrigées selon le formalisme Hershbach en MHz.

énergie de complexation théorique pour les deux conformations les plus stables. Cette énergie vaut 14,03 et 14,66 kJ/mol pour C4 et C2, respectivement.

5.2 Produit de dégradation

5.2.1 Introduction

La chimie des aldéhydes dans un milieu aqueux présente des conséquences importantes sur la formation des AOS. Pour le MG, des études d'hydratation ont été effectuées en laboratoire en utilisant des techniques théoriques [85] et spectroscopiques [11, 73, 86]. Ces études suggèrent que, dans des milieux aqueux, MG peut être hydraté pour former le diol (MGD) sur un des groupements fonctionnels : aldéhyde ($\text{CH}_3\text{COCH}(\text{OH})_2$) et cétone ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{COH}$). Cette molécule peut également subir d'autres réactions pour former des oligomères [11, 85, 86].

Le méthyleglyoxal a une courte durée de vie pour la photolyse et l'oxydation par OH. Sa solubilité importante le rend facilement hydraté. Normalement les diols sont des composés instables. Les études spectroscopiques permettent d'obtenir des informations intéressantes sur la réactivité comparée des composés carbonyles. L'étude quantique de Krizner et al. [85] basée sur la méthode DFT montre que

parmi les différents mécanismes chimiques possibles de dégradation du méthyleglyoxal, l'hydratation (formation des diols) est le processus le plus favorable à se produire. L'hydratation du groupe aldéhyde, ayant la plus petite énergie ($\Delta G = -1,4$ Kcal/mol), est la plus favorable par rapport à l'hydratation du groupe cétone ($\Delta G = 2,5$ Kcal/mol). Cette réaction conduit à la formation du monohydrate (diol du méthyleglyoxal noté MGD) $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}_3$. Or, MGD a une pression de vapeur plus faible que MG, ce qui permet à la molécule de se diviser plus facilement dans la phase des particules et de former des AOS.

Dans les spectres micro-ondes enregistrés du MG et des deux complexes les plus stables (C2 et C4), il existe des raies intenses non identifiées (figure 5.4).

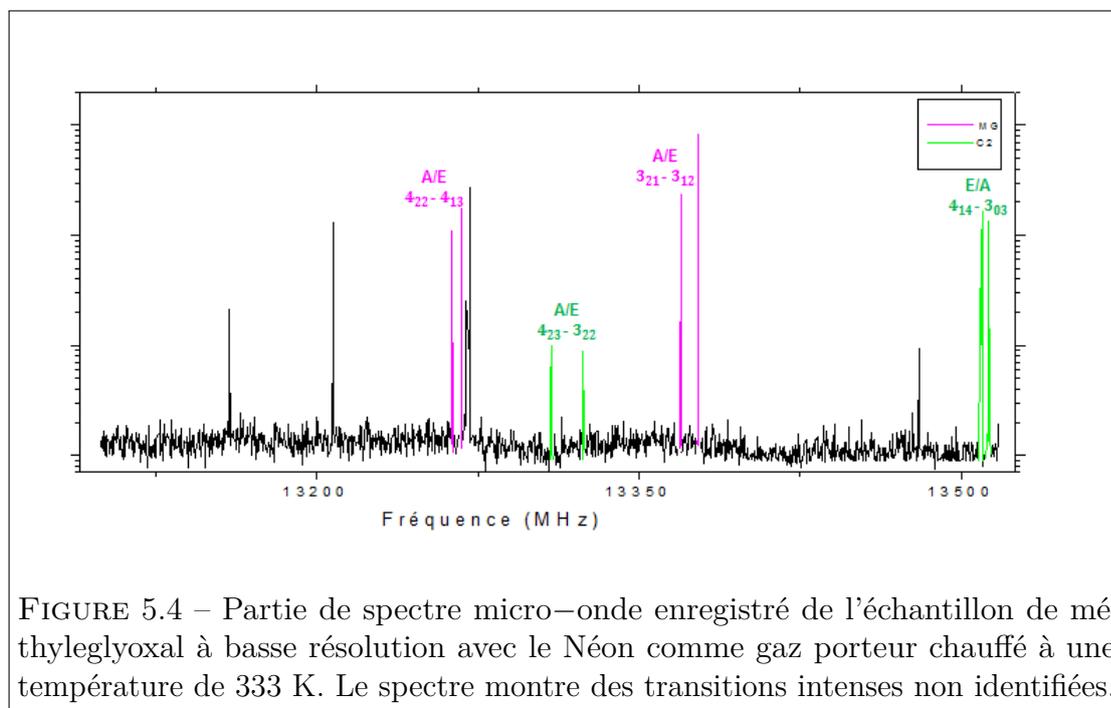


FIGURE 5.4 – Partie de spectre micro-ondes enregistrée de l'échantillon de méthyleglyoxal à basse résolution avec le Néon comme gaz porteur chauffé à une température de 333 K. Le spectre montre des transitions intenses non identifiées.

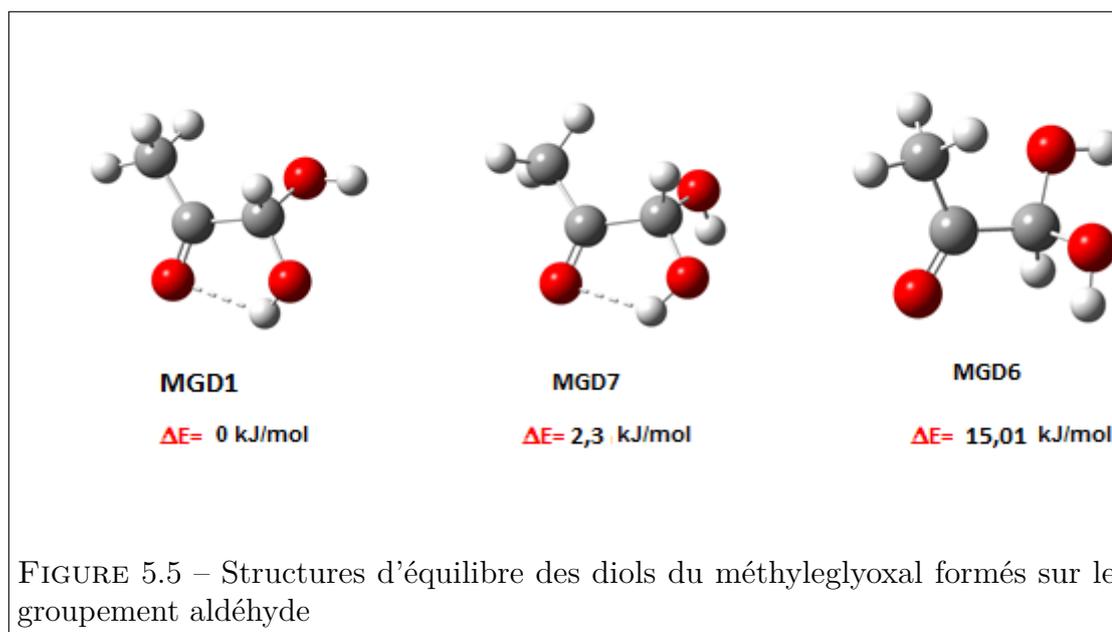
Plusieurs possibilités entrent dans la compétition :

- Les produits de dégradation, particulièrement les diols et tétrols.
- Les transitions des états excités du MG : cette possibilité est moins probable vu les intensités des transitions de l'état fondamental.
- Les autres hydrates formés sur le groupement aldéhyde.

Parmi ces suggestions, le candidat le plus probable est le produit de dégradation ou le diol. La molécule d'eau peut interagir avec la molécule mère en réaction chimique

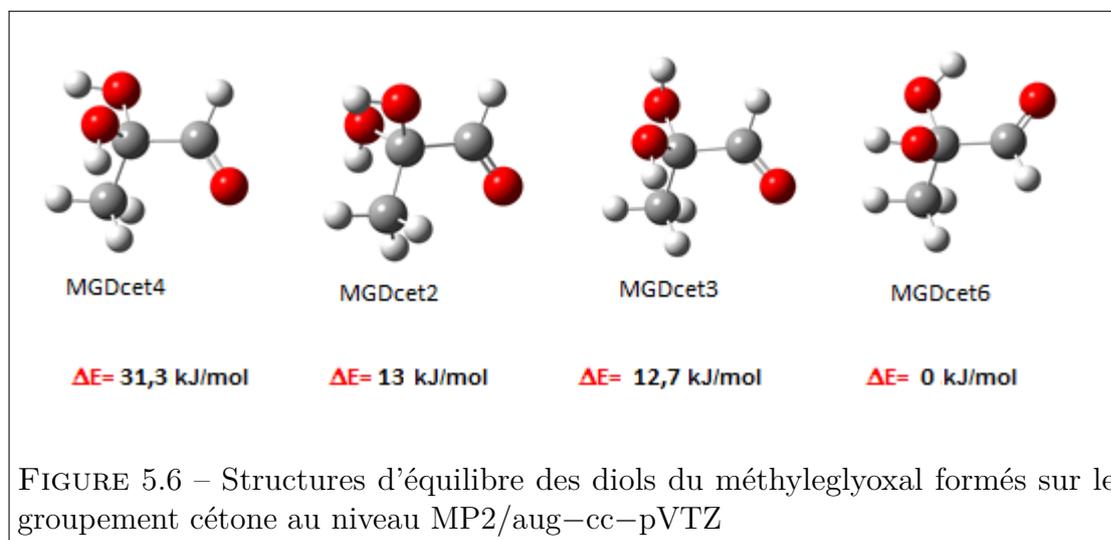
complète pour former les diols : deux groupement OH se localisent sur les groupes cétone ou aldéhyde.

L'hydratation du groupement aldéhyde considérée la plus favorable permet aux deux OH de prendre différentes configurations en faisant une rotation de $2\pi/3$. Également, il est possible de produire des configurations en prenant en compte les torsions des groupe OH. Les structures d'équilibre sont optimisées par calcul ab-initio au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Ces différentes structures sont présentées avec leur énergie relative dans la figure 5.5. Les structures d'équilibre du diol du méthyleglyoxal sont formées par la rotation des deux groupes OH d'un angle de $2\pi/3$ via la liaison C-C (MGD1 et MGD6). La troisième configuration obtenue de cette rotation n'est que l'image miroir du conformère MGD1 et qui est énergétiquement équivalente. La troisième structure d'équilibre (MGD7) diffère des autres par des torsions des deux groupements OH. Ces résultats sont en bon accord avec l'étude du groupe de Véronique Vaida [87] publiée récemment.

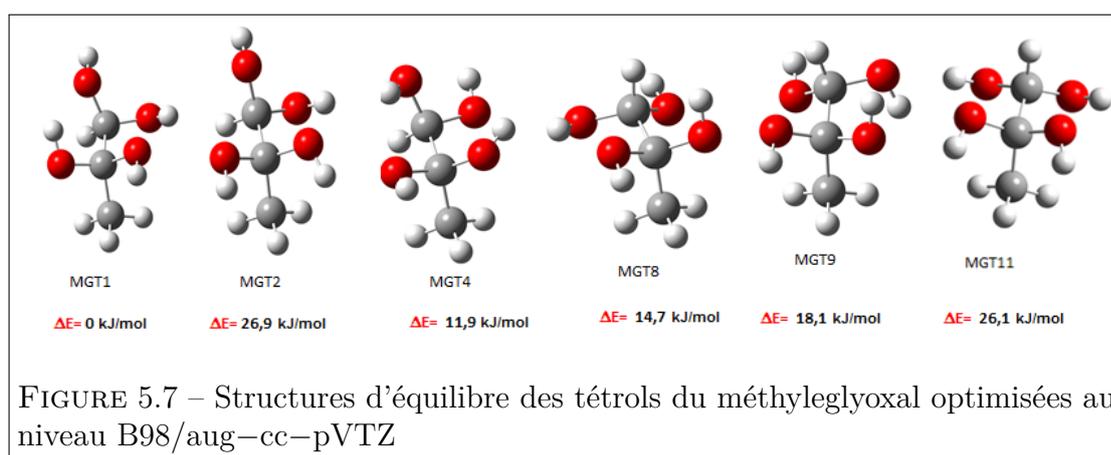


De même, l'hydratation de groupe cétone est possible. J'ai essayé plusieurs configurations des torsions OH. Des calculs ab-initio sont faits au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Parmi les différentes possibilités, je présente dans la figure 5.6 les structures d'équilibre obtenues. Une seule structure d'équilibre est considérée attendue en se basant

sur le calcul d'énergie relative des différents isomères.



La formation de tétrol de MG est moins prévue. Normalement pour y arriver il faut ajouter plus de molécules d'eau pour catalyser la réaction et réduire la barrière de l'hydratation. Le passage du diol cétone et diol aldéhyde à la forme tétrol nécessite des énergies de 24,4 et 25,1 Kcal/mol, respectivement. Des calculs ab-initio au niveau B98/aug-cc-pVTZ ont été faits. Les structures d'équilibre sont présentées dans la figure 5.7



5.2.2 Spectre Infra–Rouge

Grâce à une collaboration avec Docteur Pascale Soulard du laboratoire MONARIS à l’université Pierre et Marie Curie, j’ai pu enregistrer le spectre infra–rouge de la solution aqueuse de notre échantillon puis en phase gazeuse. Pour l’enregistrement du spectre, nous avons utilisé une cellule en acier inoxydable de 13 cm de longueur associée à un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Equinox 55. Le principe de ce spectromètre est basé sur l’interféromètre de Michelson. Le spectre observé de la solution aqueuse n’est pas traitable vu la grande quantité d’eau présente dans l’échantillon. En pompant sous vide la solution du méthyleglyoxal, l’eau diminue mais le spectre reste difficile à exploiter. La seule bande clairement vue dans le spectre détecté en phase liquide est la bande d’étirement C=O (théoriquement la plus intense). Pour obtenir un échantillon en phase gazeuse, le produit était pompé sous vide à une pression de 10 Torr afin d’obtenir un produit plus visqueux. La vapeur de MG est récupérée dans la cellule du spectromètre FTIR. Le spectre IR est détecté dans la gamme de fréquence 600 – 4000 cm^{-1} à une résolution de 0,5 cm^{-1} (figure 5.8 en bleu) en phase gazeuse.

Dans l’étude de Vaida et al. [axson_ga_2010] sur les diols du méthyleglyoxal, les spectres du méthyleglyoxal ainsi que le spectre d’un des produits de dégradation (le diol) sont enregistrés dans la zones 1050 à 3600 cm^{-1} . Le spectre détecté de notre échantillon en phase gazeuse est comparé ensuite au spectre de MG et MGD de la référence [77] (figure 5.8).

La bande la plus intense dans l’étude [77] représente l’étirement C=O. Cette bande confirme la présence du méthyleglyoxal qui possède deux groupements C=O. Dans notre spectre cette bande située à 1729 cm^{-1} est très faible. Ce qui est également intéressant est l’apparition d’une intense bande à 1200 cm^{-1} . Cette bande représente l’étirement C–O (simple liaison), et donc, n’appartient pas au spectre du méthyleglyoxal. Cette bande ne correspond également pas au diol du méthyleglyoxal. Donc l’échantillon est dégradé sous une forme autre que le diol où la bande de C–O prédomine (tétrol par exemple). Ceci confirme que le méthyleglyoxal se dégrade dans le temps pour certaines conditions expérimentales.

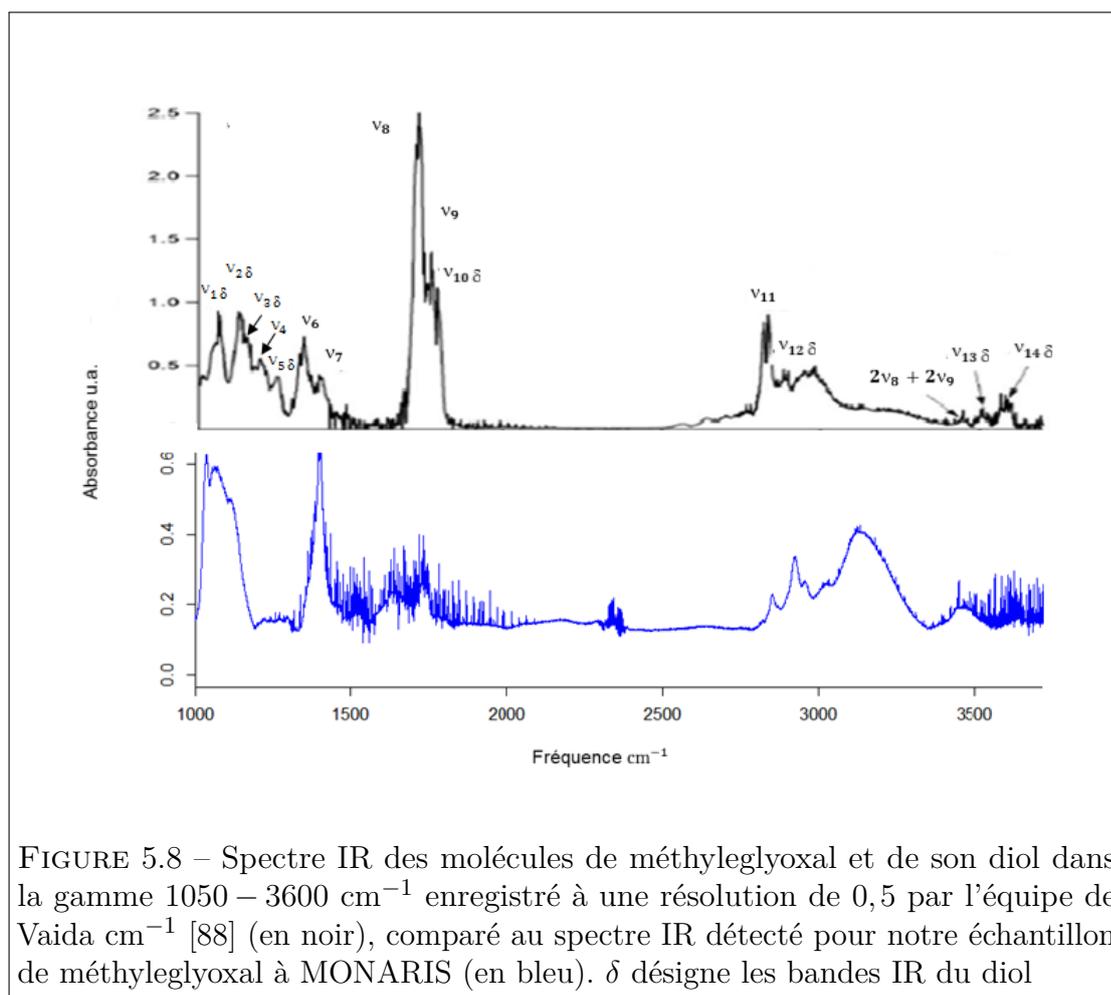


FIGURE 5.8 – Spectre IR des molécules de méthyleglyoxal et de son diol dans la gamme $1050 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ enregistré à une résolution de $0,5$ par l'équipe de Vaida cm^{-1} [88] (en noir), comparé au spectre IR détecté pour notre échantillon de méthyleglyoxal à MONARIS (en bleu). δ désigne les bandes IR du diol

5.2.3 Analyse du spectre micro-onde du produit de dégradation

La détection du produit de dégradation est un vrai "challenge" : il faut former ou dégrader l'échantillon mais également obtenir un produit stable afin de le détecter et que le spectre expérimental soit reproductible.

Dans le spectre micro-onde déjà enregistré pour la détection de MG et les deux complexes stables C2 et C4, j'ai pu identifier 6 couples de transitions restant non attribués à aucune espèce citée ci-dessus (voir tableau 5.3). Ces raies sont détectées après deux jours d'expérience successifs à une pression de 4 bar et avec l'injecteur chauffé à une température de 343 K. Pour un échantillon frais ces raies disparaissent ou sont très faibles pour être détectées. L'ajustement des composantes avec SPFIT

donne des constantes rotationnelles qui correspondent à un diol aldéhyde. Dans le tableau 5.4, je présente le résultat de l'ajustement préliminaire avec SPFIT des 6 raies de composante A. Les constantes rotationnelles obtenues sont comparées aux constantes rotationnelles théoriques calculées des diols formés sur le groupement aldéhyde. Les constantes expérimentales semblent compatibles avec celles du conformère MGD7. Toutefois le diol MGD1 est le plus stable et il est donc sûrement présent dans l'échantillon dégradé. Il reste encore des transitions non identifiées qui peuvent être attribuées au MGD1. Afin de consolider cette analyse, un travail expérimental est requis pour identifier des séries de transitions et ajuster l'ensemble avec un code qui prend en considération la rotation interne comme XIAM par exemple. Également, des efforts sont requis au niveau des calculs pour compléter l'analyse et attribuer les raies restantes aux espèces les plus stables, surtout le conformère MGD1, étant considéré comme le diol le plus favorable. Donc, on peut remarquer que, dans le cas du méthyleglyoxal, les sites d'hydratation les plus favorables se forment par micro-solvatation sur le groupement cétone (C2 et C4). Théoriquement, la dégradation du MG diol se produit facilement sur le groupement aldéhyde (MGD1 et MGD7). Ceci montre que les complexes à liaison hydrogène ne sont pas un simple état de transition vers la formation des diols vu que chacune des réactions engage un groupement fonctionnel différent. Le processus suivi est donc plus complexe.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté l'analyse du spectre micro-onde dans la gamme de fréquences 4 – 20 GHz des deux complexes hydratés les plus stables du MG. Le résultat obtenu montre clairement que la liaison à hydrogène se forme facilement sur le groupement cétone plutôt que sur le groupement aldéhyde. L'analyse permet d'identifier 82 transitions pour le conformère C2 et 44 transitions pour C4. Les spectres sont reproduits à la résolution expérimentale. En outre, pour nettoyer le spectre micro-onde et identifier le reste des raies détectées et non identifiées, j'ai présenté une étude théorique présentant les différentes structures d'équilibre d'un produit de dégradation (le diol). L'analyse des spectres exige des efforts au niveau expérimental et théorique. Uniquement 6 couples de transitions sont identifiés et

J''	K_a''	K_c''	J'	K_a'	K_c'	Fréquence expérimentale (MHz)	Composante A E
2	0	2	1	0	1	10787,26	A
2	1	2	1	1	1	10108,25	A
2	1	1	1	1	0	12052,06	A
2	1	2	1	0	1	11972,90	A
3	1	2	2	2	1	12261,37	A
4	1	3	4	0	4	9588,68	A
2	0	2	1	0	1	10787,50	E
2	1	2	1	1	1	10096,30	E
2	1	1	1	1	0	12046,59	E
2	1	2	1	0	1	11972,50	E
3	1	2	2	2	1	12260,80	E
4	1	3	4	0	4	9590,66	E

TABLEAU 5.3 – Les couples des transitions identifiées pour le produit de dégradation de la molécule de méthyleglyoxal.

Constantes rotationnelles	MGD1	MGD6	MGD7	Constantes Expérimentales
A (MHz)	5144,98	5006,80	5118,02	5121,689(41)
B (MHz)	3302,07	3067,17	3256,77	3256,098(12)
C (MHz)	2266,38	2424,22	2270,23	2283,827(12)

TABLEAU 5.4 – Comparaison entre les constantes expérimentales et les constantes obtenues par le calcul des différents conformères de diol aldéhyde du méthyleglyoxal.

attribués au diol MGD7. Il reste encore dans le spectre micro-onde des raies non identifiées et probablement elles correspondent aux structures d'équilibre stables du diol ou tétrol, sachant que la structure MGD1 est la plus stable et la plus favorable.

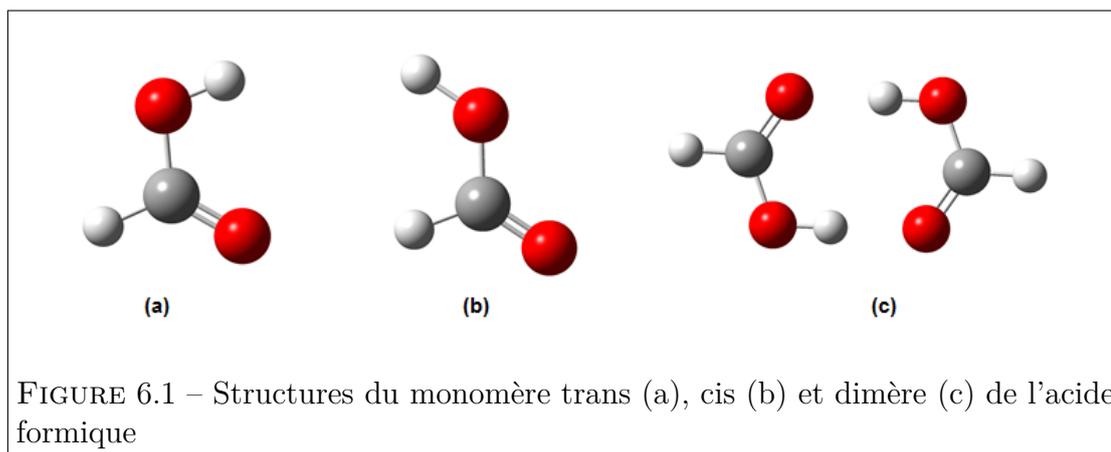
Spectroscopie infra—rouge du dimère cyclique de l'acide formique

6.1 Introduction

Les acides carboxyliques font partie des molécules organiques les plus abondantes. Ils sont largement utilisés dans la production de polymères, dans la conception de médicaments et dans la synthèse d'additifs alimentaires et de solvants. L'acide formique (HCOOH), le plus simple acide carboxylique, est largement utilisé comme modèle pour étudier les propriétés des acides carboxyliques.

Du point de vue atmosphérique, les acides tels que l'acide formique sont des sources naturelles majeures d'acidité atmosphérique, contrôlant partiellement les transformations chimiques dépendantes du pH dans les nuages [89]. Ils sont des constituants chimiques présents dans la troposphère [89-93]. L'acide formique est produit par des émissions directes provenant de la végétation, des émissions véhiculaires photo—chimiquement réactives, des fourmis, du sol et de la biomasse [91]. D'autres sources de production supplémentaires sont les réactions photochimiques comme l'oxydation de l'isoprène et du formaldéhyde en phase aqueuse et la réaction en phase gazeuse du formaldéhyde avec HO₂ [89]. Cet acide est connu comme un catalyseur des réactions d'hydratation du glyoxal, un précurseur des AOS [94]. L'acide formique et les espèces isotopiques H¹³COOH, HCOOD et DCOOH [95-98] ont également été détectés dans le milieu interstellaire.

L'acide formique comporte deux conformères, les formes cis et trans par rapport à la liaison C–O [99] (voir figure 6.1). Ici, nous traitons uniquement la forme trans considérée environ 800 fois plus abondante que la forme cis à température ambiante [100]. La structure d'équilibre de la forme trans a été déterminée à partir de diverses techniques expérimentales et calculs *ab initio* [101, 102].



Or, le dimère de l'acide formique prédomine en phase gazeuse à des températures inférieures à 423 K et à la pression d'un atmosphère [103] : environ 90% de dimère pour 10% de monomère.

La conformation cyclique du dimère de l'acide formique (figure 6.1) est un système élémentaire pour la compréhension du transfert d'hydrogène concerté à travers des liaisons hydrogènes équivalentes. Ce type de processus est très important pour les systèmes de bio-molécules. Par contre, à cause de sa conformation centrosymétrique, le dimère cyclique ne présente aucun spectre de rotation pure, de sorte que l'information sur l'état fondamental ne peut être obtenue que par spectroscopie rovibrationnelle (IR).

6.2 Études antérieures

Le spectre de rotation du trans-acide formique (noté AF pour la suite) a été analysé en détail à la fois par spectroscopie micro-onde [104, 105] et par spectroscopie IR [106]. Dans l'infrarouge, 5 bandes parmi 9 ont été enregistrées et étudiées à une haute résolution de $0,002 \text{ cm}^{-1}$:

- La bande ν_6 (étirement C–O) et la très faible bande ν_8 (mode de torsion CH) ont été étudiées en détail en utilisant la technique de spectroscopie IR par transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie par des diodes laser, la spectroscopie de double résonance laser-radio fréquence et les techniques hyperfréquences [104, 107-112].
- La bande de ν_3 (étirement C=O) à 1776 cm^{-1} a été étudiée par spectroscopie FTIR et à laser CO [113] et par spectroscopie laser accordable [114].
- Les bandes ν_7 (mode ciseau OCO) et ν_9 (mode de torsion OH) situées à $626,166$ et $640,725\text{ cm}^{-1}$, respectivement [100, 115-117]. Ces bandes ont été étudiées en utilisant la technique de spectroscopie IR par transformée de Fourier (FTIR), et la spectroscopie micro-onde d'absorption.

Mode	Valeur expérimental (cm^{-1})	Attribution
ν_1	3570	OH str
ν_2	2943	CH str
ν_3	1770	C=O str
ν_4	1387	CH bend
ν_5	1229	OH bend
ν_6	1105	C–O str
ν_7	625	OCO deform
ν_8	1033	CH bend
ν_9	638	torsion

TABLEAU 6.1 – Les modes IR et raman du monomère de l'acide formique avec une incertitude de 3 à 6 cm^{-1} [118]

Par contre, les études sont limitées pour le dimère cyclique de l'acide formique (noté DAF pour la suite). L'équipe de Martina Havenith a traité la bande d'étirement C–O (ν_{20}) à 1200 cm^{-1} [119]. L'enregistrement du spectre a été réalisé avec un spectromètre basé sur une diode laser ce qui n'a pas permis l'obtention du spectre de l'ensemble de la bande. Malgré les trous dans le spectre, une étude a été effectuée, donnant des informations spectroscopiques concernant les constantes de rotation et les écarts produits par l'effet tunnel du transfert de protons.

La triade de Fermi contenant la bande d'étirement C–O a été observée par F. Ito [120]. Le spectre refroidi par jet n'a pas été suffisamment résolu pour une analyse rovibrationnelle. Une nouvelle exploration de la même bande a été réalisée par

Goroya et al. 7 ans plus tard [121]. Cette fois, le spectre expérimental comprenait la bande fondamentale ν_{20} et 2 bandes de combinaisons formant une triade de Fermi. Encore une fois, le spectre expérimental n'était pas enregistré en totalité. Cette étude a pu améliorer l'ajustement de l'étude précédente [119]. Les spectres obtenus par l'équipe de Martina Havenith [119] et l'équipe de Duan [121] ont été enregistrés en jet supersonique. Enfin, très récemment, l'équipe de Duan a publié une étude qui propose une nouvelle identification de la triade de Fermi (les deux bandes fondamentales ν_{22} et ν_{21} et une combinaison $\nu_{12} + \nu_{14}$) [122]. Dans cette étude, l'effet tunnel des protons a été modélisé avec un Hamiltonien de Watson en réduction A et représentation I^r auquel est ajouté un terme de couplage de Coriolis de type c.

Une étude réalisée par Georges et al. a exploré d'autres bandes vibrationnelles [123]. Les spectres d'absorption du DAF ont été enregistrés à température ambiante dans les gammes de l'infrarouge lointain (FIR), l'infrarouge moyen (MIR) et le proche infrarouge (NIR). Malheureusement, en raison d'une forte congestion spectrale, les bandes IR ne sont pas résolues en rotation à température ambiante.

Les attributions des différentes bandes du dimère de l'acide formique dans l'infrarouge et raman sont présentées dans le tableau 6.2 Jusqu'à présent, seules de petites parties de la bande d'étirement C–O ont été observées dans des conditions refroidies par jet avec des techniques laser [119, 121]. Sur la base de tous ces travaux antérieurs, le projet 20150252 intitulé "*The far-IR spectrum of formic acid and its cyclic dimer : a model system for vibrational dynamics*" a été réalisé à SOLEIL. Un des objectifs de ce projet était d'enregistrer à haute résolution des bandes IR du dimère.

6.3 Enregistrement des spectres

6.3.1 Dispositif expérimental : Jet – AILES

Jet-AILES est un dispositif de jet supersonique (figure 6.2) installé sur le spectromètre haute résolution de la ligne de lumière infrarouge AILES du synchrotron SOLEIL. Ce montage est basé sur la technique du jet supersonique. La technique FTIR offre une large bande spectrale, ici limitée à $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Pour la zone

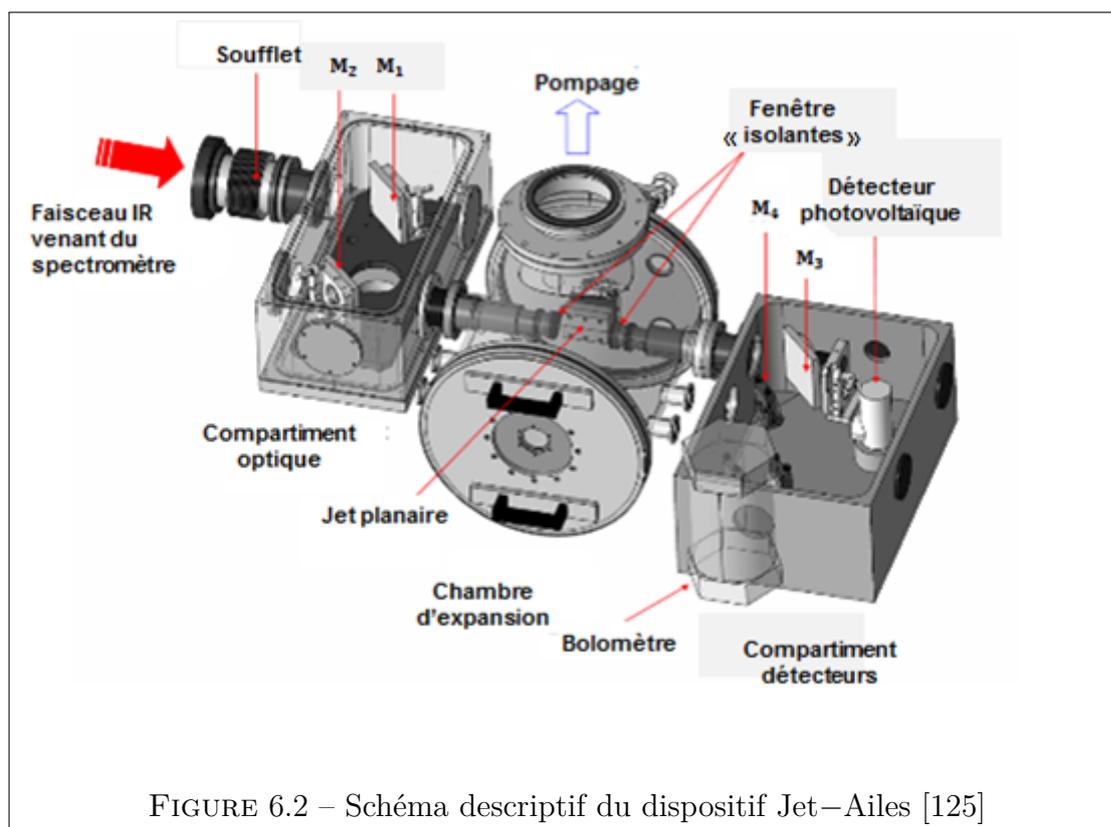
Mode	Valeur expérimental (cm^{-1})	Attribution
ν_1	<i>nr*</i>	OH str
ν_2	2949	CH str
ν_3	1670	C=O str
ν_4	1415	C–O–H str
ν_5	1375	H–C–O str
ν_6	1214	C–O str
ν_7	677	O–C=O str
ν_8	194	O...O bend
ν_9	161	O–H...O bend in plan
ν_{10}	1060	C–H bend out of plan
ν_{11}	<i>nr*</i>	O–H ...O bend out of plan
ν_{12}	242	O–H bend out of plan
ν_{13}	1050	C–H bend out of plan
ν_{14}	922	O–H bend out of plan
ν_{15}	168.47	O–H...O bend out of plan
ν_{16}	69.2	twist
ν_{17}	3084	O–H str
ν_{18}	2938.5	C–H str
ν_{19}	1746	C=O str
ν_{20}	1454	C–O–H str
ν_{21}	1364	H–C–O str
ν_{22}	1218	C–O str
ν_{23}	698	O–C=O str
ν_{24}	268	O–H...O bend

TABLEAU 6.2 – Les modes IR et raman du dimère de l'acide formique [123, 124].

* : bande non rapportée dans la littérature.

de l'IR lointain ($< 600 \text{ cm}^{-1}$), le rayonnement synchrotron émis sur la ligne AILES permet d'obtenir des spectres avec un rapport signal sur bruit (S/B) jusqu'à 16 fois supérieur par rapport aux sources internes du spectromètre, pour des acquisitions à la résolution maximale. Les molécules de DAF sont produites dans un jet supersonique continu haute pression planaire. Les conditions d'expansion sont contrôlées par des fentes de différentes longueurs (3, 6 ou 9 cm) et largeurs (de 10 à $120 \mu\text{m}$). Il est alors possible d'observer différentes tailles de complexes (de gros agrégats, des complexes à liaison hydrogène ...) refroidis à différentes températures. Le jet est sondé perpendiculairement à l'axe de détente dans la longueur de la fente par le faisceau infrarouge issu du spectromètre. De cette façon, l'élargissement dû à l'effet Doppler est quasi-nul. Les deux miroirs M_1 (plan) et M_2 (toroïdal) servent à focaliser le faisceau IR au centre de l'expansion. Le faisceau récupéré dans le compartiment détecteur est focalisé par les deux miroirs M_3 (toroïdal) et M_4 (plan) et dirigé soit vers un détecteur photovoltaïque (pour le moyen infrarouge) soit vers un bolomètre (pour le lointain infra-rouge). Afin de limiter au maximum les signaux du gaz résiduel, l'enceinte est isolée des compartiments optiques maintenus sous vide secondaire par deux fenêtres placées au plus près de la fente (voir figure 6.2).

Il est possible de contrôler et de mélanger des vapeurs provenant d'échantillons en phase gazeuse, liquide ou solide. L'écoulement de la vapeur d'AF à travers le jet a été contrôlé à l'aide d'un mélangeur à évaporation (modèle Bronkhorst CEM W303A-22-K) alimenté par un flux de gaz porteur (Ar, He, Ne) de 2 à 100 l/min (Bronkhorst modèle F-202AV) et un flux massique de AF (liquide) de 10 à 1000 g/h (Bronkhorst mini CORI-FLOW, modèle M13). La pression de stagnation et la pression résiduelle ont été mesurées à l'aide de manomètres à capacitance MKS Bakeable Baratron 5000 Torr modèle 615A et MKS Baratron 100 Torr modèle 626A, respectivement. L'enceinte d'expansion est maintenue sous vide par un groupe de pompage de vitesse d'aspiration d'environ $1800 \text{ m}^3/\text{h}$. Ainsi, la détente des échantillons est possible sur une large gamme de débits (de 0,1 à 30 litres/min).



6.3.2 Spectres observés

Les conditions expérimentales d'expansion sont optimisées afin de favoriser la formation de dimère cyclique DAF dans le mélange. Les conditions fixées pour l'enregistrement des différentes bandes du DAF sont :

- gaz porteur (He) : débit de 5 slm (litres standard par minute)
- produit (AF) : débit de 200 g/h.
- pression de stagnation : 90 Torr
- températures : température de stagnation $T_{stag} = 313$ K et température de rotation $T_{rot} \sim 30$ K

La bande de flexion intermoléculaire dans le plan (ν_{24}) : située dans l'infrarouge lointain, elle est enregistrée par accumulation de 340 balayages (~ 12 h d'acquisition) au maximum de résolution (10^{-3} cm^{-1}) en utilisant le rayonnement synchrotron, la séparatrice mylar de $6 \mu\text{m}$ et le bolomètre Si refroidi à l'hélium liquide comme

détecteur (voir figure 6.3). Aucune étude antérieure n'a exploré cette zone à haute résolution.

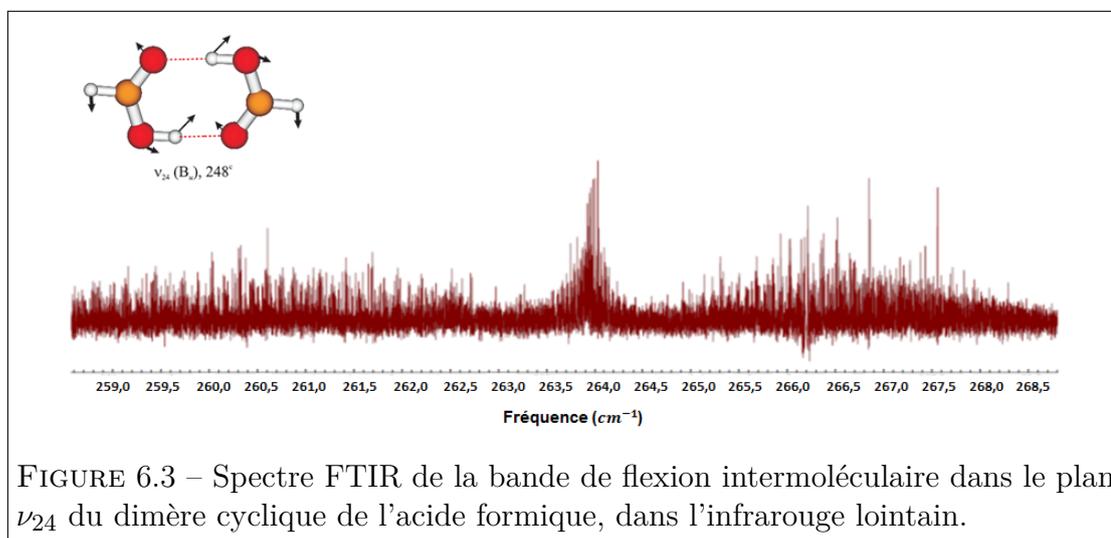
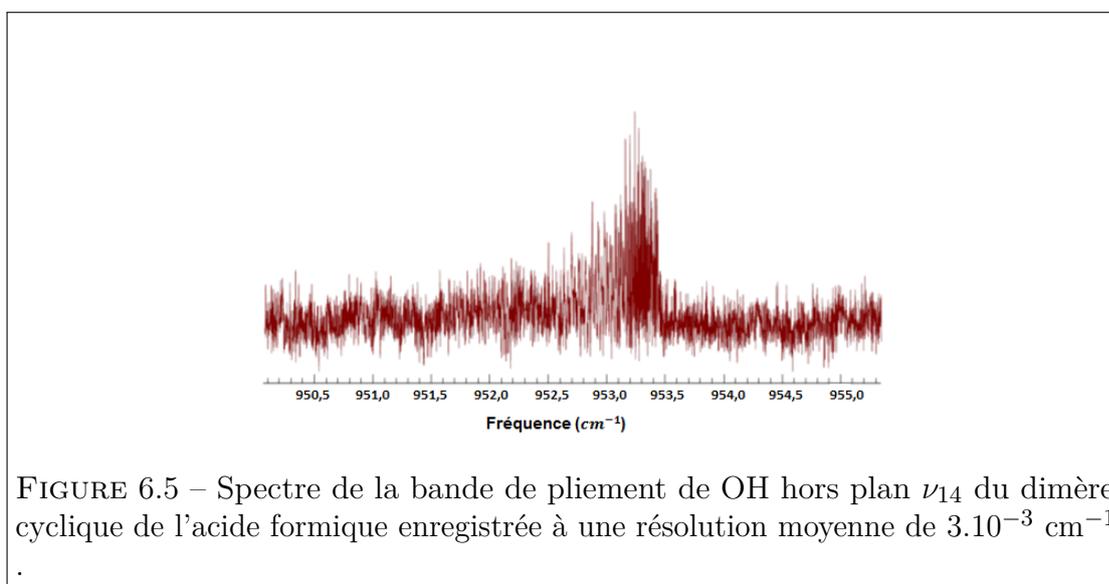
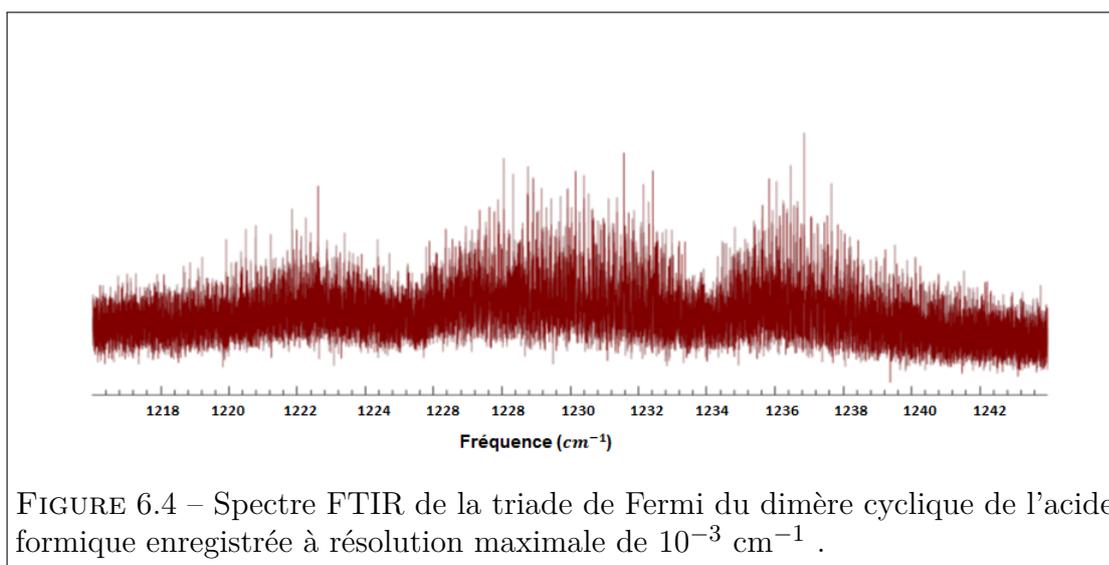


FIGURE 6.3 – Spectre FTIR de la bande de flexion intermoléculaire dans le plan ν_{24} du dimère cyclique de l'acide formique, dans l'infrarouge lointain.

La triade de Fermi ($\nu_{12} + \nu_{14}/\nu_{22}/\nu_{21}$) : La triade de Fermi a été explorée par deux équipes [119, 121, 122], mais l'enregistrement du spectre a été fait avec un spectromètre basé sur une diode laser. Pour cela, le spectre détecté présente des trous. Avec le dispositif expérimental de Jet–AILES, nous avons été capables d'enregistrer la totalité du spectre formé des trois bandes : une bande de combinaison et deux bandes fondamentales d'étirement C–O et flexion dans le plan H–C/O–H (voir figure 6.4).

Ces trois bandes sont enregistrées par accumulation de 80 balayages (~ 4 h d'acquisition) au maximum de résolution (10^{-3} cm^{-1}) en utilisant la source Globar, la séparatrice KBr et le détecteur photovoltaïque MCT.

Le pliage de OH hors plan (ν_{14}) : La bande (ν_{14}) est enregistrée par accumulation de 500 balayages (~ 4 h d'acquisition) à une résolution moyenne ($3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) en utilisant la source Globar, une séparatrice KBr et le détecteur photovoltaïque MCT. Seule la branche Q a été observée. Dans la figure 6.5, nous présentons le spectre expérimental de la bande ν_{14} . Comme impliquée ci-après, l'étude de cette bande peut être ajoutée à la fin de l'analyse complète.



L'étirement C=O (ν_{19}) : La bande (ν_{19}) est enregistrée par accumulation de 50 balayages (une demi heure d'acquisition) à une résolution moyenne de $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ en utilisant une source globar, une séparatrice KBr et un détecteur photovoltaïque InSb. Dans la figure 6.6, nous présentons le spectre expérimental de cette bande. Une partie de cette bande a été déjà observée par M.Havenith et al. mais n'a pas été analysée en raison de grandes perturbations. L'étude de cette bande pourra également être ajoutée à la fin de l'analyse complète des bandes ν_{22} et ν_{24}

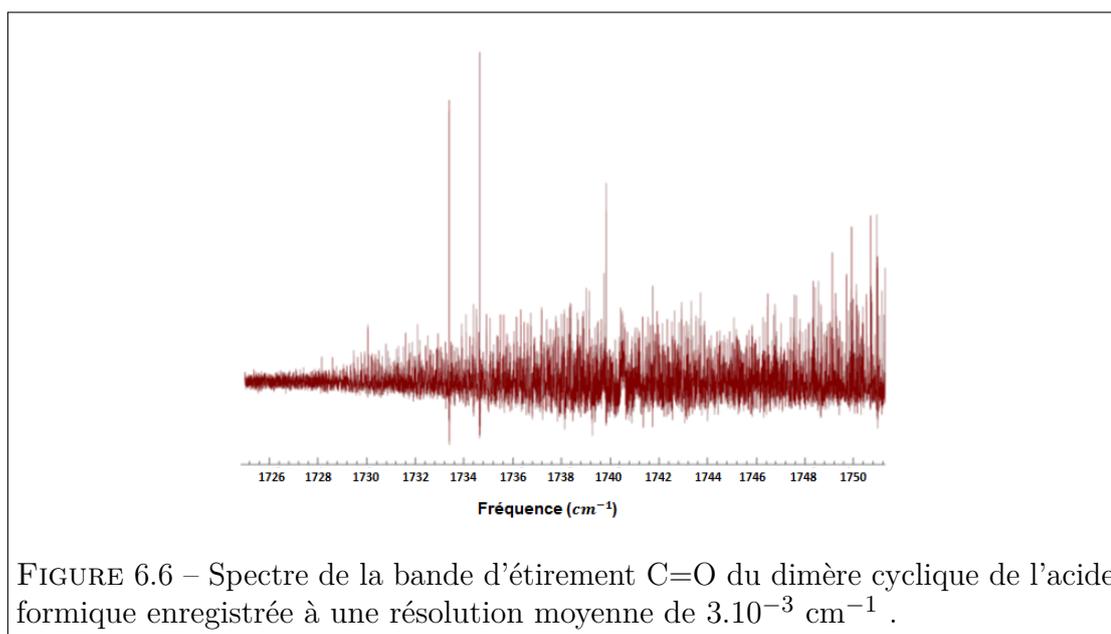


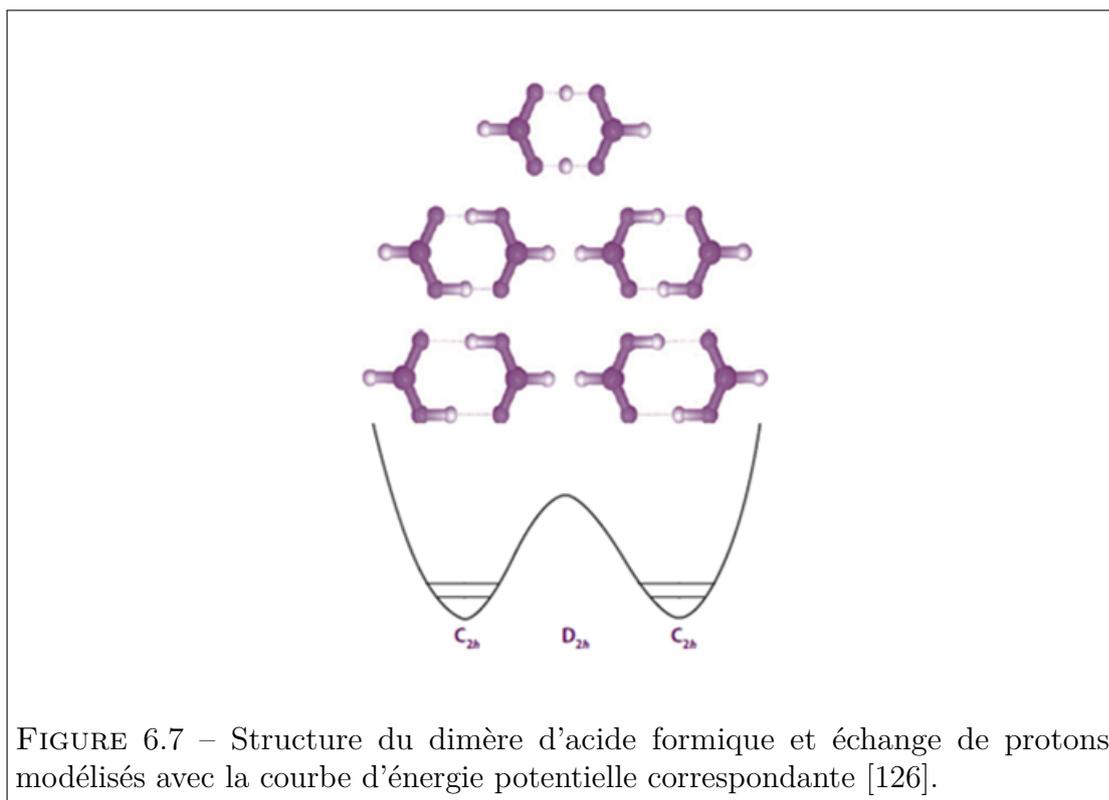
FIGURE 6.6 – Spectre de la bande d'étirement C=O du dimère cyclique de l'acide formique enregistrée à une résolution moyenne de $3.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

6.4 Analyse des bandes ν_{24} et ν_{22}

6.4.1 Règles de sélection

Les règles de sélection ont été détaillées dans la référence [126] et sont reprises ci-après. DAF est une toupie asymétrique, les niveaux de rotation sont décrits par les nombres quantiques J , K_a et K_c . Cette molécule a une structure plane et appartient au groupe de symétrie C_{2h} . L'échange de protons peut être décrit par un potentiel bidimensionnel impliquant un double puit avec 2 minima égaux (figure 6.7). A l'état de transition entre les deux configurations présentant les minima de la fonction de potentiel (figure 6.7), la symétrie moléculaire devient G_8 (isomorphe à D_{2h}). Chaque état de rovibration se divise en deux états d'énergie E_l et E_u séparés par $\Delta E = h\nu_{tunnel}$, où ν_{tunnel} est la fréquence de dédoublement par effet tunnel dû au transfert de protons. Étant donné que les monomères sont liés par deux liaisons hydrogènes fortes, les barrières sont élevées par rapport à l'énergie du point zéro.

L'état fondamental est symétrique (A_g), tandis que les états excités (ν_{22} , ν_{24} et les deux combinaisons) sont anti-symétriques (B_u). L'effet tunnel conduit au dédoublement des niveaux, appelés l (lower) et u (upper). La symétrie pour l'état



inférieur (l) et supérieur (u) est A_g et B_{3g} , respectivement, dans l'état fondamental ($A_g = A_g \oplus B_{3g}$ en D_{2h}), et B_{1u} et B_{2u} , respectivement, dans l'état de vibration excité ($B_u = B_{1u} \oplus B_{2u}$). Les poids statistiques de spin pour les niveaux de rotation avec $(K_a, K_c) = ee, eo, oe$ et oo ($e = \text{pair}, o = \text{impair}$) sont respectivement de $1 : 3 : 9 : 3$.

Pour les transitions rotationnelles de type b ($\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$), les règles de sélection exigent un changement d'état (u) \leftarrow (l). Pour les transitions de type a ($\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$), les règles de sélection sont (u) \leftarrow (u) et (l) \leftarrow (l) (figure 6.8).

6.4.2 Analyse des spectres

Pour procéder, nous avons essayé tout d'abord de compléter l'analyse de la bande ν_{22} étudiée antérieurement [119, 121, 122]. Pour le mode d'étirement C–O, les transitions majeures sont de type b ($\Delta K_a = \pm 1$), les règles de sélection exigent (l) \leftarrow (u) et (u) \leftarrow (l). En se basant sur les constantes rotationnelles de l'étude de Goroya

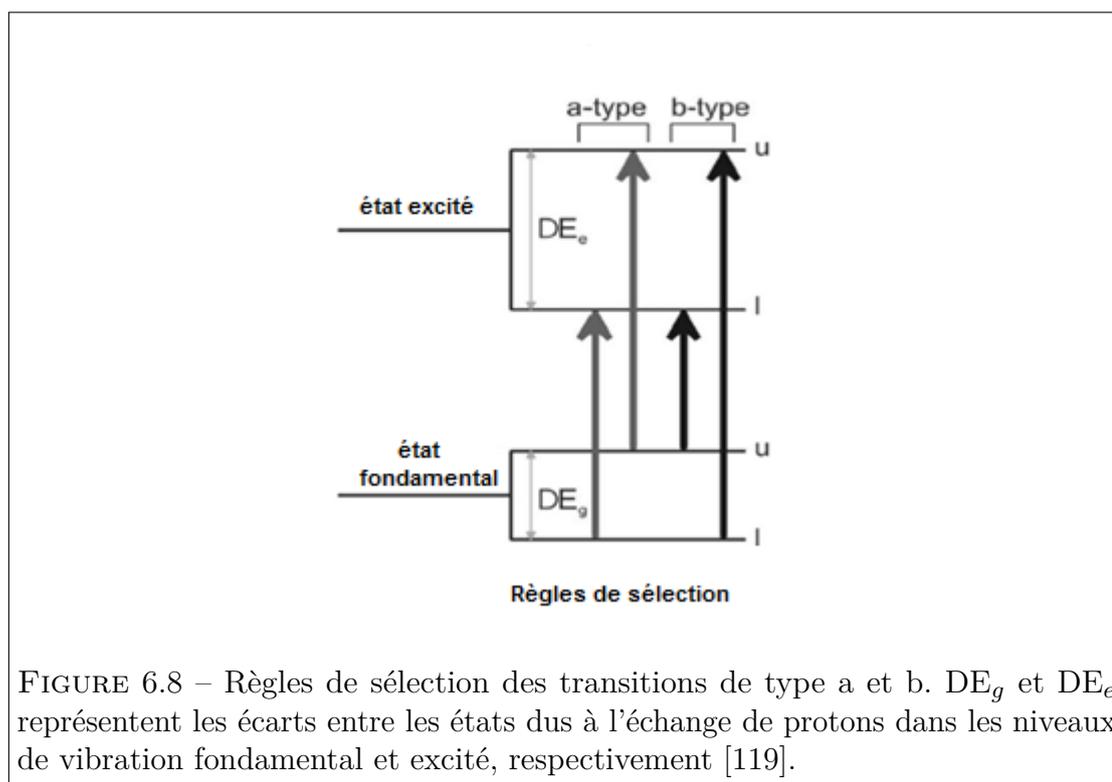


FIGURE 6.8 – Règles de sélection des transitions de type a et b. DE_g et DE_e représentent les écarts entre les états dus à l'échange de protons dans les niveaux de vibration fondamental et excité, respectivement [119].

et al. [121], la prédiction de la totalité de la bande n'a pas été possible. Dans cette étude, pas séries de transitions pour chaque valeur de K_a et pas de différence de combinaisons. Il était par ailleurs impossible de faire des attributions par la technique de différence de combinaisons. Nous avons donc décidé d'étudier en priorité la bande ν_{24} dans l'infrarouge lointain avec les constantes rotationnelles de l'état fondamental issues de l'étude de référence [121] et les constantes rotationnelles de l'état excité $\nu_{24} = 1$ des calculs ab-initio (voir section 3.4). Les transitions intenses majeures de la bande ν_{24} sont de type a. Les transitions permises respectent les règles d'absorption entre les états ($l \leftarrow l$ et $u \leftarrow u$). L'ajustement et l'analyse sont faits avec un Hamiltonien de Watson semi-rigide, en utilisant le programme SPFIT. Ce modèle ne convient pas au mouvement de grande amplitude tel que dans DAF, mais est suffisant pour une analyse préliminaire. Les états de chaque niveau de vibration sont traités d'une façon indépendante : chaque état est représenté par un ensemble de constantes rotationnelles.

Pour commencer l'attribution, nous avons utilisé des méthodes traditionnelles :

nous avons imprimé le spectre de la bande ν_{24} et fait des attributions manuelles. Puis nous sommes passés à une méthode combinée Pgopher/Loomis Wood (LWWa) [127] : on attribue avec Pgopher une série de raie pour une valeur de K_a donnée, puis on vérifie avec Loomis Wood. Ce logiciel représente une aide graphique pour la visualisation et l'attribution des transitions. Il présente les (obs–calc) des transitions en des séries verticales. Enfin, les signaux attribués sont simulés avec SPFIT. Le jeu de constantes obtenu est corrigé dans le fichier Pgopher pour compléter les attributions des séries suivantes et ainsi de suite.

Avec notre analyse préliminaire, nous avons attribué les séries de transitions pour $K_a = 0, 1, 3$ et 5 et pour des $J_{max} = 39$. Vu que les spectres enregistrés sont refroidis en jet, les séries de transitions observables sont limitées aux valeurs de $K_a \leq 9$.

Dans la figure 6.9, je présente les digrammes de Loomis Wood pour l'attribution des branche P et R de la bande ν_{24} pour les valeurs de $K_a = 0, 1, 3$. Sur le diagramme, les deux séries parallèles représentent l'effet de l'échange de proton pour chaque valeur de K_a . Avec cet ensemble des transitions, nous avons pu ajuster les constantes rotationnelles de l'état fondamental et de l'état excité $\nu_{24} = 1$.

Dans les études antérieures [119, 121], les transitions attribuées ne représentent pas des séries avec J_{max} et $K_a \text{ max}$ égales à 21 et 10, respectivement. Ces transitions sont ajoutées en partant des constantes de l'état fondamental corrigées de l'ajustement de ν_{24} et des constantes des états excités étudiés dans la référence [121]. Ensuite, quelques séries ont pu être attribuées dans la bande ν_{22} .

Une partie de résultat de l'ajustement avec SPFIT de l'ensemble des transitions attribuées dans la bande ν_{24} avec les transitions de l'étude de Goroya et al. [121] et les quelques transitions de la bande ν_{22} de notre analyse préliminaire est présenté dans les trois tableaux 6.3, ?? et 6.5.

Nous avons pu obtenir les constantes moléculaires de chaque niveau pour l'état fondamental et les deux états excités de vibration ($\nu_{22} = 1$ et $\nu_{24} = 1$) à partir des spectres résolus en rotation du dimère d'acide formique. J'ai présenté également les valeurs des paramètres moléculaires de l'étude de Goroya et al. [121, 122]. Notre analyse, jusqu'à présent, est insuffisante mais paraît encourageante grâce au bon

paramètre	état fondamental					
	notre analyse		référence [121]		référence [122]	
	l	u	l	u	l	u
A (MHz)	6065,057(70)	6066,885(74)	6066,702	6067,473	6040,878	6040,458
B (MHz)	2286,376(22)	2287,688(26)	2287,383	2290,396	2312,311	2311,82324
C (MHz)	1661,609(12)	1661,304(14)	1663,875	1661,129	1661,332	1661,299
Δ_J (kHz)	1,896(36)	1,767(36)	2,82	17,2	1,05	0,669
Δ_{JK} (kHz)	-12,69(55)	-8,19(60)	5,7	-20	6,69	4,62
RMS IR	0,00091		0,0011		0,00074	

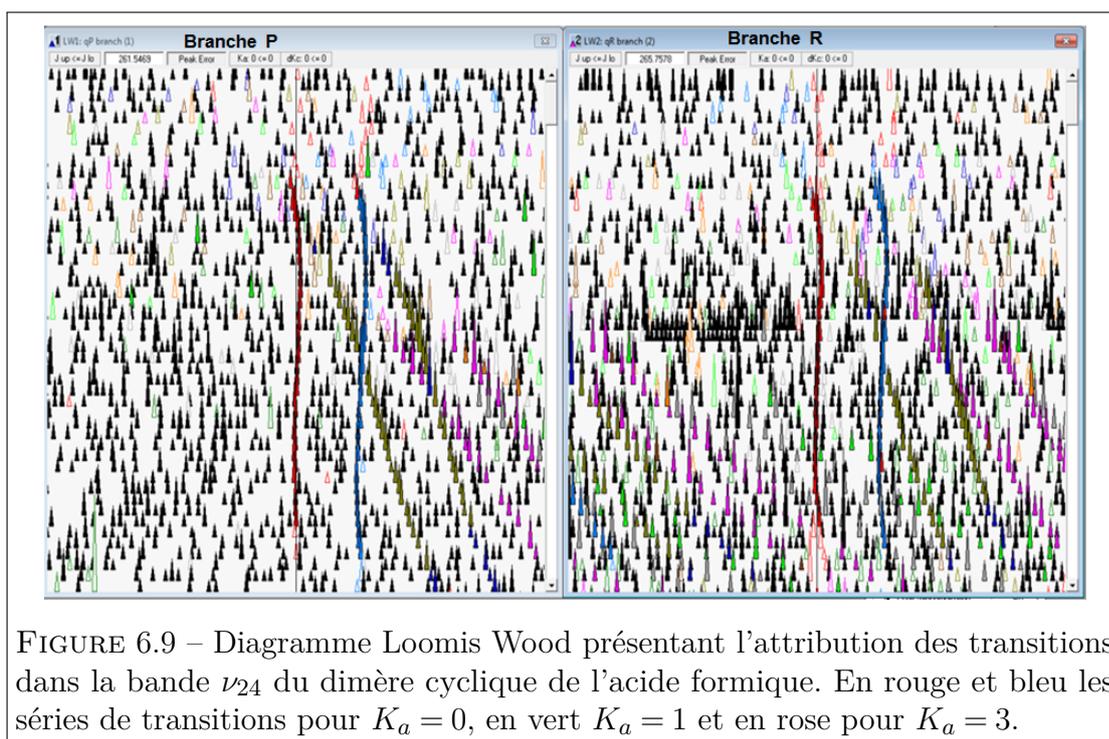
TABLEAU 6.3 – Résultat de l'ajustement avec SPFIT de l'état fondamental de notre analyse préliminaire des bandes ν_{24} et ν_{22} comparé aux paramètres de la littérature [121, 122]; RMS IR en cm^{-1} .

paramètre	état excité $\nu_{22} = 1$					
	notre analyse		référence [121]		référence [122]	
	l	u	l	u	l	u
A (MHz)	6051,992(116)	6049,394(117)	6049,362	6047,803	6042,437	6042,437
B (MHz)	2278,359(45)	2277,136(74)	2269,336	2264,737	2283,549	2283,195
C (MHz)	1657,667(55)	1653,001(88)	1651,647	1650,022	1659,444	1656,173
Δ_J (kHz)	5,849(70)	5,603(216)	29,7	5,49	19,8	2,85
Δ_{JK} (kHz)	-14,92(81)	-27,60(98)	-54,4	-22,2	-39,1	-6,99
RMS IR	0,00091		0,0011		0,00074	

TABLEAU 6.4 – Résultat de l'ajustement avec SPFIT de l'état excité $\nu_{22} = 1$ de notre analyse préliminaire des bandes ν_{24} et ν_{22} comparé aux paramètres donnés de la littérature [121, 122]; RMS IR en cm^{-1} .

	notre analyse de la bande ν_{24}	
paramètre	l	u
A (MHz)	6078,67(33)	6084,08(38)
B (MHz)	2254,806(38)	2255,518(46)
C (MHz)	1643,330(12)	1642,970(15)
Δ_J (kHz)	2,047(37)	1,891(36)
Δ_{JK} (kHz)	-19,33(57)	-14,22(61)
RMS IR	0,00091	

TABLEAU 6.5 – Résultat de l'ajustement avec SPFIT de l'état excité $\nu_{24} = 1$ de notre analyse préliminaire; RMS IR en cm^{-1} .



accord de la valeur et du signe des paramètres de distorsion centrifuge entre l’état fondamental et les états excités. La figure 6.10 représente la qualité de l’analyse. Les détails sur la bande P montrent clairement que l’étude de la bande jusqu’à présent n’est pas tout à fait satisfaisante. Toutefois sur le diagramme de Loomis Wood (figure 6.9), on remarque que les séries ne sont pas tout à fait alignées. Ceci pourrait être attribué à un problème dans les paramètres de distorsion centrifuge ou bien au fait qu’il faut introduire un terme d’interaction de Coriolis [122]. Afin de consolider l’analyse et obtenir des constantes dans les différents états, il faut compléter l’analyse de la bande ν_{22} et attribuer les séries. De même, il faut combiner cet ensemble de raies aux transitions de type a de la bande ν_{24} . Ceci permet de fixer l’état fondamental et de mieux prédire les autres bandes restantes. Notons qu’un modèle d’Hamiltonien qui prend en compte l’effet de l’échange de protons est nécessaire pour obtenir les bonnes constantes rotationnelles et la valeur de la barrière séparant les deux configurations de la fonction de potentiel (figure 6.7), comme proposé par Duan et al. [122]

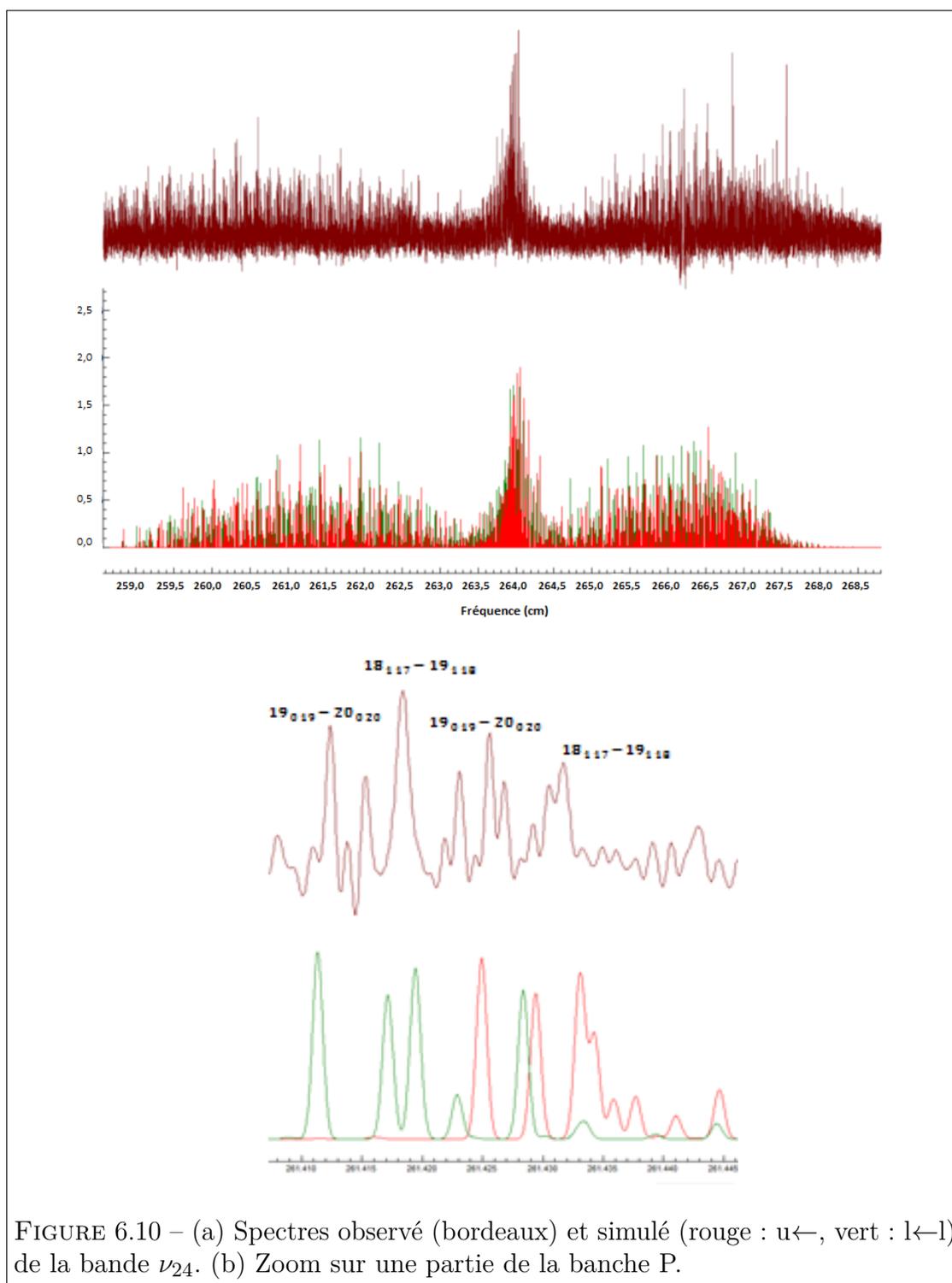


FIGURE 6.10 – (a) Spectres observé (bordeaux) et simulé (rouge : $u\leftarrow$, vert : $l\leftarrow l$) de la bande ν_{24} . (b) Zoom sur une partie de la branche P.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté l'étude spectroscopique dans l'IR du dimère de l'acide formique. Nous avons enregistré six bandes vibrationnelles à des résolutions de 10^{-3} et $3.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ grâce au dispositif Jet–AILES. J'ai présenté également une analyse préliminaire de la bande ν_{24} dans l'IR lointain. Cette bande est enregistrée pour la première fois à haute résolution. En se basant sur les analyses précédentes [119, 121], nous avons attribué des séries de transitions de la bande ν_{24} pour $K_a \leq 5$ et quelques transistons de la bande ν_{22} étudiée antérieurement [119, 121, 122].

La bande du pliage OH hors plan (ν_{14}) a été réenregistrée par Messieurs Pierre Asselin et Atef Jabri. Ceci permettra d'analyser les branches P et R. Pour bien comprendre l'effet d'échange de protons sur la barrière de potentiel, des calculs de surface de cette fonction sont en cours. Jusqu'à présent, les ajustements sont faits avec un modèle d'Hamiltonien semi–rigide et les états sont traités d'une façon indépendante. Une collaboration avec Madame Isabelle Kleiner est prévue pour faire l'analyse complète avec un modèle compatible. La comparaison expérience–calcul nous donnera accès aux propriétés de l'échange de protons dans DAF.

Conclusion et perspectives

Dans ce manuscrit, j'ai présenté une combinaison d'études théoriques (optimisation des structures d'équilibre, constantes rotationnelles, énergies d'équilibre, de point zéro, de Gibbs) et de travaux expérimentaux (enregistrement et analyse de spectres dans les domaines micro-ondes, millimétriques, sub-millimétriques et infrarouge) pour des molécules représentant un intérêt atmosphérique : des possibles précurseurs d'aérosols organiques secondaires du fait de leur abondance dans l'atmosphère. J'ai abordé des problèmes complexes comme la rotation interne et l'échange de protons, ainsi que le processus d'hydratation, ou encore de dégradation. Bien que j'aie travaillé sur différentes molécules, la stratégie de travail a été la même : en absence des informations spectroscopiques micro-ondes sur l'état fondamental, les calculs de structure électronique ont présenté le point de départ. Ces calculs ont permis d'obtenir les informations indispensables à l'analyse des spectres : les constantes rotationnelles, les énergies, les types de transition, les conformations possibles, les moments dipolaires... J'ai présenté dans ce manuscrit une méthode de calcul déjà utilisée sur plusieurs systèmes étudiés au laboratoire PhLAM et qui a donné des résultats satisfaisants dans les études présentées dans ce manuscrit. L'étape suivante a consisté à enregistrer les spectres de rotation ou de rovibration. J'ai utilisé trois dispositifs expérimentaux pour accomplir les missions proposées : le spectromètre SIMO couplé à un jet supersonique dans la gamme de fréquences 4 – 20 GHz, le spectromètre millimétrique et sub-millimétrique pour la gamme de fréquences 150 – 1500 GHz et le dispositif Jet-AILES dans l'IR. La dernière

étape a été l'analyse des spectres en utilisant les différents codes disponibles et compatibles à chaque cas.

Trans–Méthyleglyoxal Au sujet du trans–méthyleglyoxal, j'ai complété l'étude antérieure [76] par des enregistrements de spectres rotationnels dans les deux domaines de fréquences 4–20 et 150–500 GHz. Le spectre a été modélisé et reproduit à la précision expérimentale. MG présente un groupe méthyle CH_3 , l'analyse de son spectre nécessite alors l'utilisation des codes qui prennent en considération l'effet de la rotation interne et les dédoublements de niveaux. L'ajustement global a été fait avec le code RAM36. Le total des transitions attribuées est 3287 dont 46 dans la gamme de fréquences 6 – 20 GHz, 50 de l'étude antérieure [76] et 3191 transitions dans la gamme de fréquences 150–500 GHz. J'ai rencontré des difficultés à attribuer les transitions des deux premiers états excités ν_{20} et ν_{21} du fait du couplage présent entre eux et du manque d'un modèle d'Hamiltonien capable de traiter ce cas. Le méthyleglyoxal est considéré comme un des précurseurs possibles des AOS, d'où son intérêt atmosphérique, mais il présente également un intérêt astrophysique. L'étude spectroscopique présentée dans ce manuscrit peut servir aux astrophysiciens pour la recherche de cette espèce dans le milieu interstellaire.

Les complexes et les produits de dégradation de MG Pour les complexes à liaison hydrogène, j'ai optimisé les différentes structures d'équilibre où la liaison à hydrogène avec une molécule d'eau peut se former sur l'un des groupements fonctionnels du MG (cétone et aldéhyde). Également, les deux approches théoriques (calculs de structure électronique) et expérimentale (spectroscopie à impulsion micro-onde) ont été combinées pour réaliser l'enregistrement et l'analyse des spectres dans la gamme 4–20 GHz. Parmi les conformères optimisés par calculs, j'ai réussi à observer les deux espèces les plus stables théoriquement (en se basant sur un calcul d'énergie relative) C2 et C4. Avec les calculs de chimie quantique, j'ai pu déduire l'énergie de microsolvatation du trans–MG : un paramètre physico–chimique important pour les études atmosphériques. L'étude a montré que les sites de microsolvatation sont plus favorables sur le groupement cétone. Le groupe méthyle est présent dans les deux espèces et donc l'ajustement des transitions attribuées a été fait avec le code XIAM qui prend en compte l'effet de la rotation interne.

Le spectre IR à basse résolution de l'échantillon de MG enregistré au laboratoire MONARIS montre la présence des bandes vibrationnelles des produits de dégradation. Une étude théorique a été faite afin d'optimiser les structures des différentes espèces possibles : diol aldéhyde et cétone et tétrol. Les calculs montrent que le diol formé sur le groupement aldéhyde est plus favorable. Ceci signifie que la microsolvatation n'est pas la seule étape intermédiaire pour la formation de diol. Un processus plus complexe est à envisager. Dans le spectre micro-onde, il reste des signaux non identifiés. J'ai pu attribuer 6 couples de transitions pour le diol MGD7, mais il existe encore des transitions intenses non identifiées. Probablement, ces raies correspondent à d'autres structures stables du diol ou tétrol.

Le but de ces travaux était, d'une part, de fournir un ensemble de paramètres moléculaires fiables pour caractériser l'état de vibration fondamental et/ou les états excités les plus bas en énergie de la molécule de méthyleglyoxal CH_3COCHO et les complexes les plus stables. Il existe une piste pour continuer l'étude concernant la caractérisation par spectroscopie micro-onde des différentes espèces issues de la dégradation du méthyleglyoxal tout en prenant en compte l'effet de la rotation interne lié à la présence du groupe méthyle.

Le dimère cyclique de l'acide formique J'ai présenté l'étude spectroscopique dans l'IR du dimère de l'acide formique, une molécule connue pour son abondance dans l'atmosphère. L'analyse du dimère de l'acide formique présente trois difficultés majeures : la première vient du fait que cette molécule est centrosymétrique et donc ne possède pas de spectre de rotation pure. Pour cela, aucune information n'est disponible sur l'état fondamental. La deuxième difficulté réside dans l'échange de protons qui ajoute de la complexité à l'analyse du spectre rovibrationnel. La troisième difficulté est liée à la congestion spectrale, et donc le spectre de dimère à la température ambiante n'est pas résolu. Ceci exige l'utilisation du jet refroidi pour l'enregistrement du spectre. Grâce au projet 20150252 intitulé "*The far-IR spectrum of formic acid and its cyclic dimer : a model system for vibrational dynamics*" qui a été réalisé à SOLEIL, nous avons enregistré six bandes vibrationnelles à des résolutions de 10^{-3} et $3.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ en utilisant la plateforme Jet-AILES. Notre étude fournit une analyse préliminaire de la bande ν_{24} dans l'IR lointain.

Nous avons attribué des séries de transitions de la bande ν_{24} pour $K_a \leq 5$ et quelques transitions de la bande ν_{22} étudiée antérieurement [119, 121, 122]. Cette analyse n'est pas satisfaisante mais encourageante. Les perspectives de cette étude se divisent en deux parties :

- La première partie consiste à continuer l'analyse des six bandes vibrationnelles enregistrées avec un code capable de traiter l'effet de l'échange de protons.
- La deuxième partie consiste à estimer la constante d'équilibre et l'énergie libre de dimérisation à 298 K. Pour accomplir cet objectif, des spectres en cellules statiques à 298 K ont été enregistrés à MONARIS pour calculer les variations du rapport des fractions molaires en fonction de la pression totale. Cette méthode a été testée sur l'acide acétique et sa dimérisation [82] et sera appliquée sur l'acide formique et son dimère cyclique.

Bibliographie

- [1] JEAN LOUIS FELLOUS et Catherine GAUTIER. *Comprendre le changement climatique*. Odile Jacob, 2007.
- [2] Abderrahim NEMMAR et al. « Diesel exhaust particles in lung acutely enhance experimental peripheral thrombosis ». In : *Circulation* 107.8 (2003), p. 1202-1208.
- [3] K DONALDSON, XY LI et W MACNEE. « Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury ». In : *Journal of Aerosol Science* 29.5-6 (1998), p. 553-560.
- [4] P MASCLET et H CACHIER. « Atmospheric particles. Physicochemical characteristics (in French) ». In : *Analusis* 26.9 (1998), p. 11-16.
- [5] Maria KANAKIDOU et al. « Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation ». In : *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 105.D7 (2000), p. 9243-9354.
- [6] Colette L HEALD et al. « A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models ». In : *Geophysical Research Letters* 32.18 (2005).
- [7] Rainer VOLKAMER et al. « Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution : Rapid and higher than expected ». In : *Geophysical Research Letters* 33.17 (2006).
- [8] Barbara J FINLAYSON-PITTS. « Reactions at surfaces in the atmosphere : integration of experiments and theory as necessary (but not necessarily sufficient) for predicting the physical chemistry of aerosols ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.36 (2009), p. 7760-7779.
- [9] J FAST et al. « Evaluating simulated primary anthropogenic and biomass burning organic aerosols during MILAGRO : implications for assessing treatments of secondary organic aerosols ». In : *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.16 (2009), p. 6191-6215.

- [10] Tzung-May FU et al. « Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols ». In : *Journal of geophysical research : atmospheres* 113.D15 (2008).
- [11] KE ALTIERI et al. « Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions : Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry ». In : *Atmospheric Environment* 42.7 (2008), p. 1476-1490.
- [12] Walter GORDY et Robert L. COOK. *Microwave molecular spectra*. Wiley, 1984.
- [13] *Oscillateur harmonique quantique*. URL : https://fr.wikipedia.org/wiki/Oscillateur_harmonique_quantique.
- [14] Olena ZAKHARENKO. « Spectroscopie THz de molécules atmosphériques : application à l'étude de composés organiques volatils ». Thèse de doct. Lille1, 2016.
- [15] James KG WATSON. « A planarity relation for sextic centrifugal distortion constants ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 65.1 (1977), p. 123-133.
- [16] L MARGULÈS et al. « Choice of the reduction and of the representation in centrifugal distortion analysis : A case study of dimethylsulfoxide ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 260.1 (2010), p. 23-29.
- [17] Atef JABRI. « Spectroscopie à haute résolution de molécules organiques d'intérêt astrophysique et atmosphérique contenant un ou deux rotateurs internes ». Thèse de doct. UNIVERSITE SORBONNE PARIS CITE UNIVERSITE, PARIS DIDEROT, nov. 2016.
- [18] O ZAKHARENKO et al. « Torsion-rotation-vibration effects in the ground and first excited states of methacrolein, a major atmospheric oxidation product of isoprene ». In : *The Journal of chemical physics* 144.2 (2016), p. 024303.
- [19] By JOSE L ALONSO et al. « Rotational spectrum, internal rotation barrier and structure of 3, 3, 3-trifluoropropene ». In : *Molecular Physics* 91.4 (1997), p. 731-750.
- [20] VV ILYUSHIN et al. « The second torsional state of acetic acid ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 220.2 (2003), p. 170-186.
- [21] Vadim V ILYUSHIN et al. « Ground and first excited torsional states of acetamide ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 227.2 (2004), p. 115-139.
- [22] Chun C LIN et Jerome D SWALEN. « Internal rotation and microwave spectroscopy ». In : *Reviews of Modern Physics* 31.4 (1959), p. 841.

- [23] I KLEINER. « Asymmetric-top molecules containing one methyl-like internal rotor : Methods and codes for fitting and predicting spectra ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 260.1 (2010), p. 1-18.
- [24] Dudley R HERSCHBACH. « Calculation of Energy Levels for Internal Torsion and Over-All Rotation. III ». In : *The Journal of Chemical Physics* 31.1 (1959), p. 91-108.
- [25] JM VACHERAND et al. « The rotational spectrum of acetone : internal rotation and centrifugal distortion analysis ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 118.2 (1986), p. 355-362.
- [26] Karl T HECHT et David M DENNISON. « Vibration-Hindered Rotation Interactions in Methyl Alcohol. The $J=0 \rightarrow 1$ Transition ». In : *The Journal of Chemical Physics* 26.1 (1957), p. 48-69.
- [27] Donald G BURKHARD et David M DENNISON. « The molecular structure of methyl alcohol ». In : *Physical Review* 84.3 (1951), p. 408.
- [28] Herbert M PICKETT. « The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 148.2 (1991), p. 371-377.
- [29] H HARTWIG et H DREIZLER. « The microwave spectrum of trans-2, 3-dimethyloxirane in torsional excited states ». In : *Zeitschrift für Naturforschung A* 51.8 (1996), p. 923-932.
- [30] Robert C WOODS. « A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 21.1-4 (1966), p. 4-24.
- [31] Vadim V ILYUSHIN et al. « Intertorsional Interactions Revealing Absolute Configurations : The V6 Internal Rotation Heavy-Top Case of Benzotrifluoride ». In : *ChemPhysChem* 11.12 (2010), p. 2589-2593.
- [32] Vadim ILYUSHIN et al. « Almost free methyl top internal rotation : rotational spectrum of 2-butynoic acid ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 267.1-2 (2011), p. 186-190.
- [33] Herbert M PICKETT. « Theoretical studies of internal rotation for an asymmetric top ». In : *The Journal of chemical physics* 107.17 (1997), p. 6732-6735.
- [34] N HANSEN, H MÄDER et T BRUHN. « A molecular beam Fourier transform microwave study of 0-tolunitrile : ^{14}N nuclear quadrupole coupling and methyl internal rotation effects ». In : *Molecular Physics* 97.4 (1999), p. 587-595.

- [35] *Spectroscopie rotationnelle chapitre 4*. URL : <http://www.polymt1.ca/phys/lsmn/phs3210/c4.pdf>.
- [36] TJ BALLE et WH FLYGARE. « Fabry–Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source ». In : *Review of Scientific Instruments* 52.1 (1981), p. 33-45.
- [37] Jan EKKERS et WH FLYGARE. « Pulsed microwave Fourier transform spectrometer ». In : *Review of Scientific Instruments* 47.4 (1976), p. 448-454.
- [38] H DREIZLER. « Experiences with microwave Fourier transform spectroscopy of molecular gases ». In : *Molecular Physics* 59.1 (1986), p. 1-28.
- [39] D. PETITPREZ. « Spectroscopie à impulsions micro ondes ». Université Lille 1, 12 déc. 2002.
- [40] Marcela TUDORIE et al. « Magnetic hyperfine coupling of a methyl group undergoing internal rotation : A case study of methyl formate ». In : *The Journal of chemical physics* 134.7 (2011), p. 074314.
- [41] Elias NEEMAN. « Étude spectroscopique de terpènes d'intérêt atmosphérique, de leurs produits d'oxydation et des hydrates associés ». Thèse de doct. Lille1, 2016.
- [42] Robert GEORGES. « Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier en coulements de gaz raréfiés ». 2005.
- [43] Manuel GOUBET. « Dynamique vibrationnelle des complexes à liaison hydrogène (CH₂)₂S-HF et (CH₂)₂S-DF étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et calculs ab initio ». Thèse de doct. Paris 6, Pierre et Marie Curie, 2003.
- [44] Richard E SMALLEY, Lennard WHARTON et Donald H LEVY. « Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets ». In : *Accounts of Chemical Research* 10.4 (1977), p. 139-145.
- [45] Olena ZAKHARENKO et al. « Terahertz spectroscopy of deuterated formaldehyde using a frequency multiplication chain ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 317 (2015), p. 41-46.
- [46] RA MOTIYENKO et al. « Centrifugal distortion analysis of the rotational spectrum of aziridine : Comparison of different Hamiltonians ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 264.2 (2010), p. 94-99.
- [47] Trygve HELGAKER, Poul JORGENSEN et Jeppe OLSEN. *Molecular electronic structure theory*. John Wiley et sons, 2014.
- [48] JB FORESMAN et E FRISCH. « Exploring chemistry with electronic structure methods : a guide to using Gaussian ». In : *Gaussian* (1996).

- [49] John C SLATER. « Note on Hartree's method ». In : *Physical Review* 35.2 (1930), p. 210.
- [50] Linus PAULING et EB WILSON. *Introduction to quantum mechanics with applications to chemistry*. COURIER CORPORATION, 2012.
- [51] Chr MØLLER et Milton S PLESSET. « Note on an approximation treatment for many-electron systems ». In : *Physical Review* 46.7 (1934), p. 618.
- [52] Erwin SCHRÖDINGER. « Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinem ». In : *Annalen der Physik* 384.8 (1926), p. 734-756.
- [53] Björn FORSBERG et al. « Convergence behavior of the Møller–Plesset perturbation series : use of Feenberg scaling for the exclusion of backdoor intruder states ». In : *International Journal of Quantum Chemistry* 76.3 (2000), p. 306-330.
- [54] Matthew L LEININGER et al. « Is Møller–Plesset perturbation theory a convergent ab initio method? ». In : *The Journal of Chemical Physics* 112.21 (2000), p. 9213-9222.
- [55] Llewellyn H THOMAS. « The calculation of atomic fields ». In : 23.5 (1927), p. 542-548.
- [56] Enrico FERMI. « Statistical method to determine some properties of atoms ». In : *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6.602-607 (1927), p. 5.
- [57] Paul AM DIRAC. « Note on exchange phenomena in the Thomas atom ». In : 26.3 (1930), p. 376-385.
- [58] John C SLATER. « A simplification of the Hartree-Fock method ». In : *Physical Review* 81.3 (1951), p. 385.
- [59] Pierre HOHENBERG et Walter KOHN. « Inhomogeneous electron gas ». In : *Physical review* 136.3B (1964), B864.
- [60] Walter KOHN et Lu Jeu SHAM. « Self-consistent equations including exchange and correlation effects ». In : *Physical review* 140.4A (1965), A1133.
- [61] Axel D BECKE. « Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals ». In : *The Journal of chemical physics* 107.20 (1997), p. 8554-8560.
- [62] John C SLATER. « Atomic shielding constants ». In : *Physical Review* 36.1 (1930), p. 57.
- [63] S Francis BOYS. « Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system ». In : 200.1063 (1950), p. 542-554.

- [64] R McWEENY. « Gaussian approximations, to wave functions ». In : *Nature* 166 (1950), p. 21-22.
- [65] Enrico CLEMENTI. « Tables of atomic functions ». In : *IBM Journal of Research and Development* 9.1 (1965), p. 87-89.
- [66] RHWJ DITCHFIELD, W J_ HEHRE et John A POPLE. « Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules ». In : *The Journal of Chemical Physics* 54.2 (1971), p. 724-728.
- [67] Michelle M FRANCL et al. « Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements ». In : *The Journal of Chemical Physics* 77.7 (1982), p. 3654-3665.
- [68] Thom H DUNNING JR. « Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen ». In : *The Journal of chemical physics* 90.2 (1989), p. 1007-1023.
- [69] David E WOON et Thom H DUNNING JR. « Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. VI. Second row A2 and first row/second row AB diatomic molecules ». In : *The Journal of chemical physics* 101.10 (1994), p. 8877-8893.
- [70] Vincenzo BARONE. « Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach ». In : *The Journal of Chemical Physics* 122.1 (2005), p. 014108.
- [71] Malgorzata BICZYSKO et al. « Harmonic and anharmonic vibrational frequency calculations with the double-hybrid B2PLYP method : analytic second derivatives and benchmark studies ». In : *Journal of chemical theory and computation* 6.7 (2010), p. 2115-2125.
- [72] Ho-Jin LIM et Barbara J TURPIN. « Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta : Results of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment ». In : *Environmental Science & Technology* 36.21 (2002), p. 4489-4496.
- [73] Eric A BETTERTON et Michael R HOFFMANN. « Henry's law constants of some environmentally important aldehydes ». In : *Environmental science & technology* 22.12 (1988), p. 1415-1418.
- [74] PN SKANCKE et Colin THOMSON. « Ab initio calculations of the equilibrium geometry of cis and trans methylglyoxal using the force method ». In : *Journal of Molecular Structure* 69 (1980), p. 241-247.
- [75] PA AKISHIN. « LV Vilkov and NJ ». In : *Mochalova, Zhur. Strukt. Khimii* 2 (1961), p. 545.

- [76] CE DYLLICK-BRENZINGER et A BAUDER. « Microwave spectrum, dipole moment and barrier to internal rotation of trans-methyl glyoxal ». In : *Chemical Physics* 30.2 (1978), p. 147-153.
- [77] Luisa TM PROFETA et al. « Quantitative infrared intensity studies of vapor-phase glyoxal, methylglyoxal, and 2, 3-butanedione (diacetyl) with vibrational assignments ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 115.35 (2011), p. 9886-9900.
- [78] Olena ZAKHARENKO et al. « Conformational Landscape and Torsion–Rotation–Vibration Effects in the Two Conformers of Methyl Vinyl Ketone, a Major Oxidation Product of Isoprene ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 121.34 (2017), p. 6420-6428.
- [79] Rick A KENDALL, Thom H DUNNING JR et Robert J HARRISON. « Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions ». In : *The Journal of chemical physics* 96.9 (1992), p. 6796-6806.
- [80] Vadim V ILYUSHIN et al. « Spectroscopy of the Ground, First and Second Excited Torsional States of Acetaldehyde from 0.05 to 1.6 THz. » In : *68th International Symposium on Molecular Spectroscopy*. 2013.
- [81] Li-Hong XU et al. « Torsion–rotation global analysis of the first three torsional states ($\nu_t=0, 1, 2$) and terahertz database for methanol ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 251.1-2 (2008), p. 305-313.
- [82] Manuel GOUBET et al. « Standard free energy of the equilibrium between the trans-monomer and the cyclic-dimer of acetic acid in the gas phase from infrared spectroscopy ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.11 (2015), p. 7477-7488.
- [83] O PIRALI et al. « Characterization of isolated 1-aza-adamantan-4-one (C₉H₁₃NO) from microwave, millimeter-wave and infrared spectroscopy supported by electronic structure calculations ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 338 (2017), p. 6-14.
- [84] Stefan GRIMME et Marc STEINMETZ. « Effects of London dispersion correction in density functional theory on the structures of organic molecules in the gas phase ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.38 (2013), p. 16031-16042.
- [85] Hadley E KRIZNER, David O DE HAAN et Jeremy KUA. « Thermodynamics and kinetics of methylglyoxal dimer formation : A computational study ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 113.25 (2009), p. 6994-7001.
- [86] Kirsten W LOEFFLER et al. « Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions ». In : *Environmental science & technology* 40.20 (2006), p. 6318-6323.

- [87] Jay A KROLL et al. « Ultraviolet Spectroscopy of the Gas Phase Hydration of Methylglyoxal ». In : *ACS Earth and Space Chemistry* 1.6 (2017), p. 345-352.
- [88] Jessica L AXSON et al. « Gas-phase water-mediated equilibrium between methylglyoxal and its geminal diol ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107.15 (2010), p. 6687-6692.
- [89] WL CHAMEIDES et DD DAVIS. « Aqueous-phase source of formic acid in clouds ». In : *Nature* 304.5925 (1983), p. 427.
- [90] Puja KHARE et al. « Atmospheric formic and acetic acids : An overview ». In : *Reviews of Geophysics* 37.2 (1999), p. 227-248.
- [91] BL LEFER et al. « Enhancement of acidic gases in biomass burning impacted air masses over Canada ». In : *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 99.D1 (1994), p. 1721-1737.
- [92] Curtis P RINSLAND et Aaron GOLDMAN. « Infrared spectroscopic measurements of tropospheric trace gases ». In : *Applied optics* 31.33 (1992), p. 6969-6971.
- [93] Philip L HANST, Ngai Woon WONG et Joseph BRAGIN. « A long-path infra-red study of Los Angeles smog ». In : *Atmospheric Environment (1967)* 16.5 (1982), p. 969-981.
- [94] Montu K HAZRA, Joseph S FRANCISCO et Amitabha SINHA. « Hydrolysis of glyoxal in water-restricted environments : formation of organic aerosol precursors through formic acid catalysis ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 118.23 (2014), p. 4095-4105.
- [95] JB WHITEOAK et FF GARDNER. « The spectra of SGR A and SGR B2 between 1636 and 1640 MHz ». In : *Publications of the Astronomical Society of Australia* 2.6 (1975), p. 360-362.
- [96] G WINNEWISSER et E CHURCHWELL. « Detection of formic acid in Sagittarius B2 by its 2/11/-2/12/transition ». In : *The Astrophysical Journal* 200 (1975), p. L33-L36.
- [97] William M IRVINE et al. « Newly detected molecules in dense interstellar clouds ». In : *Astrophysical Letters and Communications* 26 (1988), p. 167-180.
- [98] William M IRVINE et al. « Detection of formic acid in the cold, dark cloud L134N. » In : *Astronomy and astrophysics* 229 (1990), p. L9-12.
- [99] William H HOCKING. « The Other Rotamer of Formic Acid, cis-HCOOH1 ». In : *Zeitschrift für Naturforschung A* 31.9 (1976), p. 1113-1121.

- [100] Agnès PERRIN et al. « New high-resolution analysis of the ν_7 and ν_9 fundamental bands of trans-formic acid by Fourier transform infrared and millimeter-wave spectroscopy ». In : *Journal of molecular spectroscopy* 216.2 (2002), p. 203-213.
- [101] Daniel HURTMANS et al. « Spectroscopic and ab initio investigation of the ν OH overtone excitation in trans-formic acid ». In : *The Journal of Chemical Physics* 113.4 (2000), p. 1535-1545.
- [102] R Wellington DAVIS et al. « Microwave spectra and centrifugal distortion constants of formic acid containing ^{13}C and ^{18}O : Refinement of the harmonic force field and the molecular structure ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 81.1 (1980), p. 93-109.
- [103] A CHEBBI et P CARLIER. « Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks : A review ». In : *Atmospheric Environment* 30.24 (1996), p. 4233-4249.
- [104] E WILLEMOT, D DANGOISSE et J BELLET. « Microwave spectrum of the vibrational excited states ν_6 and ν_8 of formic acid : Contribution to the assignment of the Formic Acid Submillimeter Laser ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 77.2 (1979), p. 161-168.
- [105] Manfred WINNEWISSER et al. « Rotational spectra of cis-HCOOH, trans-HCOOH, and trans- H^{13}COOH ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 216.2 (2002), p. 259-265.
- [106] Jean VANDER AUWERA. « High-resolution investigation of the far-infrared spectrum of formic acid ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 155.1 (1992), p. 136-142.
- [107] OI BASKAKOV et J DEMAISON. « Spectroscopic study of the $\nu_6=1$ and $\nu_8=1$ vibrational states of formic acid, HCOOH : new assignments of laser transitions ». In : *Journal of Molecular spectroscopy* 211.2 (2002), p. 262-272.
- [108] TL TAN et al. « Analysis of the Coriolis Interaction between ν_6 and ν_8 Bands of HCOOH ». In : *Journal of molecular spectroscopy* 202.2 (2000), p. 194-206.
- [109] M IKRAM et RJ BUTCHER. « Waveguide CO₂ Lasers : Frequency Stability, Frequency Locking and Measurements of Dipole Moments of ν_6 and ν_8 Vibrational States in Formic Acid ». In : *Journal of Modern Optics* 37.4 (1990), p. 759-768.
- [110] Roger E BUMGARNER et al. « High-resolution spectroscopy of the ν_6 and ν_8 bands of formic acid ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 132.1 (1988), p. 261-276.

- [111] HT MAN et RJ BUTCHER. « Laser-radiofrequency double-resonance spectroscopy of formic acid : Assignment and analysis of the ν_6 and ν_8 bands ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 107.2 (1984), p. 284-291.
- [112] BM LANDSBERG, D CROCKER et RJ BUTCHER. « Offset-locked CO₂ waveguide laser study of formic acid : Reassessment of far-infrared laser assignments ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 92.1 (1982), p. 67-76.
- [113] WH WEBER et al. « Sub-Doppler laser-Stark and high-resolution Fourier transform spectroscopy of the ν_3 band of formic acid ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 121.2 (1987), p. 243-260.
- [114] Hiroaki KUZE, Takayoshi AMANO et Tadao SHIMIZU. « High-resolution laser spectroscopy of the ν_3 vibration-rotation band of HCOOH ». In : *The Journal of Chemical Physics* 77.2 (1982), p. 714-722.
- [115] E WILLEMOT. « Vibration-rotation Hamiltonian for asymmetric Cs molecules adapted to very strong Coriolis resonance : Application to the microwave reinvestigations of the ν_7 and ν_9 states of H₁₂COOH and D₁₂COOH ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 120.2 (1986), p. 246-275.
- [116] Jean-Claude DEROUCHE, Jyrki KAUPPINEN et Esko KYRÖ. « ν_7 and ν_9 bands of formic acid near 16 μm ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 78.3 (1979), p. 379-394.
- [117] E WILLEMOT, D DANGOISSE et J BELLET. « Microwave spectrum of formic acid and its isotopic species in D, ¹³C and ¹⁸O. Study of Coriolis resonances between ν_7 and ν_9 vibrational excited states ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 73.1 (1978), p. 96-119.
- [118] *Formic acid*. URL : <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64186%5C&Units=SI%5C&Mask=800#ref-1> (visité le 26/02/2018).
- [119] Markus ORTLIEB et Martina HAVENITH. « Proton Transfer in (HCOOH)₂ : An IR High-Resolution Spectroscopic Study of the Antisymmetric C- O Stretch ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 111.31 (2007), p. 7355-7363.
- [120] FumiYuki ITO. « Jet-cooled infrared spectra of the formic acid dimer by cavity ring-down spectroscopy : observation of the C–O stretching region and vibrational analysis of the Fermi-triad system ». In : *Chemical Physics Letters* 447.4-6 (2007), p. 202-207.
- [121] Kusse G GOROYA et al. « High resolution jet-cooled infrared absorption spectra of the formic acid dimer : A reinvestigation of the C–O stretch region ». In : *The Journal of chemical physics* 140.16 (2014), p. 164311.

- [122] Yuluan ZHANG et al. « High resolution jet-cooled infrared absorption spectra of (HCOOH)₂, (HCOOD)₂, and HCOOH—HCOOD complexes in 7.2 μ m region ». In : *The Journal of chemical physics* 146.24 (2017), p. 244306.
- [123] Robert GEORGES et al. « Jet-cooled and room temperature FTIR spectra of the dimer of formic acid in the gas phase ». In : *Chemical physics* 305.1-3 (2004), p. 187-196.
- [124] Z XUE et MA SUHM. « Probing the stiffness of the simplest double hydrogen bond : The symmetric hydrogen bond modes of jet-cooled formic acid dimer ». In : *The Journal of chemical physics* 131.5 (2009), p. 054301.
- [125] O PIRALI et al. « The far infrared spectrum of naphthalene characterized by high resolution synchrotron FTIR spectroscopy and anharmonic DFT calculations ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.25 (2013), p. 10141-10150.
- [126] Özgür BIRER et Martina HAVENITH. « High-resolution infrared spectroscopy of the formic acid dimer ». In : *Annual review of physical chemistry* 60 (2009), p. 263-275.
- [127] FW LOOMIS et RW WOOD. « The rotational structure of the Blue-Green bands of Na₂ ». In : *Physical Review* 32.2 (1928), p. 223.

Annexe A

Annexe A

Les paramètres pour le fichier d'entrée RAM36 :

Nom	Opérateur	k	n	p	q	r	s	t
F	p_α^2	0	0	0	0	2	0	0
RHO	$p_\alpha J_a$	0	1	0	0	1	0	0
V_3	$(1 - \cos 3\alpha)$	0	0	0	0	0	0	0
V_3		0	0	0	0	0	1	0
A (II^l)	J_a	0	0	2	0	0	0	0
B (II^l)	J_b	0	2	0	0	0	0	0
C (II^l)	J_c	0	0	0	2	0	0	0
A (I^r)	J_a	0	2	0	0	0	0	0
B (I^r)	J_b	0	0	2	0	0	0	0
C (I^r)	J_c	0	0	0	2	0	0	0
2DAB	J_a, J_b	0	1	1	0	0	0	0
-DJ	$-J^4$	2	0	0	0	0	0	0
-DJK	$-J^2 J_a^2$	1	2	0	0	0	0	0
-DK	$-J_a^4$	0	4	0	0	0	0	0
-2*dJ	$-2J^2(J_b^2 - J_c^2)$	1	0	2	0	0	0	0
-2*dJ		1	0	0	2	0	0	0
-2*dK	$-J_a^2(J_b^2 - J_c^2)$	0	2	2	0	0	0	0
-2*dK		0	2	0	2	0	0	0
PhiJ	J^6	3	0	0	0	0	0	0
PhiJK	$J^4 J_a^2$	2	2	0	0	0	0	0
PhiKJ	$J^2 J_a^4$	1	4	0	0	0	0	0
PhiK	J_a^6	0	0	0	6	0	0	0
2phiJ	$2J^4(J_b^2 - J_c^2)$	1	0	2	0	0	0	0

$2phiJ$		1	0	0	2	0	0	0
$2phiJK$	$J^2 J_a^2, (J_b^2 - J_c^2)$	1	2	2	0	0	0	0
$2phiJK$		1	2	0	2	0	0	0
$2phiK$	$J_a^4, (J_b^2 - J_c^2)$	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_α^4	0	0	0	0	4	0	0
$RHOm$	$p_\alpha^3 J_a$	0	1	0	0	3	0	0
$V3J$	$(J_2)(1 - \cos 3\alpha)$	1	0	0	0	0	0	0
$V3J$		1	0	0	0	0	1	0
$V3K$	$(p_\alpha^2)(1 - \cos 3\alpha)$	0	2	0	0	0	0	0
$V3K$		0	2	0	0	0	1	0
$V3bc$	$(J_b^2 - J_c^2)(1 - \cos 3\alpha)$	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
$V3ab$	$(1/2)\{J_a - J_b\}(1 - \cos 3\alpha)$	0	1	1	0	0	0	0
$V3ab$		0	1	1	0	0	1	0
FJ	$p_\alpha^2 J^2$	1	0	0	0	2	0	0
FK	$p_\alpha^2 J_a^2$	0	2	0	0	2	0	0
Fbc	$p_\alpha^2 (J_b^2 - J_c^2)$	0	0	2	0	2	0	0
Fbc		0	0	0	2	2	0	0
$Fb2c2$	$p_\alpha^2 (J_c^4 + J_b^4)$	0	0	0	4	2	0	0
$Fb2c2$		0	0	4	0	2	0	0
$D3ac$	$(1/2)\{J_a, J_b\} \sin 3\alpha$	0	1	0	1	0	0	1
$D3bc$	$(1/2)\{J_b, J_c\} \sin 3\alpha$	0	0	1	1	0	0	1
$RHOJ$	$p_\alpha J_a J^2$	1	1	0	0	1	0	0
$RHOK$	$p_\alpha J_a^3$	0	3	0	0	1	0	0
$RHObc$	$(1/2)\{J_a, (J_b^2 - J_c^2)\} p_\alpha$	0	1	2	0	1	0	0
$RHObc$		0	1	0	2	1	0	0
$RHOmbc$	$(1/2)\{J_a, (J_b^2 - J_c^2)\} p_\alpha^3$	0	1	2	0	3	0	0
$RHOmbc$		0	1	0	2	3	0	0
$V6J$	$J^2(1 - \cos 6\alpha)$	1	0	0	0	0	0	0
$V6J$		1	0	0	0	0	2	0
$V6K$	$J_a^2(1 - \cos 6\alpha)$	0	2	0	0	0	0	0
$V6K$		0	2	0	0	0	2	0
$V6ab$	$(1/2)\{J_a, J_b\}$	0	1	1	0	0	0	0

Les paramètres encodés pour une toupie asymétrique en réduction A et S sont présentés dans le tableau suivant :

Watson	$-A$	Watson	$-S$
10000	A	10000	A
20000	B	20000	B
30000	C	30000	C
200	$-\Delta J$	200	$-DJ$
1100	$-\Delta JK$	1100	$-DJK$
2000	$-\Delta K$	2000	$-DK$
40100	$-\delta J$	40100	$d1$
41000	$-\delta K$	41000	$d2$
300	ΦJ	300	HJ
1200	ΦJK	1200	HJK
2100	ΦKJ	2100	HKJ
3000	ΦK	3000	HK
40200	ϕJ	40200	$h1$
41100	ϕJK	50100	$h2$
42000	ϕK	60000	$h3$
400	LJ	400	LJ
1300	$LJJK$	1300	$LJJK$
2200	LJK	2200	LJK
3100	$LKKJ$	2200	LJK
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	$p5$

TABLEAU A.2 – Liste des paramètres encodés en réduction A et S pour un état de vibration 00.

Annexe B

Annexe B

Transition	ν_A		$\nu_A - \nu_E$	
	obs.	obs.-calc.	obs.	obs.-calc.
2 ₁₂ - 1 ₀₁	18219.28	0.06	a)	-0.06 b)
3 ₁₃ - 2 ₀₂	23711.89	-0.01	-1.73	-0.12
4 ₀₄ - 3 ₁₃	25356.93	-0.01	10.10	-0.14
4 ₁₄ - 3 ₀₃	28955.82	-0.01	-2.46	-0.18
4 ₂₂ - 4 ₁₃	13262.77	0.00	-4.60	-0.01
4 ₂₃ - 4 ₁₄	23492.13	0.01	13.56	0.02
4 ₃₁ - 4 ₂₂	24318.32	0.01	-28.40	-0.03
5 ₀₅ - 4 ₁₄	32337.82	-0.01	8.05	-0.19
5 ₁₅ - 4 ₀₄	34298.20	-0.02	-1.63	-0.21
5 ₁₄ - 5 ₀₅	20796.07	0.02	c)	40.84 b)
5 ₂₃ - 5 ₁₄	14429.81	0.01	4.32	-0.05
5 ₃₂ - 5 ₂₃	22472.11	0.01	-21.53	0.03
6 ₀₆ - 5 ₁₅	38919.98	0.00	6.10	-0.20
6 ₁₆ - 5 ₀₅	39891.50	0.02	a)	0.10 b)
6 ₂₄ - 6 ₁₅	17200.42	0.00	20.32	-0.07
6 ₃₃ - 6 ₂₄	20782.97	-0.01	-18.91	-0.06
7 ₂₅ - 7 ₁₆	21702.15	0.01	41.43	-0.04
7 ₃₄ - 7 ₂₅	19989.82	0.00	-11.38	-0.09
8 ₂₀ - 8 ₁₇	27710.61	0.00	61.93	0.02
8 ₃₅ - 8 ₂₆	20693.46	0.00	4.18	-0.15
9 ₃₆ - 9 ₂₇	23262.76	0.00	28.45	-0.16
9 ₄₅ - 9 ₃₆	27939.95	0.00	c)	-33.55 b)
10 ₃₇ - 10 ₂₈	27804.77	0.00	58.05	-
10 ₄₆ - 10 ₃₇	26500.87	-0.01	-21.55	-
11 ₄₇ - 11 ₃₈	26727.79	-0.02	1.46	-
12 ₄₈ - 12 ₃₉	29043.25	-0.02	34.74	-
13 ₄₉ - 13 _{3,10}	33560.88	-0.03	c)	-
13 ₅₈ - 13 ₄₉	32899.67	-0.02	-34.98	-
14 ₅₉ - 14 _{4,10}	32626.63	0.00	-4.12	-
15 _{5,10} - 15 _{4,11}	34635.46	0.00	38.56	-
16 _{5,11} - 16 _{4,12}	39064.50	0.02	86.93	-
16 _{6,10} - 16 _{5,11}	39242.61	0.01	-51.25	-
17 _{6,11} - 17 _{5,12}	38444.89	0.01	c)	-

- a) Internal rotation splitting unresolved.
b) $\nu_A - \nu_E$ (calc.).
c) Internal rotation splitting not measured.

FIGURE B.1 – Données de la littérature : les fréquences des transitions et les écarts A–E de la rotation interne en MHz du trans-méthyleglyoxal pour l'état fondamental [76]

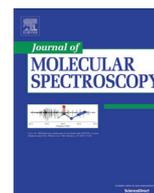
Annexe **C**

Annexe C



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jms

Vibrational dynamic and spectroscopic molecular parameters of *trans*-Methylglyoxal, a gaseous precursor of secondary organic aerosols

S. Bteich, M. Goubet*, R.A. Motiyenko, L. Margulès, T.R. Huet

Univ. Lille, CNRS, UMR8523 - PhLAM - Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 August 2017
In revised form 16 November 2017
Accepted 3 December 2017
Available online xxxx

Keywords:

Rotational spectroscopy
Internal rotation
Secondary organic aerosols precursor

ABSTRACT

Methylglyoxal is a secondary product of oxidation of isoprene and as such one of the most abundant α -dicarbonyls present in the atmosphere. Due to its low vapor pressure, it is highly suspected to be a secondary organic aerosols precursor. The rotational spectrum of Methylglyoxal in its vibrational ground state has been reinvestigated in the 4–500 GHz range and fitted to instrumental accuracies using a model taking into account the methyl group internal rotation motion and with the support of quantum chemistry calculations. Reliability of the line assignments and extracted molecular parameters is confirmed by the good agreement between experiments and calculations.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Several volatile organic compounds (VOCs) are emitted by biogenic and anthropogenic sources into the atmosphere. A very rich atmospheric chemistry is taking place in the troposphere. In particular, the oxidation of isoprene by OH and NO₃ is believed to yield to the production of methyl-nitroxy butenal, C₅ carbonyls, hydroxy-methylvinyl ketone, methylvinyl ketone and methacroleine [1]. Methylglyoxal (CH₃C(O)CHO) is a secondary product of oxidation and as such one of the most abundant α -dicarbonyls present in the atmosphere (8 Tg C/y). Due to its low vapor pressure, Methylglyoxal is highly suspected to be a secondary organic aerosols precursor. The spectroscopic information on Methylglyoxal is rather scarce. The structure of the most stable *trans* conformer has been determined in an electron diffraction study by Akishin et al. [2]. It is a prolate asymmetric top ($\kappa = -0.54$) belonging to the C_s point group (*ab* symmetry plane). The microwave spectrum (8–40 GHz) was subsequently observed and analyzed by Dyllick-Brenzinger and Bauder [3]. Several lines were assigned to the vibrational ground state (GS), and a few to the two first excited states (ES), the C–C and CH₃ torsional modes, located at 90.2 (4.1) and 122.7(4.9) cm⁻¹, respectively. A large amplitude motion, associated with the internal rotation of the methyl top was observed. From the splittings between the A and E rotational transitions, the height of the barrier to internal rotation was estimated

at a value of 269.1(3) cm⁻¹. The rotational constants have been determined for the A components of the GS, as well as the electric dipole moment components ($\mu_a = 0.1597(11)$ D, $\mu_b = 0.9620(7)$ D). More recently, Profeta et al. published a quantitative infrared intensity study of vapor-phase Methylglyoxal [4]. A complete vibrational assignment is presented, with the support of accurate quantum chemical calculations. The purpose of the present work is to obtain a set of molecular parameters characterizing the GS and the two first ES of *trans*-Methylglyoxal over a wide range of rotational energy levels. The set of molecular parameters could then be used to analyze infrared spectra recorded at high resolution in an infrared atmospheric window. To this end, it was necessary to extend the observed range of the rotational spectrum to the submillimeter-wave range and to use a global model to reproduce the torsion-rotation spectrum at the experimental accuracy. This approach was recently successfully applied to methacroleine and methylvinyl ketone, with the support of quantum chemistry calculations [5,6].

2. Laboratory methods

2.1. Chemical sample

A sample of 40% Methylglyoxal in water was purchased from Sigma-Aldrich. For jet-cooled experiments, the sample was used without further purification. For room temperature experiments, several cycles of cooling down the sample using liquid nitrogen and pumping over while heating gently up to room temperature

* Corresponding author.

E-mail address: manuel.goubet@univ-lille1.fr (M. Goubet).

was performed in order to remove water as much as possible. In these conditions, Methylglyoxal was stable for a few hours, which was enough to record the spectra.

2.2. FP-FTMW spectroscopy experiment

In the present work, the Fabry-Pérot Fourier-transform microwave (FP-FTMW) technique coupled to a pulsed supersonic jet was used [7–9]. The jet-cooled pure rotation spectrum of Methylglyoxal was recorded in the frequency range 4–20 GHz using the supersonic jet FP-FTMW spectrometers of the PhLAM Laboratory in Lille [10,11]. A heated nozzle [12] allowed to mix the Methylglyoxal vapor with the carrier gas (neon) at a backing pressure of about 0.25 MPa. Temperatures ranging from 323 K to 353 K were found to optimize the signal-to-noise ratio (S/N) depending on the amplitude of the recorded lines. The mixture was introduced into a Fabry-Pérot cavity through a series 9 General Valve pin hole nozzle (0.8 mm) at a repetition rate of 1.5 Hz. Jet-cooled molecules (T_{rot} of a few K) were polarized within the supersonic expansion by a 2 μ s pulse. In our most recent setup, the free-induction decay (FID) signal is recorded using heterodyne detection at 30 MHz and digitized at a repetition rate of 120 MHz on a 14 bit resolution electronic card. FID signals were accumulated between 50 and 1000 times, depending on the line intensity, to obtain the best S/N. After transformation of the average time domain signals, lines of the amplitude spectrum were observed as Doppler doublets due to the coaxial arrangement of the jet and the Fabry-Pérot cavity. Each resonance frequency was measured as the average frequency of the two Doppler components. The spectral resolution is depending on the number of recorded points. The frequency grid was set to 1.84 kHz, which was found sufficient since the Doppler width of the lines should be of several kHz. Examples of observed signals are displayed in Fig. 1.

2.3. (sub)millimeter-wave spectroscopy experiment

The pure rotation spectrum of Methylglyoxal was also recorded in the frequency range 150–500 GHz using the (sub-)millimeter-wave spectrometer of the PhLAM Laboratory in Lille [13]. Briefly, the dried sample was vaporized at 298 K and the spectra were recorded at a static pressure of 30–45 μ bar. The frequency of a reference source of radiation from the Agilent synthesizer (12.5–17.5

GHz) was first multiplied by six and amplified by a AMC-10 active sextupler from Virginia Diodes, Inc. (VDI). The power is high enough to use VDI passive Schottky diode-based multipliers ($\times 2$, $\times 3$, $\times 5$) in the next stage of the frequency multiplication chain. The frequency ranges 150–220 GHz, 225–330 GHz and 400–520 GHz were covered. The frequency steps were from 30 to 54 kHz with a duration between each step of 30 ms. The estimated uncertainties of the measured line frequencies are 50 kHz and 100 kHz depending on the S/N ratio, the observed line shape and the frequency range. Fig. 2 shows the mm-wave spectrum of Methylglyoxal around 185 GHz. It should be noted that we observed on the spectrum H₂CO transitions, as a known impurity in the sample.

2.4. Computational details

All the calculations were performed using Gaussian 09 rev D.01 software [14] on the computing clusters of PhLAM laboratory. The frozen-core approximation was used throughout. Dunning and coworkers augmented correlation consistent basis set aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q) were used (denoted hereafter aVDZ, aVTZ and aVQZ) [15]. All geometries were fully optimized at the MP2 and B98 levels using the tight convergence criterion. Extrapolations to complete basis set (CBS) for energies (including ZPE corrections) and rotational constants were performed from aVDZ, aVTZ and aVQZ results using Dunning's formula [16]. Frequencies and ground state (GS) rotational constants were calculated at the anharmonic level (VPT2 calculations as implemented in the Gaussian software [17]) with a tight SCF convergence criterion and the ultrafine integral grid option. Anharmonic corrections have been extrapolated from DFT (B98) to the MP2 level following a method suggested by Barone et al. [18] and recently successful in the case of systems containing carbonyl groups [19–21] (denoted “hybrid” hereafter). Briefly, since anharmonic calculations at the MP2 level are hardly affordable for such a relatively large molecule, rotational constants of a given vibrational state ν (called “hybrid”) are estimated by adding DFT anharmonicity (B98/CBS) to the MP2 constants at equilibrium (MP2/CBS):

$$B_{\nu}^{\text{hybrid}} = B_{eq}^{\text{MP2}} - (B_{eq}^{\text{B98}} - B_{\nu}^{\text{B98}}) \quad (1)$$

where B_{ν} is the rotational constant of the vibrational state ν and B_{eq} is the rotational constant at equilibrium.

3. Results and discussion

Methylglyoxal is a dicarbonyl molecule containing an aldehyde and a ketone group. *cis* and *trans* conformations, with respect to these two groups, are possible (see Fig. 3). However, only the *trans* conformer (denoted MG in the following) is expected to exist in the gas phase at room temperature as the *cis* conformer is estimated to lie at about 22 kJ/mol above in energy (MP2/aVQZ level). According to values of the dipole moment components (see introduction section), a b-type spectrum is expected with several a-type lines (the most intense ones). In particular, MG contains a methyl group with a barrier to internal rotation estimated to about 270 cm^{-1} . Consequently, each transition is split into two components of A and E symmetry, which are expected to be observed because of estimated separations from tens to hundreds of MHz largely higher than our spectrometers resolution. Hyperfine splittings due to spin-spin couplings have been observed for some lines (see e.g. component A in Fig. 1) but such features were too scarce to treat this coupling correctly in the present case.

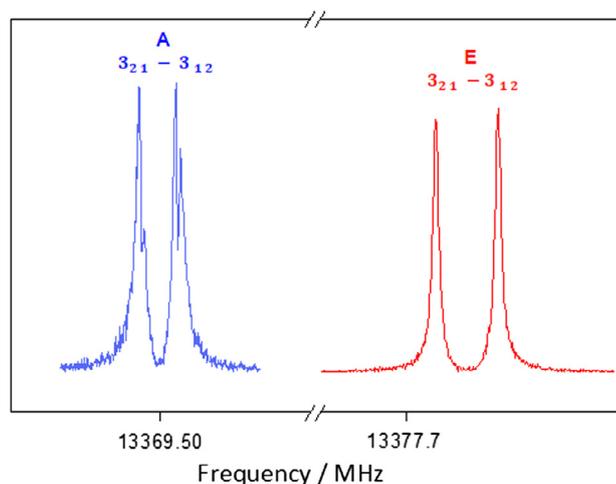


Fig. 1. Examples of high resolution FTMW lines (as Doppler doublets, see text) of *trans*-Methylglyoxal: A and E components of a ^bQ-type transition (1000 accumulations). A typical spin-spin hyperfine structure is observed on the A component. Assignment is in the format $J''_{K_a''K_c''} - J''_{K_a''K_c''}$.

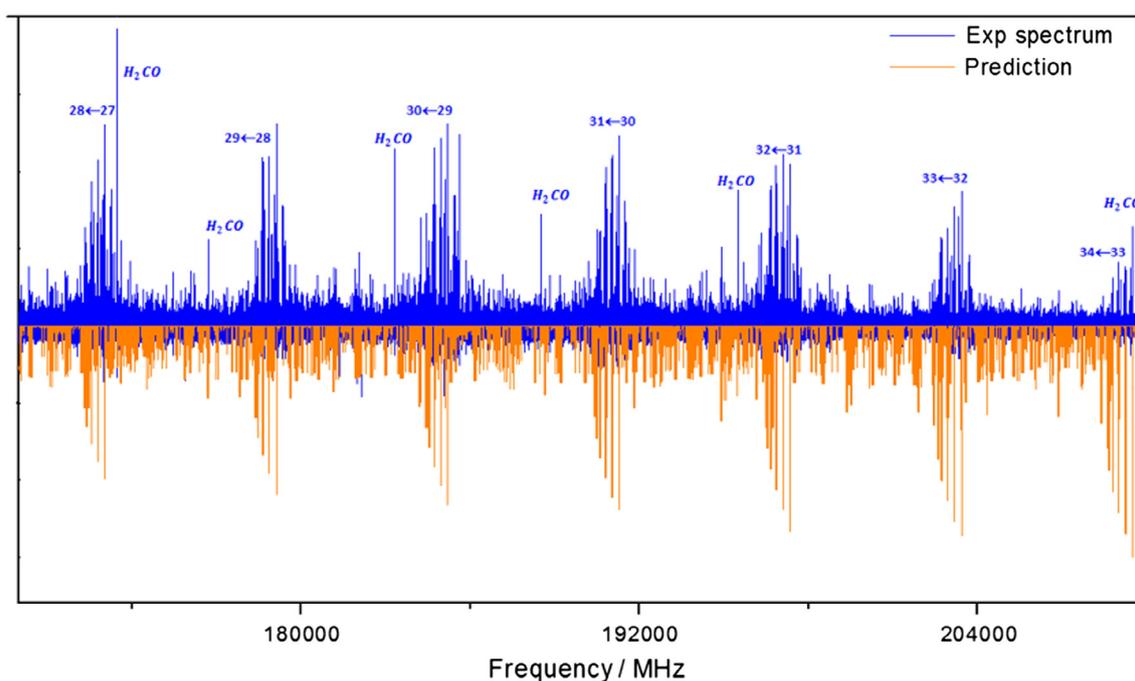


Fig. 2. Part of the mm-wave spectrum of *trans*-Methylglyoxal between 150 and 220 GHz, showing clusters of lines for a given J value: observed (in blue, upper trace) and simulated (in orange, lower trace) spectrum. Assignments are in the format $J' \leftarrow J''$. H_2CO (as a known impurity in the sample) lines are also observed. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

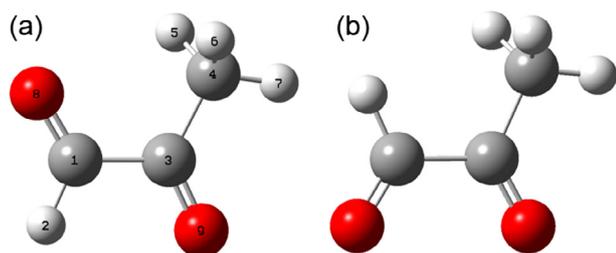


Fig. 3. Calculated equilibrium structures of Methylglyoxal (MP2/aVQZ): (a) *trans* (the most stable) and (b) *cis* (at about +22 kJ/mol) conformations relative to the aldehyde and ketone groups.

3.1. The rotational spectrum of *trans*-Methylglyoxal in its vibrational ground state

Analysis and fit of the rotational lines of MG in its vibrational GS have been performed using a three steps methodology briefly described in the following.

3.1.1. First step

A rough initial analysis is performed using SPCAT/SPFIT suite [22]. Semi-rigid rotor parameters from the early study [3] have been used to predict the positions of A components with low J values in the cm-wave range. Experimental frequencies of the strongest ^aR -type and ^bR -type transitions have been rapidly assigned. Then, stepwise refinements of the fits were made including series of levels with higher quantum numbers values, Q-type transitions and different variations (from the lower to upper state of the transition) of K_a and K_c . Although the use of a Watson-type Hamiltonian is obviously inappropriate in the case of MG, this first step permitted to unambiguously assign the A component of 22 new transitions.

3.1.2. Second step

In order to include the E components to the analysis, a Hamiltonian taking into account the internal rotation motion should rather be used. The XIAM program [23] was chosen because its still relatively simple Hamiltonian (based on a Watson-type 1st order Hamiltonian) makes it very convenient to use during an explorative step. Starting from a prediction based on parameters from the above first step and a barrier height from [3], experimental frequencies of the E components of most of the cm-wave transitions have been rapidly assigned and fitted. Then, a new prediction extended to the mm-wave range could be generated, from which assignment of series of ^bR -type transitions with low K_a values (up to 4) was straightforward. However, XIAM is efficient for internal rotor with a medium to high barrier, which is not the case of MG. In addition, the number of distortion parameters associated with the internal rotation is limited, so its predictive power and fitting ability lack of accuracy when K_a increases in a case such as MG. Therefore, a more appropriate model should be used to treat the submm-wave range.

3.1.3. Third step

The RAM36 code, which proved its efficiency in the case of low barrier internal rotors [24,25], was then used for the final adjustment. Rotational constants and dipole moment components were converted from Principal Axis Method (PAM) system to Rho Axis Method (RAM) system used in RAM36, imposing to switch to the II' representation, using an angle $\theta_{\text{RAM}} = 12.83^\circ$ deduced from the MP2/aVQZ equilibrium structure. Although the RAM Hamiltonian is the correct model for MG, it converges slowly. Therefore, stepwise adjustments must be performed, introducing data as well as free parameters step by step for the beginning, even if confidence in the assignments was gained during the previous steps. Therefore, cm-wave lines, lines from [3] and series of ^bR -type transitions with low K_a values were first fitted to a limited number of parameters. Then, transitions involving higher K_a values followed by ser-

Table 1
Ground state molecular parameters of *trans*-Methylglyoxal obtained using RAM36.

Operator	n_r^a	Parameter	Value (cm ⁻¹) ^b
p_x^2	2 ₂₀	F	5.471649399 ^c
$p_x p_a$	2 ₁₁	ρ	0.0292985(48)
$(1 - \cos(3\alpha))$	2 ₂₀	$0.5V_3$	135.859(12)
p_a^2	2 ₀₂	A	0.2901713(42)
p_b^2	2 ₀₂	B	0.1619378(41)
p_c^2	2 ₀₂	C	0.1012960(20)
$-p^4$	4 ₀₄	Δ_J	$0.11932(29) \times 10^{-6}$
$-p^2 p_a^2$	4 ₀₄	Δ_{JK}	$0.869(22) \times 10^{-7}$
$-p^4$	4 ₀₄	Δ_K	$-0.2264(23) \times 10^{-6}$
$-2p^2(p_b^2 - p_c^2)$	4 ₀₄	δ_j	$0.052615(145) \times 10^{-6}$
$-p_a^2(p_b^2 - p_c^2)$	4 ₀₄	δ_k	$0.13300(75) \times 10^{-6}$
$\{P_a, P_b\}$	2 ₀₂	D_{ab}	$-0.440125(60) \times 10^{-1}$
$(1/2)\{P_a, P_b\}(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3ab}	$-0.39134(64) \times 10^{-2}$
$p^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3j}	$-0.9731(23) \times 10^{-3}$
$p_a^2(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3K}	$0.14265(66) \times 10^{-2}$
$(p_b^2 - p_c^2)(1 - \cos(3\alpha))$	4 ₂₂	V_{3bc}	$-0.9959(58) \times 10^{-3}$
$(1/2)\{P_a, (P_b^2 - P_c^2)\}p_x$	4 ₁₃	ρ_{bc}	$0.981(12) \times 10^{-6}$
$(1/2)\{P_a, P_b\}p^2$	4 ₀₄	D_{abl}	$-0.652(12) \times 10^{-7}$
$(1/2)\{P_a^3, P_b\}(1 - \cos(3\alpha))$	6 ₂₄	$0.5V_{3abk}$	$-0.1080(41) \times 10^{-6}$
p^6	6 ₀₆	Φ_J	$-0.1186(51) \times 10^{-14}$
p_a^6	6 ₀₆	Φ_K	$0.3145(30) \times 10^{-12}$
$p_x^3 p_a$	4 ₃₁	ρ_m	$-0.1738(34) \times 10^{-3}$
$p_x^2(p_b^2 - p_c^2)$	4 ₂₂	F_{bc}	$-0.1272(18) \times 10^{-4}$
$(1/2)\{P_a^3, P_b\}$	4 ₀₄	D_{abk}	$0.393(12) \times 10^{-7}$
		N lines (A/E)	1660/1627
		J_{max}/K_{max}	84/28
		RMS (MHz)	0.0477
		WRMS	0.933

^a $n = t + r$, with n the total order of the operator, t the order of the torsional part and r the order of the rotational part.

^b All values are in cm⁻¹ except ρ (unitless) and uncertainties are given in parenthesis in units of the last two digits (1 σ).

^c Fixed; estimated from the MP2/aVQZ equilibrium structure.

ies of ^bQ-type transitions were introduced while freeing the appropriate parameters.

3.1.4. Final fit

3287 transitions, including 1660 and 1627 A and E components, respectively, from three different experiments (46 from FP-FTMW, 50 from [3] and 3191 from (sub-)mm-wave), with J and K_a values

up to 84 and 28, respectively, have been fitted to experimental accuracy. Due to strong correlations, F parameter has to be kept fixed to a value derived from the MP2/aVQZ equilibrium structure. The list of resulting parameters is shown in Table 1 together with their corresponding operators. The list of fitted lines with (obs-calc) values is provided in the supplementary material.

3.2. Study of the two lowest excited states

MG displays two low lying vibrational modes of A'' symmetry: the C-CH₃ torsion (internal rotation) ν_{20} around 120 cm⁻¹ and the internal C-C torsion (skeleton torsion) ν_{21} around 90 cm⁻¹. These two states are thus populated enough at room temperature for their rotational lines to be observed on the mm-wave spectrum, as can be seen on Fig. 4. Starting from transitions of the GS with low K_a values only and including lines from $\nu_{20} = 1$, fits have been performed using RAM36. GS and ES rotational lines up to $K_a = 3$ only were reproduced close to experimental accuracy in a very effective fit. Indeed, compared to GS lines only fit, V_3 parameter change in (GS + $\nu_{20} = 1$) lines fit was considered too important and V_6 parameter value was much larger than the usually expected value of about -3 % of V_3 . In addition, attempts to fit the other lines cluster satellites (*i.e.* $\nu_{21} = 1$) were unsuccessful as well. The list of observed lines is provided in the supplementary material.

3.3. Comparison with supporting quantum chemistry calculations

3.3.1. Excited states

An explanation for these fitting difficulties is evidenced by the harmonic force field calculations at the MP2/aVQZ level. Table 2 displays the atomic displacements associated with ν_{20} and ν_{21} normal modes. As expected for these two torsions (out-of-plane), H atoms have the most significant displacements. It can be seen that the absolute values of amplitudes are very close in both modes, making MG an extreme case with its two lowest vibrational normal modes ν_{20} and ν_{21} represented by a strong mixing between methyl and skeleton torsions, two internal motions very different in nature. In addition, the displacement of the two oxygen atoms in the same direction, opposite to carbon atoms #1 and #3, shows that the out-of-plane bends are also involved in these two normal modes. Although excited states lines were not fitted to the instru-

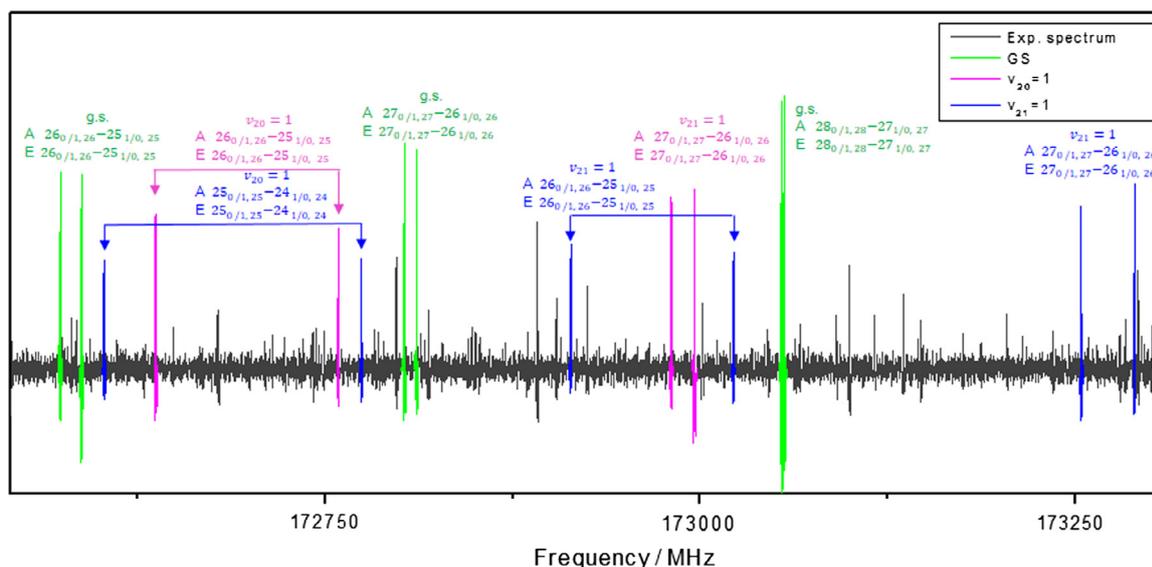


Fig. 4. Part of the mm-wave spectrum of *trans*-Methylglyoxal around 173 GHz. Ground state rotational lines (in green) are observed together with rotational lines from $\nu_{20} = 1$ (in magenta) and $\nu_{21} = 1$ (in blue). Assignments are in the format $J_{K_a K_c} - J_{K_a K_c}$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2

Calculated atomic displacements (MP2/aVQZ) along the ν_{21} and ν_{20} normal modes of *trans*-Methylglyoxal.

Atom	# ^a	ν_{21}			ν_{20}		
		X	Y	Z	X	Y	Z
C	1	-0.00	-0.00	0.11	0.00	0.00	0.19
H	2	-0.00	0.00	0.35	0.00	-0.00	0.49
C	3	0.00	-0.00	0.03	-0.00	0.00	0.06
C	4	0.00	0.00	0.03	-0.00	-0.00	0.05
H	5	0.02	0.46	0.33	0.00	-0.42	-0.23
H	6	-0.02	-0.46	0.33	-0.00	0.42	-0.23
H	7	-0.00	0.00	-0.46	0.00	-0.00	0.47
O	8	-0.00	-0.00	-0.12	0.00	0.00	-0.11
O	9	0.00	-0.00	-0.04	-0.00	0.00	-0.14

^a See Fig. 3 for atom numbering.

mental accuracy, assignments of the dataset collected in the present study seem reliable and might be helpful in a future development of a model taking into account such a mixing of internal motions.

3.3.2. Methyl torsion potential energy curve

The height of the barrier to internal rotation of the methyl group has been estimated at the MP2/aVQZ level using the QST2 method as implemented in Gaussian09, leading to values of 250.4 cm⁻¹ and 280.5 cm⁻¹, without and with ZPE correction, respectively. These values agree very well with $V_3 = 271.718$ cm⁻¹ extracted from the fit of GS lines. To go beyond this only two energy points comparison, the MP2/aVQZ potential energy curve (PEC) along the torsional angle has been calculated by mean of a relaxed scan procedure along O–C–C–H dihedral angle with 5° steps. Three PEC are compared in Fig. 5. The MP2/aVQZ PEC is plotted in blue dots. It is difficult to apply a ZPE correction to a PEC. However, once this correction is known at the transition state (30.1 cm⁻¹ from the QST2 calculation), it can be applied relatively to each energy point of the curve. The ZPE corrected MP2/aVQZ PEC is plotted in red diamonds. An experimental PEC can be calculated from V_3 and V_6 values extracted from the fit as follows:

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

where α is the torsional angle.

The PEC using V_3 from the fit of GS lines (with $V_6 = 0$ here) is plotted in green squares.

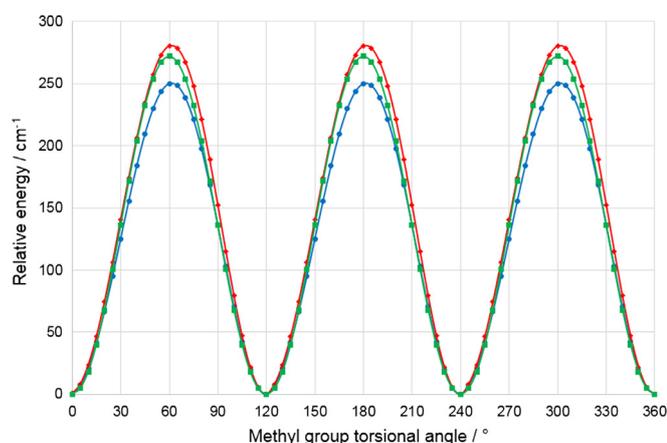


Fig. 5. Potential energy curves along the methyl group torsional angle of *trans*-Methylglyoxal: MP2/aVQZ in blue dots; ZPE corrected MP2/aVQZ in red diamonds; from Eq. (2) using V_3 from the fit of GS lines in green squares. See text for details. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3

Comparison between experimental and calculated rotational constants of *trans*-Methylglyoxal. Values are in MHz.

	Exp. (RAM) ^a	Δ_1^b	Δ_2^c	Δ_3^d
A	9104.10	-80.85	18.03	17.90
B	4441.58	-21.00	3.60	1.03
C	3041.07	-17.95	5.97	5.97

^a Constants from the fit of GS lines using RAM36.

^b Difference between experimental and equilibrium MP2/CBS PAM constants.

^c Difference between experimental and PAM hybrid constants.

^d Difference between experimental and RAM hybrid constants (see text for details).

As can be seen from Fig. 5, PECs ZPE corrected and from the GS lines fit are in very good agreement, the slight shift observed at the descending side of the calculated curves being most probably due to a too large grid step and being in any case within an expected error of several cm⁻¹. This tends to consolidate the quality of the GS lines fit and, in turn, to validate the procedure of applying a relative ZPE correction to the bare electronic energy curve.

3.3.3. GS rotational constants

They represent the most direct parameters to be compared between the two independent ways that are fits and calculations. However, rotational constants are calculated at equilibrium while adjusted experimentally to values in a given vibrational state, so vibrational contribution to calculated values shall be included by any mean to be reasonably compared to experimental values. In the present case, vibrational contribution has been included with the “hybrid” method (see Eq. (1) and [18]). In addition, when taking into account an internal rotor, experimental constants are expressed in the RAM system while calculated constants are expressed in the PAM system. However, calculated constants can be converted into the RAM system using Herschbach formalism [26]. A step by step comparison between experimental and calculated constants is shown in Table 3. Δ_i represent the difference between experimental constants from the RAM36 fit of GS lines and calculated constants: $i = 1$ MP2/CBS at equilibrium, $i = 2$ in the GS applying the “hybrid” correction and $i = 3$ GS “hybrid” in the RAM system. As expected, the vibrational correction has the most significant effect by decreasing the discrepancies by a factor of about 4. The PAM to RAM conversion is less significant but tends to decrease slightly the overestimated “hybrid” values. Finally, this excellent agreement (discrepancies less than 0.2 %) represent another inter-validation of the experimental and theoretical results.

4. Conclusion

The rotational spectrum of *trans*-Methylglyoxal in its vibrational ground state has been recorded and fitted to the experimental accuracy. In addition to the early cm-wave study [3], lines in the cm-wave, mm-wave and submm-wave regions have been included and the methyl group internal rotation has been taken into account in the model. Data and parameters are reliable, as shown by the good agreement between experiments and calculations, and can be used in atmospheric models or for a detection of Methylglyoxal in the interstellar medium. Fits of observed rotational lines in the two lowest excited states were unsuccessful, most probably due to a very strong mixing of the two internal motions, as suggested by the supporting quantum chemistry calculations. However, the dataset collected in the present study might be helpful in a future development of a model taking into account such a mixing.

Acknowledgments

The present work was funded by the French ANR “Labex CaPPA” through the PIA under contract ANR-11-LABX-0005-01, by the Regional Council *Hauts-de-France*, by the European Funds for Regional Economic Development (FEDER) and by the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche – France (CPER Climibio). S.B. acknowledges the Regional Council *Hauts-de-France* for the financial support of her Ph.D. thesis.

Appendix A. Supplementary material

The supplementary material contains: The list of fitted lines with (obs-calc) values for the vibrational ground state of *trans*-Methylglyoxal; the list of observed lines for the $\nu_{20} = 1$ and $\nu_{21} = 1$ vibrational excited states of *trans*-Methylglyoxal. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.12.007>.

References

- [1] T.-M. Fu, D.J. Jacob, F. Wittrock, J.P. Burrows, M. Vrekoussis, D.K. Henze, Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res.: Atmos.* 113 (D15) (2008) D15303, <https://doi.org/10.1029/2007JD009505>.
- [2] P.A. Akishin, L.V. Viikov, N.I. Mochalova, Electron-diffraction study of the structure of molecules with conjugated double bonds, *J. Struct. Chem.* 2 (5) (1961) 505–509, <https://doi.org/10.1007/BF00746506>.
- [3] C. Dyllick-Brenzinger, A. Bauder, Microwave spectrum, dipole moment and barrier to internal rotation of *trans*-methyl glyoxal, *Chem. Phys.* 30 (2) (1978) 147–153, [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(78\)85114-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(78)85114-3).
- [4] L.T.M. Profeta, R.L. Sams, T.J. Johnson, S.D. Williams, Quantitative infrared intensity studies of vapor-phase glyoxal, methylglyoxal, and 2,3-butanedione (diacetyl) with vibrational assignments, *J. Phys. Chem. A* 115 (35) (2011) 9886–9900, <https://doi.org/10.1021/jp204532x>.
- [5] O. Zakharenko, R.A. Motiyenko, J.-R.A. 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.* 144 (2) (2016) 024303, <https://doi.org/10.1063/1.4939636>.
- [6] O. Zakharenko, R.A. Motiyenko, J.R.A. Moreno, T.R. Huet, Conformational landscape and torsion-rotation-vibration effects in the two conformers of methyl vinyl ketone, a major oxidation product of isoprene, *J. Phys. Chem. A*, doi:<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b06360>.
- [7] T.J. Balle, W.H. Flygare, Fabryperot cavity pulsed fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source, *Rev. Scient. Instrum.* 52 (1) (1981) 33–45, <https://doi.org/10.1063/1.1136443>.
- [8] J. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer, *Rev. Scient. Instrum.* 67 (12) (1996) 4072–4084, <https://doi.org/10.1063/1.1147553>.
- [9] J.-U. Grabow, Fourier transform microwave spectroscopy measurement and instrumentation, in: M. Quack, F. Merkt (Eds.), *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, vol. 2, John Wiley & Sons, Ltd, 2011, pp. 723–799.
- [10] S. Kassi, D. Petitprez, G. Włodarczak, Microwave fourier transform spectroscopy of *t*-butylchloride and *t*-butylbromide isotopic species, *J. Mol. Struct.* 517–518 (2000) 375–386, [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00296-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00296-3).
- [11] M. Tudorie, L.H. Coudert, T.R. Huet, D. Jegouso, G. Sedes, Magnetic hyperfine coupling of a methyl group undergoing internal rotation: a case study of methyl formate, *J. Chem. Phys.* 134 (7) (2011) 074314, <https://doi.org/10.1063/1.3554419>.
- [12] S. Kassi, D. Petitprez, G. Włodarczak, Microwave spectrum of isotopic species of urea (NH₂)₂CO, *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2) (2004) 293–297, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2004.05.002>.
- [13] O. Zakharenko, R.A. Motiyenko, L. Margulès, T.R. Huet, Terahertz spectroscopy of deuterated formaldehyde using a frequency multiplication chain, *J. Mol. Spectrosc.* 317 (2015) 41–46.
- [14] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [15] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, Electron affinities of the first row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions, *J. Chem. Phys.* 96 (9) (1992) 6796–6806, <https://doi.org/10.1063/1.462569>.
- [16] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. vi. Second row a2 and first row/second row ab diatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 101 (10) (1994) 8877–8893, <https://doi.org/10.1063/1.468080>.
- [17] V. Barone, Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach, *J. Chem. Phys.* 122 (1) (2005) 014108, <https://doi.org/10.1063/1.1824881>.
- [18] M. Biczysko, P. Panek, G. Scalmani, J. Bloino, V. Barone, Harmonic and anharmonic vibrational frequency calculations with the double-hybrid b2plyp method: analytic second derivatives and benchmark studies, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (7) (2010) 2115–2125, <https://doi.org/10.1021/ct100212p>.
- [19] S. Grimme, M. Steinmetz, Effects of London dispersion correction in density functional theory on the structures of organic molecules in the gas phase, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 16031–16042, <https://doi.org/10.1039/C3CP52293H>.
- [20] M. Goubet, P. Souldard, O. Pirali, P. Asselin, F. Real, S. Gruet, T.R. Huet, P. Roy, R. Georges, Standard free energy of the equilibrium between the *trans*-monomer and the cyclic-dimer of acetic acid in the gas phase from infrared spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 7477–7488, <https://doi.org/10.1039/C4CP05684A>.
- [21] O. Pirali, M. Goubet, V. Boudon, L. D’Accolti, C. Fusco, C. Annese, Characterization of isolated 1-aza-adamantan-4-one (C₉H₁₃NO) from microwave, millimeter-wave and infrared spectroscopy supported by electronic structure calculations, *J. Molec. Spectrosc.* 338 (2017) 6–14, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.04.020>.
- [22] H.M. Pickett, The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions, *J. Mol. Spectrosc.* 148 (2) (1991) 371–377, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90393-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-0).
- [23] H. Hartwig, H. Dreizler, The microwave spectrum of *trans*-2,3-dimethyloxirane in torsional excited states, *Z. Naturforsch* 51a (8) (1996) 923–932, <https://doi.org/10.1515/zna-1996-0807>.
- [24] V.V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczokowski, H. Mader, J.T. Hougen, A new torsion-rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier: application to the microwave spectrum of toluene, *J. Molec. Spectrosc.* 259 (1) (2010) 26–38, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2009.10.005>.
- [25] V. Ilyushin, R. Rizzato, L. Evangelisti, G. Feng, A. Maris, S. Melandri, W. Caminati, Almost free methyl top internal rotation: rotational spectrum of 2-butynoic acid, *J. Molec. Spectrosc.* 267 (1) (2011) 186–190, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.03.028>.
- [26] D.R. Herschbach, Calculation of energy levels for internal torsion and overall rotation. iii, *J. Chem. Phys.* 31 (1) (1959) 91–108, <https://doi.org/10.1063/1.1730343>.

Caractérisation de précurseurs d'aérosols et leurs hydrates par spectroscopie microonde, infrarouge et calculs de chimie quantique

Résumé

La formation des aérosols dans l'atmosphère suit des processus complexes. La spectroscopie de rotation couplée à des calculs de chimie quantique permet de caractériser et de modéliser en laboratoire les propriétés physico-chimiques des précurseurs gazeux, à l'échelle moléculaire. L'objectif de ce travail est de comprendre le processus d'hydratation et de dimérisation.

Dans ce contexte, nous avons d'abord étudié la molécule de méthyleglyoxal qui est un précurseur d'aérosols organiques secondaires. Les spectres de rotation centimétrique et millimétrique ont été enregistrés et analysés. Nous avons mis en évidence et modélisé à la précision expérimentale le mouvement de grande amplitude associé à la rotation interne du groupe méthyle, dans l'état fondamental. Ensuite nous avons enregistré le spectre de rotation de cette même molécule en présence d'eau avec un spectromètre à impulsions micro-ondes couplé à un jet supersonique. Deux monohydrates du méthyleglyoxal ont été observés. Avec le support de calculs de structure (effectués *ab initio* et avec la méthode de la fonctionnelle de densité) nous avons déterminé la position des sites de microsolvatation (sur la fonction cétone) et l'énergie d'hydratation. Nous avons également observé et caractérisé des produits de dégradation (diol et tétrol).

La dernière partie de la thèse a été consacrée à l'étude du dimère cyclique de l'acide formique. Cette molécule, abondante dans l'atmosphère, a été étudiée par spectroscopie infrarouge. Nous avons enregistré six bandes rovibrationnelles à haute résolution sur le dispositif Jet-AILES au synchrotron SOLEIL. La brillance du rayonnement a permis d'observer en particulier la bande fondamentale ν_{24} dans l'infrarouge lointain. Le spectre a révélé la présence d'un mouvement de grande amplitude associé à l'échange de protons, ce qui rend l'analyse des spectres très complexe. Des résultats préliminaires et encourageants ont été obtenus.

Mots clés : spectroscopie, précurseurs d'aérosols secondaire, rotation interne, calculs de chimie quantique, microsolvatation, produits de dégradation

Abstract

The formation of aerosols in the atmosphere follows complex processes. Rotation spectroscopy coupled with quantum chemistry calculations allows laboratory characterization and modeling of the physicochemical properties of gaseous precursors on a molecular scale. The aim of this work is to understand the process of hydration and dimerization. In this context, we first studied the methylglyoxal molecule, which is a precursor of secondary organic aerosols. The centimeter and millimeter rotation spectra were recorded and analyzed. We modeled to the experimental accuracy the large amplitude motion associated to the internal rotation of the methyl group at the ground state. Then, we recorded the spectrum of rotation of the same molecule in the presence of water with a microwave pulse spectrometer coupled to a supersonic jet. Two monohydrates were observed. With the support of structural calculations (performed with *ab initio* and the functional density method), we determined the position of the microsolvation sites (on the ketone function) and the energy of hydration. We observed and characterized the degradation products (diol and tetrol) as well.

The last part of the thesis was devoted to the study of the cyclic dimer of the formic acid. This molecule, abundant in the atmosphere, was studied by the infrared spectroscopy. We recorded six rovibrational bands with high-resolution by the Jet-AILES equipment at the SOLEIL synchrotron. The brightness of the radiation made it possible to observe, in particular, the fundamental band ν_{24} in the far infrared. The spectrum revealed the presence of a large amplitude motion associated with the exchange of proton, which makes spectrum analysis very complex. Preliminary and encouraging results were obtained.

Keywords: spectroscopy, secondary aerosol precursors, internal rotation, quantum chemistry calculations, microsolvation, degradation products
