



## UNIVERSITÉ DE LILLE

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

Unité de recherche **Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) UMR 8523**

Thèse présentée par **Jordan CLAUS**

Soutenue le **1<sup>er</sup> décembre 2023**

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

Discipline **Physique**

Spécialité **Milieux dilués et optique fondamentale**

# Caractérisation, microsolvatation et réactivité de précurseurs d'aérosols par spectroscopie microonde, infrarouge et calculs quantiques

**Thèse dirigée par** Laurent MARGULÈS directeur  
Manuel GOUBET co-directeur

### Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Isabelle KLEINER	Directrice de recherche au CNRS, Université Paris-Est	
	Samir KASSI	Ingénieur de recherche HDR au CNRS, Université Grenoble-Alpes	
<i>Examineurs</i>	Denis PETITPREZ	Professeur à l'Université de Lille	président du jury
	Marie-Aline MARTIN-DRUMEL	Chargée de recherche à l'Université Paris-Saclay	
<i>Directeurs de thèse</i>	Laurent MARGULÈS	Professeur à l'Université de Lille	
	Manuel GOUBET	Maître de conférence HDR à l'Université de Lille	





## UNIVERSITÉ DE LILLE

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

Unité de recherche **Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) UMR 8523**

Thèse présentée par **Jordan CLAUS**

Soutenue le **1<sup>er</sup> décembre 2023**

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

Discipline **Physique**

Spécialité **Milieus dilués et optique fondamentale**

# Caractérisation, microsolvatation et réactivité de précurseurs d'aérosols par spectroscopie microonde, infrarouge et calculs quantiques

**Thèse dirigée par** Laurent MARGULÈS directeur  
Manuel GOUBET co-directeur

### Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Isabelle KLEINER	Directrice de recherche au CNRS, Université Paris-Est	
	Samir KASSI	Ingénieur de recherche HDR au CNRS, Université Grenoble-Alpes	
<i>Examineurs</i>	Denis PETITPREZ	Professeur à l'Université de Lille	président du jury
	Marie-Aline MARTIN-DRUMEL	Chargée de recherche à l'Université Paris-Saclay	
<i>Directeurs de thèse</i>	Laurent MARGULÈS	Professeur à l'Université de Lille	
	Manuel GOUBET	Maître de conférence HDR à l'Université de Lille	







## UNIVERSITÉ DE LILLE

Doctoral School **Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (EDSMRE)**  
University Department **Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) UMR 8523**

Thesis defended by **Jordan CLAUS**

Defended on **1<sup>st</sup> December, 2023**

In order to become Doctor from Université de Lille

Academic Field **Physics**

Speciality **Diluted media and fundamental optics**

# Characterization, microsolvation and reactivity of aerosols precursors by microwave and infrared spectroscopy and quantum calculations

**Thesis supervised by** Laurent MARGULÈS Supervisor  
Manuel GOUBET Co-Supervisor

### Committee members

<i>Referees</i>	Isabelle KLEINER	Senior Researcher at CNRS, Université Paris-Est	
	Samir KASSI	HDR Researcher Engineer at CNRS, Université Grenoble-Alpes	
<i>Examiners</i>	Denis PETITPREZ	Professor at Université de Lille	Committee President
	Marie-Aline MARTIN-DRUMEL	Junior Researcher at Université Paris-Saclay	
<i>Supervisors</i>	Laurent MARGULÈS	Professor at Université de Lille	
	Manuel GOUBET	HDR Associate Professor at Université de Lille	



**Mots clés :** spectroscopie rotationnelle, calculs de chimie quantique, microsolvatation, précurseurs d'aérosols organiques secondaires, molécules radicalaires

**Keywords:** rotational spectroscopy, quantum chemistry calculations, microsolvation, secondary organic aerosol precursors, radical molecules



Cette thèse a été préparée au

**Physique des Lasers, Atomes et Molécules  
(PhLAM) UMR 8523**

Bâtiment P5 Campus Cité Scientifique  
2 Avenue Jean Perrin  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex  
France

☎ (33)(0)3 20 33 60 37

✉ [phlam-contact@univ-lille.fr](mailto:phlam-contact@univ-lille.fr)

Site <https://phlam.univ-lille.fr/>





Je n'ai pas échoué, j'ai trouvé dix  
mille moyens qui ne fonctionnent pas.

---

Albert Einstein

C'est pas facile la spectro !

---

Manuel Goubet





# Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes et je les remercie par avance. Je m'excuse car je ne pourrais pas être exhaustif, mais je pense à vous.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury : Isabelle KLEINER et Samir KASSI pour avoir examiné et rapporté ce manuscrit ainsi que Marie-Aline MARTIN-DRUMEL et Denis PETITPREZ pour avoir accepté d'être membre de jury et pour avoir évalué mes travaux. Je remercie Denis PETITPREZ pour avoir présidé ce jury.

Je voudrais remercier le Labex CaPPA et l'Université de Lille pour avoir financé mes travaux de thèse. Je remercie le laboratoire PhLAM pour m'avoir accueilli durant ces trois années.

Je tiens également à remercier Samir KASSI et Olivier PIRALI ainsi que le GDR EMIE pour m'avoir accordé l'opportunité de participer à la première édition du Tour de France de la Spectroscopie. Une expérience incroyable qui m'a permis de découvrir d'autres laboratoires, mais aussi de rencontrer les autres participants : Solène, Julien, Marylise, Quentin et Sathapana. Merci à vous 5 pour ces très bons moments.

Merci beaucoup à Laurent Margulès et Manuel "Manu" Goubet, mes directeurs de thèse, pour cette opportunité. Je vous remercie tous les deux pour le temps que vous m'avez consacré ainsi que le savoir que vous m'avez partagé. Sans vous, je n'aurais pas eu le niveau que j'ai pu atteindre aujourd'hui. Un énorme merci pour ça ! Les petits surnoms qu'on me donnait, vont me manquer : le "planeur", le "râleur", "Cortex", ... (dédicace à "Minus" alias Colwyn). Je n'ai pas toujours été facile, et je vous suis reconnaissant de m'avoir supporté !

Je te remercie encore une fois, Manu, pour ta sympathie et ton rôle de "Maman" durant ces trois années de thèse.

Laurent, merci énormément pour tes conseils, ta patience et ton encadrement, qui m'ont permis d'y arriver.

Pascal, merci pour l'accueil dans l'équipe, pour les bons moments et pour toutes les

histoires. Merci de m'avoir fait confiance pour les enseignements. À toute ! Roman, je te remercie pour ton temps, pour m'avoir aidé quand je venais à ton bureau pour des questions de programmation, de logiciels ou de calculs de chimie quantique entre autres.

Celina, ma "co-encadrante" qui m'a beaucoup appris et fait progresser pendant ma première année de thèse. Merci infiniment pour tout ce que tu as fait et le temps que tu y as consacré, ainsi que tes précieux conseils. Je me souviendrais de tous les moments dont on a échangé sur les calculs, le poster, le draft du papier, mais aussi les nombreuses répétitions pour ma première conférence et j'en passe. Tu as grandement contribué à la réussite de ces travaux, et ce, jusqu'à la fin. Tu es une formidable chercheuse et je te souhaite le meilleur pour la suite de ton aventure professionnelle et personnelle. Merci énormément pour les conseils de fin de thèse.

Elias, le Schtroumpf grincheux. Parfois, tu arrivais à me battre quand il s'agissait de râler. Merci pour tous ces moments durant ma thèse, pour tes conseils, pour les conversations que l'on a pu avoir. C'était bien sympa de t'avoir eu en tant que collègue pour les enseignements. Tu es maintenant MCF, un grand pas, félicitations ! Tu es un incroyable chercheur, je te souhaite que le meilleur pour la suite, et surtout pour ce que tu sais. Encore merci pour ces années passées au PhLAM. Merci énormément pour les conseils de fin de thèse.

Noureddin, on s'est connu lors de mon stage de Master 2. Tu as été d'une grande aide pendant celui-ci, mais aussi durant ma thèse. Merci pour ça. Merci pour les échanges aussi bien personnels que "professionnels" que l'on a pu avoir, à moitié en anglais, à moitié en français. Merci pour les bons moments, surtout de rigolade. "Me llamo macarena, on s'en fout", comme qui dirait.

Valérie, un grand merci pour tout le temps que tu as consacré à me parler de calculs et de chimie quantique. Tu as été d'une très grande aide du début jusqu'à la fin. Aussi, merci à toi et à Florent, pour votre disponibilité lorsqu'il y avait un souci sur Sakura. Vous faites un travail monstrueux. Merci à tous les deux pour vos conseils, vous savez. Florent, tu as été mon rapporteur de stage de Master 2, tu as dû voir "un peu" d'évolution.

Alexandre Deguine, une grande découverte ! Merci pour tous les moments que l'on a pu avoir, ça a été un plaisir de t'avoir rencontré et de t'avoir eu comme collègue dans l'équipe. Tu n'étais peut-être pas un spectroscopiste de base, mais tu as su t'adapter et je pense que tu as beaucoup contribué de différentes manières à l'équipe, merci. Encore félicitations pour ton poste de MCF à Dunkerque, tu le mérites !

Simon, incroyable découverte. Ces mois que tu as passés dans l'équipe ont été gé-

niaux. Merci pour ces bons moments, tant sur le plan intellectuel, mais aussi sur le plan moral. Tu as beaucoup apporté pendant ton séjour au PhLAM, notamment dans l'équipe. Un grand merci d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance. Je te souhaite que le meilleur pour ton doctorat à Louvain-la-Neuve.

Minus, ce fut un plaisir de t'avoir "encadré", d'avoir travaillé ainsi que d'avoir passé du temps avec toi. Les discussions de couloir (ou non) vont (presque) me manquer. Vole de tes propres ailes petit oiseau, je suis sûr que tu feras un très bon spectroscopiste ! Aussi, prends soin de Maman en mon absence ainsi que du labo.

Cécilia, merci pour ce "petit bout" de route. Il ne manque plus que toi, mais je suis convaincu que tout ira pour le mieux. Je sais que le trajet peut sembler long, bon courage pour la fin et je te souhaite de beaucoup de réussites pour l'avenir.

Alex, aka Alexandre M., tout comme Martin, c'est une amitié de longue date qui a commencé au tout début de nos études. Après cette fameuse interlude, tu as décidé de nous rejoindre, Martin et moi, en doctorat. Cela a commencé par cohabitation dans le bureau 122, qui a fini par un squattage du bureau de Martin, lâcheur ! Merci pour toutes ces années, merci pour tous ces moments de joie, de fou-rires, de débats (plus ou moins profonds), de remise en question (personnelle et scientifique) et j'en passe... Tes histoires, plus ou moins alambiquées, vont me manquer ! Tout comme Martin, merci pour les derniers conseils. Ce que tu as fait jusqu'à maintenant est incroyable et ce que tu feras par la suite le sera. Je te souhaite le meilleur pour cette dernière année.

Martin, on a fait nos études ensemble, on a fait la thèse ensemble, et finalement, on soutient la thèse la même semaine. Félicitations pour ton doctorat ainsi que la soutenance, c'était un incroyable travail ! Ça a été un plaisir d'avoir passé tout ce temps avec toi, merci. Merci pour tous ces moments, pour les débats, pour les moments de joie, de partage... et tout le reste ! Merci pour les derniers conseils. Au fait, désolé, j'ai un peu replongé dans mes travers, j'ai recommencé (un peu) à râler, ici, en Italie. C'est presque devenu un running gag mais, quand est-ce qu'on va à la salle ? Demain ? Un autre jour... ?

Loïc, un grand merci pour ton temps et ta générosité. Ça a été un plaisir d'avoir été ton compagnon de bureau. Merci pour tes remarques, surtout à la fin. Merci pour les débats en tout genre, les discussions scientifiques et tout le reste... Merci pour les fou-rires et la bonne humeur avec Quentin. Je vous souhaite que de la réussite pour votre doctorat.

Je voudrais également remercier tous les doctorants que j'ai pu rencontrer pendant cette (petite) partie de vie : Alexandre Lebel, Julien (pour avoir tenté de convertir le bureau à la biologie), Corentin, Maxime, Christelle, Vikas, Rabih, Shivang... Désolé

encore une fois, mais je ne peux citer tout le monde, notamment par souci de place. Je pense bien sûr à TOUS mes collègues que j'ai pu croiser sur mon chemin étudiant et professionnel. Je ne pourrais tous vous citer, mais je pense quand même à vous.

Merci à tous ceux qui travaillent "dans l'ombre" pour nous accompagner au mieux dans nos travaux : l'administration, les électroniciens, le mécanicien (Gauthier, un grand merci pour ton temps, ton expertise, ton travail mais aussi pour les discussions très intéressantes), les ingénieurs, les techniciennes de surface (merci Sylvie et Isabelle) et j'en passe. Sans vous, le laboratoire fonctionnerait beaucoup moins bien et nos travaux de recherche seraient impossibles.

Je tiens à remercier les enseignants que j'ai pu avoir durant mon parcours, depuis ma tendre enfance. C'est aussi grâce à vous que je suis arrivé où j'en suis aujourd'hui. Une pensée à Céline et aussi Monsieur Abdessamad El Gharbi : merci de m'avoir persuadé de continuer dans le domaine de la physique au travers de vos cours, de votre passion et de m'avoir partagé votre amour pour la physique.

Un grand merci à mes amis et à ma famille pour leur soutien et leur patience surtout durant TOUTES mes années d'études. Maman, Papa, ce travail est aussi votre réussite. Merci pour tout !

Une pensée particulière à ma Tam qui a toujours été à mes côtés et qui a dû supporter mes râleries quotidiennes et qui devra les supporter pendant très longtemps encore. Je ne te remercierai jamais assez pour ton soutien ainsi que le temps que tu as consacré pour moi depuis que l'on s'est rencontré, il y a 4 ans maintenant. Merci pour tout ce que tu as fait, ce travail, c'est aussi le tien. Je t'aime.

Énorme merci pour ces années qui resteront gravées dans ma mémoire : la pause-café, les discussions et débats sans fin ainsi que les vendredis soir passés autour d'une bière et de plusieurs tranches de saucisson... ou plutôt d'une tranche de saucisson et de plusieurs bières... Grazie mille !

Pour tous ceux qui me connaissent assez bien, savent que j'aime bien parler, que ce soit dans les couloirs, ou dans les bureaux (pas nécessairement le mien). Je n'ai pas failli à ma tâche, comme vous pouvez le voir par la taille de cette section, ou juste l'épaisseur de ce manuscrit. Désormais, trêve de bavardage.

Maman, Papa, Tamara, je vous dédie ce mémoire.





# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>xiii</b>
<b>Sommaire</b>	<b>xix</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Approche théorique</b>	<b>7</b>
1.1 Description globale d'un système quantique . . . . .	7
1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	9
1.3 Les conditions d'Eckart . . . . .	11
1.4 Approximation du rotateur rigide . . . . .	13
1.5 Oscillateur harmonique . . . . .	22
1.6 Une meilleure approximation : le rotateur semi-rigide . . . . .	28
1.7 Règles de sélection . . . . .	30
<b>2 Matériels et méthodes</b>	<b>33</b>
2.1 Calculs de chimie quantique . . . . .	33
2.1.1 La méthode Hartree-Fock . . . . .	36
2.1.2 Le principe variationnel et la méthode SCF . . . . .	39
2.1.3 La méthode Møller-Plesset . . . . .	40
2.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	43
2.1.5 Les fonctions de base . . . . .	51
2.2 Lien entre théorie et expérience . . . . .	57
2.2.1 Méthodologie . . . . .	58
2.3 La technique de spectroscopie par impulsions micro-ondes . . . . .	60
2.3.1 Le jet supersonique . . . . .	61
2.3.2 L'interaction lumière-matière . . . . .	70
2.3.3 La cavité Perot-Fabry . . . . .	72
2.3.4 L'effet Doppler . . . . .	75
2.3.5 La dérive de fréquence . . . . .	76
2.3.6 Le système d'injection . . . . .	77

2.4	Les dispositifs expérimentaux . . . . .	79
2.4.1	Spectromètres à impulsions micro-ondes couplés à une cavité Perot-Fabry . . . . .	80
2.4.2	Spectromètre à impulsion micro-onde à dérive de fréquence . . . . .	85
2.4.3	Comparaison . . . . .	87
2.4.4	Spectromètre millimétrique . . . . .	88
2.4.5	Description du dispositif . . . . .	89
2.5	Conclusion . . . . .	91
<b>3</b>	<b>Analyse des hydrates du naphaldéhyde</b>	<b>93</b>
3.1	Contexte de l'étude . . . . .	93
3.2	Intérêt de l'étude . . . . .	94
3.3	Méthodes . . . . .	96
3.4	Calculs de chimie quantique . . . . .	98
3.5	Résultats et discussion . . . . .	98
3.5.1	L'énergie d'hydratation . . . . .	102
3.5.2	Planarité . . . . .	105
3.6	Conclusion et perspectives . . . . .	121
<b>4</b>	<b>Développement instrumental d'un injecteur pulsé à décharge</b>	<b>123</b>
4.1	Contexte et intérêt . . . . .	123
4.2	Les espèces à couche ouverte . . . . .	125
4.3	Matériels et méthodes . . . . .	128
4.3.1	Le système d'injection . . . . .	129
4.3.2	Génération de la haute tension . . . . .	131
4.3.3	Synchronisation temporelle . . . . .	131
4.3.4	Formation du plasma . . . . .	133
4.3.5	Protocole expérimental . . . . .	134
4.4	Résultats et discussions . . . . .	135
4.4.1	Détection de produits de décharge . . . . .	136
4.5	Conclusion et perspectives . . . . .	145
<b>5</b>	<b>Projets complémentaires</b>	<b>149</b>
5.1	Étude d'acides dicarboxyliques et de leurs hydrates . . . . .	149
5.1.1	Intérêt de l'étude . . . . .	149
5.1.2	Méthodes . . . . .	151
5.1.3	Résultats et discussion . . . . .	151
5.1.4	Conclusion et perspectives . . . . .	152
5.2	Étude des nitro-méthoxyphénols, nitro-diméthoxyphénols et leurs hydrates	153
5.2.1	Intérêt de l'étude . . . . .	153
5.2.2	Matériels et méthodes . . . . .	154



---

5.2.3 Résultats et discussion . . . . .	155
5.2.4 Conclusion et perspectives . . . . .	160
5.3 Étude rovibrationnelle du furfural . . . . .	161
5.3.1 Intérêt de l'étude . . . . .	161
5.3.2 Matériels et méthodes . . . . .	163
5.3.3 Conclusion et perspectives . . . . .	165
5.4 Étude du chloromalonaldéhyde . . . . .	165
5.4.1 Intérêt de l'étude . . . . .	166
5.4.2 Résultats préliminaires . . . . .	167
5.4.3 Conclusion et perspectives . . . . .	168
5.5 Étude du phthalide . . . . .	169
5.5.1 Intérêt de l'étude . . . . .	169
5.5.2 Matériels et méthodes . . . . .	170
5.5.3 Résultats et discussion . . . . .	171
5.5.4 Conclusion et perspectives . . . . .	171
5.6 Conclusion et perspectives . . . . .	171
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>195</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>199</b>
<b>A Données d'optimisation sur le signal du but-1-en-3-yne</b>	<b>219</b>
<b>B Données d'optimisation sur le signal du radical C<sub>4</sub>H</b>	<b>229</b>
<b>Table des matières</b>	<b>235</b>



# Introduction générale

L'atmosphère joue un rôle vital dans le maintien de la vie sur Terre, en absorbant le rayonnement ultraviolet nocif du soleil, notamment grâce à l'ozone présent dans la stratosphère. De plus, elle régule la température nécessaire à la vie en agissant comme une isolation thermique et en réfléchissant la chaleur générée par la surface sous forme de rayonnement infrarouge. L'atmosphère terrestre se compose de différentes couches de gaz qui enveloppent notre planète. Ces gaz peuvent être des composants majeurs, comme le diazote et le dioxygène, ou des gaz à l'état de traces, tels que la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. La troposphère, située dans la partie inférieure de l'atmosphère, est le lieu où se produisent la plupart des phénomènes liés à la vie. En plus du dioxyde de carbone et de l'eau, cette couche contient également des composés organiques et inorganiques à des concentrations minimales, qui peuvent influencer de manière significative divers processus atmosphériques.

Les composés organiques volatils (COV) sont des espèces émises dans l'atmosphère via des sources à la fois biogéniques et anthropogéniques [1]. Les COV sont définis comme des composés principalement carbonés ayant une pression de vapeur supérieure à 0,01 kPa à 293,15 K. [2] Ces composés exercent une influence significative sur les caractéristiques chimiques et physiques de l'atmosphère, ainsi que sur la santé humaine. Certains COV sont connus comme étant précurseurs de ce que l'on appelle les aérosols organiques secondaires (AOS ou SOAs : *Secondary Organic Aerosols* en anglais). Ils sont un assemblage complexe constitué de structures moléculaires agrégées jouant un rôle crucial dans les caractéristiques de l'atmosphère.

Les aérosols se composent d'un mélange de particules solides et liquides en suspension dans l'air, présentant une variété de tailles et de formes. Ils sont constitués de matières organiques et peuvent également contenir des oxydes inorganiques. Les aérosols sont classés en deux catégories principales : les aérosols primaires, qui sont

émis directement dans l'atmosphère, et les AOS, qui se forment à partir de composés organiques gazeux.

Les aérosols ont suscité un intérêt croissant au cours des deux dernières décennies en raison de leur impact sur le climat et la santé humaine. Ils ont la capacité d'absorber à la fois le rayonnement thermique et solaire, influant sur le forçage radiatif de l'atmosphère [4], mais ils jouent également le rôle de noyaux de nucléation pour la formation des nuages. De plus, ils ont été associés à plusieurs maladies et à une augmentation de la mortalité prématurée [5]. Les mécanismes sous-jacents à la formation des AOS ne sont pas encore complètement compris et certains d'entre eux demeurent non élucidés. Parmi ces mécanismes, on peut citer l'implication des COV, l'ozonolyse [3, 6], les réactions avec les radicaux OH, ainsi que les oxydes d'azote (NOx) [6] et la photolyse [7]. Plusieurs facteurs, tels que l'humidité et la nature des précurseurs, influencent la production des AOS. D'une part, l'humidité relative peut modifier la composition chimique des AOS et favoriser la formation d'aérosols. D'autre part, l'influence du précurseur se manifeste principalement dans la quantité d'AOS générés. La recherche sur les aérosols et leurs propriétés reste un domaine d'étude actif, et différentes techniques sont utilisées pour caractériser et quantifier ces particules.

Parmi les COV, une attention particulière est accordée aux composés aromatiques polycycliques (CAP ou PACs, Polycyclic Aromatic Compounds en anglais), qui sont considérés comme une catégorie importante de polluants atmosphériques [8]. Il est également important de noter que ces composés sont reconnus comme étant cancérigènes [9, 10]. Au sein de cette classe de polluants, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP ou PAHs, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons en anglais) ont récemment suscité une attention particulière en raison de leurs émissions estimées être comprises entre  $331 \text{ Gg an}^{-1}$  et  $818 \text{ Gg an}^{-1}$  [11]. Il est essentiel de souligner que les dérivés oxygénés des HAP (oxy-HAP ou oxy-PAHs) sont également présents dans l'atmosphère, tout comme leurs homologues non oxygénés [12, 13]. Par conséquent, il ne faut pas sous-estimer la présence de ces deux types de composés. Ces composés sont émis lors de processus de combustion incomplète, tels que le chauffage résidentiel et les émissions des gaz d'échappement des véhicules [14, 15]. De plus, les oxy-HAP peuvent également se former par des réactions secondaires dans l'atmosphère à partir des HAP [12, 13].

La contribution des COV à la formation des AOS n'est pas la seule préoccupation. Du fait de sa forte présence dans l'atmosphère sous diverses formes, l'eau est l'un

des solvants majeurs. L'exploration de l'hydratation des précurseurs (par exemple, les oxy-HAP) s'avère une étape cruciale pour appréhender la formation des AOS et les mécanismes qui y sont associés, comme leur production et leur vieillissement : lorsque le précurseur est un composé aromatique oxygéné, il augmente le rendement de la production d'aérosols par rapport à d'autres espèces aromatiques tels que les composés aromatiques réduits ou hétérocycliques [16]. Cette augmentation est très probablement due aux pressions de vapeur plus faibles des oxy-HAP, qui sont environ 10 fois inférieures à celles des espèces mères correspondantes de HAP [13, 17]. Ces molécules, ainsi que leurs produits oxygénés, ont la capacité de former des complexes à liaison hydrogène avec d'autres molécules présentes dans l'atmosphère, notamment l'eau. Ce phénomène peut avoir pour effet de modifier les propriétés hygroscopiques des diverses particules présentes dans l'atmosphère. Leur capacité à former des complexes hydratés en fait des candidats à la formation de noyaux de condensation, contribuant ainsi à la formation de nuages additionnels susceptibles d'induire un effet de refroidissement sur la Terre. Le processus de microsolvatation, qui permet aux molécules d'eau de s'associer aux molécules d'intérêt, est hautement probable du fait de la présence abondante de vapeur d'eau dans l'atmosphère et de la capacité de la molécule d'eau à former des liaisons hydrogènes de manière très efficace. Ces liaisons hydrogènes, distinctes des interactions de Van der Waals [18], jouent un rôle essentiel dans la stabilisation de nombreux systèmes moléculaires dans l'atmosphère et peuvent induire la formation de nouvelles particules.

Une autre catégorie d'espèces suscite l'intérêt de la communauté dernièrement, outre leur importance en astrochimie : les espèces radicalaires. Ces radicaux offrent de nouvelles voies de formation d'espèces chimiques [19, 21], notamment au sein de flammes d'hydrocarbures où leur présence serait importante, favorisant la production de HAP et d'espèces plus larges [20]. Un autre intérêt provient de la proposition faite par R. Criegee selon laquelle les complexes radicalaires seraient des intermédiaires réactionnels jouant un rôle prépondérant dans la nature des produits issus de l'ozonolyse d'alcènes [22].

Les effets directs et indirects des divers COV sur la qualité de l'air et la santé humaine, tels que mentionnés précédemment, font de ce domaine un sujet d'étude très intéressant pour obtenir une compréhension approfondie du comportement de ces molécules dans l'atmosphère. Une connaissance approfondie de la structure et de la dynamique interne de ces molécules est essentielle pour comprendre leurs propriétés physico-chimiques. Les

informations sur la structure moléculaire permettent de prédire les voies réactionnelles possibles et la formation de complexes et d'agrégats, car il existe une forte corrélation entre la structure moléculaire et les forces inter- et intra-moléculaires qui opèrent à l'échelle moléculaire. Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les COV et leurs réactions en phase gazeuse. Parmi celles-ci, les techniques spectroscopiques se sont révélées particulièrement efficaces dans de nombreux domaines d'application.

La spectroscopie exploite l'interaction de la matière avec la lumière à différentes longueurs d'onde pour sonder et déterminer les propriétés électroniques et structurales des systèmes moléculaires. Parmi les diverses techniques spectroscopiques, la spectroscopie rotationnelle se distingue comme une méthode puissante qui offre une précision exceptionnelle dans la détermination de la structure moléculaire. La spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier a vu le jour à la fin des années 1970 et a été associée à un jet supersonique en 1981 par Balle et Flygare [23]. Cette technique est aujourd'hui largement répandue en raison de sa sensibilité élevée et de sa résolution exceptionnelle. De plus, elle offre la possibilité d'analyser des systèmes en phase gazeuse, ce qui signifie qu'elle permet d'examiner des molécules de manière isolée ainsi que leurs complexes hydratés, notamment avec l'apport du jet supersonique. Elle se révèle être un outil puissant pour caractériser les propriétés et les interactions moléculaires en phase gazeuse. Elle est ainsi idéale pour l'étude des systèmes moléculaires, tels que les COV, ainsi que pour l'exploration de leurs interactions intra- et inter-moléculaires, en particulier les liaisons hydrogènes.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse et décrits ici sont principalement divisés en trois parties distinctes. La première partie est dédiée à la présentation des bases théoriques, des dispositifs expérimentaux ainsi que des méthodes de calculs de chimie quantique. La deuxième partie se concentrera sur les études spectroscopiques réalisées durant ma thèse. La dernière partie abordera le développement instrumental d'un injecteur pulsé à décharge pour la production et détection de radicaux. Le manuscrit comporte cinq chapitres :

Dans le chapitre 1, je présenterai les fondements théoriques de la spectroscopie rotationnelle, y compris toutes les hypothèses et approximations nécessaires pour dériver l'Hamiltonien utilisé.

Le chapitre 2 a pour but de présenter les matériels et méthodes utilisées durant ma thèse. Ceci comprend la description des dispositifs expérimentaux présents au PhLAM

ainsi que celle des calculs de chimie quantique.

Dans le chapitre 3, je présenterai l'étude de la microsolvatation du naphthaldéhyde, un oxy-PAH, molécule d'intérêt atmosphérique. Le but de cette étude est de déterminer les structures possibles ainsi que les paramètres moléculaires. Des discussions concernant le caractère hydrophile de la molécule ainsi que sur la planarité des structures seront faites.

Le chapitre 4 est dédié à l'avancement de développement instrumental d'un injecteur pulsé à décharge pour l'étude en laboratoire d'espèces à couche ouverte dans le domaine micro-onde.

Le chapitre 5 est consacré à l'ensemble des projets auxquels j'ai pu participer durant ma thèse.





## Approche théorique

Le principe de la spectroscopie consiste à sonder la matière grâce à la lumière, elle est donc basée sur l'interaction lumière-matière. La matière peut se présenter sous plusieurs formes, mes études ne concernant que la phase gazeuse, je m'intéresserai uniquement à celle-ci dans ce manuscrit. Quant à la lumière utilisée, elle dépendra des informations physico-chimiques (informations que l'on aura sous forme de spectres) que l'on veut récolter : les ultraviolets (UV) et le visible permettront de sonder la structure électronique, l'infrarouge plutôt la vibration et pour finir les micro-ondes pour la rotation.

La spectroscopie de rotation, utilisée pendant mes travaux de thèse, permet de décrire la rotation d'un système quantique. Dans ce chapitre, je détaillerai les éléments théoriques en commençant par la description de l'Hamiltonien de rotation-vibration pour finir avec les règles de sélection qui nous serviront à comprendre et à interpréter les spectres. S'en suivra une partie sur les calculs de chimie quantique qui nous sont indispensables aussi bien pour la prédiction que pour l'interprétation des données expérimentales, une fois obtenues. Les références [24-28] peuvent être consultées pour plus de détails.

### **1.1 Description globale d'un système quantique**

En spectroscopie, les systèmes principalement étudiés sont des molécules ou des atomes. Étant des systèmes quantiques, il est nécessaire de démarrer de l'équation de

Schrödinger pour les décrire de manière complète [29] :

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

- $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien du système ;
- $\Psi$  est la fonction d'onde totale du système.

On considérera alors une molécule libre (entre deux collisions) composée de  $N$  noyaux et  $n$  électrons. Le temps entre deux collisions est suffisamment long, ce qui nous permet de travailler sur les états stationnaires décrits par l'équation de Schrödinger indépendante du temps [29] :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) \quad (1.2)$$

- $\mathbf{R}_I$  et  $\mathbf{r}_i$  sont les vecteurs positions du noyau  $I$  et de l'électron  $i$  respectivement ;
- $E$  la valeur propre de  $\hat{H}$  étant l'énergie totale du système, associé aux fonctions propres  $\Psi$ .

En considérant que la molécule est isolée et l'absence de tout champ électrique et magnétique extérieur, cet Hamiltonien peut être décomposé comme suit [28] :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (1.3)$$

où  $\hat{T}$  et  $\hat{V}$  sont l'opérateur somme des énergies cinétiques et l'énergie potentielle totale respectivement. Ces opérateurs peuvent être décomposés en une somme d'énergies d'interaction, qui sont définis comme suit :

1. Énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{8m_e\pi^2} \Delta_{\mathbf{r}_i} \quad (1.4)$$

2. Énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = -\sum_I \frac{\hbar^2}{8M_I\pi^2} \Delta_{\mathbf{R}_I} \quad (1.5)$$

3. Énergie électrostatique électron-noyau :

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (1.6)$$

4. Énergie électrostatique noyau-noyau :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.7)$$

5. Énergie électrostatique électron-électron :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.8)$$

où :

- $M_I$  et  $m_e$  sont les masses du noyau  $I$  et de l'électron
- $Z_I$  est le nombre de protons dans le noyau  $I$
- $e$  est la charge élémentaire
- $h$  est la constante de Planck
- $\epsilon_0$  est la permittivité du vide

La résolution de l'équation (1.2) permet d'accéder à tous les paramètres pertinents du système. Cependant, à l'exception de l'atome d'hydrogène où la résolution analytique reste possible, la résolution de cette équation est quasiment impossible. Pour y arriver, des approximations seront nécessaires, la première étant celle de Born-Oppenheimer, hypothèse fondamentale en chimie quantique.

## 1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer proposent l'approche suivante : traiter séparément la partie électronique et la partie nucléaire de l'Hamiltonien (1.3). L'idée principale sur laquelle repose cette approximation est la différence de masse entre les constituants du noyau (protons et neutrons) et les électrons. Les nucléons étant environ 1836 plus lourd que les électrons, les mouvements des noyaux sont beaucoup plus lents que les

mouvements des électrons, suivant de manière adiabatique les noyaux, de sorte que l'énergie électronique de la molécule peut être calculée pour chaque configuration fixe des noyaux. On peut donc considérer que la position des noyaux est un paramètre fixe dans l'équation de Schrödinger pour les électrons. Cette approximation peut être expliquée aussi en comparant l'ordre de grandeur des énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle ( $E_{rot} \ll E_{vib} \ll E_{elec}$ ) [30]. Du point de vue de la mécanique quantique, on peut décomposer l'Hamiltonien  $\hat{H}$  comme une somme de deux sous Hamiltoniens (électronique et nucléaire) [28] :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N \quad (1.9)$$

et la fonction d'onde  $\Psi$  comme :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (1.10)$$

avec  $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  est la fonction d'onde électronique,  $\Psi_N(\mathbf{R})$  est la fonction d'onde nucléaire. En conséquence, l'équation de Schrödinger indépendante du temps (1.2) peut être séparée en deux équations :

$$\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.11)$$

$$\hat{H}_N \Psi_N(\mathbf{R}) = (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\Psi_N(\mathbf{R}) = E_N \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (1.12)$$

$E_e$  et  $E_N$  sont les énergies électronique et nucléaire reliées par l'équation  $E = E_e + E_N$ . L'équation (1.12) peut alors être réécrite de la sorte :

$$(T_N + V_{NN})\Psi_N(\mathbf{R}) = (E - E_e(\mathbf{R}))\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (1.13)$$

De cette manière, l'Hamiltonien peut être évalué en deux étapes. Tout d'abord, on traite la partie électronique (1.11) pour une configuration fixe des noyaux. Ensuite, on résout la partie nucléaire (1.13) en tenant compte du potentiel électronique calculé précédemment (d'où la dépendance du terme  $E_e$  en  $\mathbf{R}$ ). Cette dernière équation va particulièrement nous intéresser : en utilisant les conditions d'Eckart, il est possible de décomposer l'Hamiltonien  $H_N$  en somme de plusieurs Hamiltoniens traduisant la translation, la vibration et la rotation de la molécule.

### 1.3 Les conditions d'Eckart

Les conditions d'Eckart permettent la résolution de Schrödinger nucléaire en décomposant le mouvement des noyaux en un mouvement de translation, un mouvement de rotation et un mouvement de vibration, traduisant une déformation de faible amplitude (approximation de l'oscillateur harmonique) de la molécule autour de la position d'équilibre.

Dans un premier temps, de manière classique, la réécriture du terme  $T_N$  dans un système d'axe lié à la molécule est nécessaire. On définit le référentiel du laboratoire fixe (OXYZ) et le référentiel lié à la molécule (oxyz) centré sur le centre de masse de celle-ci. Les vecteurs position du  $i^{\text{ème}}$  noyau dans le référentiel du centre de masse et du laboratoire s'écrivent respectivement [31] :

$$\rho_i = \{x_i, y_i, z_i\} \quad \mathbf{R}_i = \{X_i, Y_i, Z_i\} \quad (1.14)$$

Le vecteur position dans le référentiel moléculaire peut s'écrire à partir de la position d'équilibre et du déplacement relatif dû à la vibration :

$$\rho_i = \rho_i^e + \Delta\rho_i \quad (1.15)$$

La relation de passage entre les deux systèmes est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{cdm} + \rho_i \quad (1.16)$$

où  $\mathbf{R}_{cdm}$  est le vecteur position du centre de masse dans le référentiel du laboratoire.

On peut alors exprimer le vecteur vitesse dans le référentiel du laboratoire en dérivant la relation (1.16), ce qui donne [31] :

$$\mathbf{V}_i = \dot{\mathbf{R}}_i = \dot{\mathbf{R}}_{cdm} + \dot{\rho}_i + \boldsymbol{\omega} \times \rho_i = \dot{\mathbf{R}}_{cdm} + \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\omega} \times \rho_i \quad (1.17)$$

où  $\boldsymbol{\omega}$  est le vecteur vitesse angulaire. On définit le point comme étant la dérivée par rapport au temps.

À partir de l'expression (1.17), on peut écrire le terme d'énergie cinétique dans le

référentiel du laboratoire :

$$2T_N = \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_{cdm}^2 + \sum_i M_i [\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\rho}_i]^2 + \sum_i M_i \mathbf{v}_i^2 + 2\dot{\mathbf{R}}_{cdm} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \sum_i M_i \boldsymbol{\rho}_i) + 2\dot{\mathbf{R}}_{cdm} \sum_i M_i \mathbf{v}_i + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_i (M_i \boldsymbol{\rho}_i \times \mathbf{v}_i) \quad (1.18)$$

On peut remarquer que le nombre de variables internes ( $3N$ ) est supérieur au nombre de degré de liberté ( $3N - 6$ ,  $-3$  pour la translation et  $-3$  pour la rotation). Pour que le système d'équation puisse avoir des solutions, il faut imposer des contraintes que sont les conditions d'Eckart [32].

- La première condition permet de décrire le centre de masse de la molécule comme étant l'origine du repère moléculaire. Autrement dit, on place le référentiel moléculaire de sorte que la quantité de mouvement totale des noyaux soit nulle. Mathématiquement, on a :

$$\sum_i M_i \boldsymbol{\rho}_i = 0 \implies \sum_i M_i \mathbf{v}_i = 0 \implies \sum_i M_i \Delta \boldsymbol{\rho}_i = 0 \quad (1.19)$$

Ce qui permet d'éliminer le quatrième terme et le cinquième terme de l'équation (1.18).

- En réalité, les atomes composant la molécule ne sont pas fixes et vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Cependant, comme dit précédemment, le référentiel moléculaire doit être fixé à la molécule. Afin de minimiser cet effet et, de ce fait, réduire le couplage rotation-vibration  $\pi$ , la deuxième condition impose que le moment cinétique total à la position d'équilibre est nul :

$$\sum_i M_i \boldsymbol{\rho}_i^e \times \mathbf{v}_i = 0 \implies \pi = \sum_i M_i \boldsymbol{\rho}_i \times \mathbf{v}_i = \sum_i M_i \Delta \boldsymbol{\rho}_i \times \mathbf{v}_i \quad (1.20)$$

Une fois les conditions imposées, on peut alors écrire [31] :

$$2T_N = \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_{cdm}^2 + \sum_i M_i [\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\rho}_i^e + \Delta \boldsymbol{\rho}_i)]^2 + \sum_i M_i \mathbf{v}_i^2 + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\pi} \quad (1.21)$$

Le premier terme correspond à l'énergie de translation de la molécule liée au changement de repère fait au préalable. Ici, il ne sera pas considéré par la suite, car l'une des

hypothèses de départ était de travailler en l'absence de champ extérieur, i.e. l'énergie peut être définie à une constante près. Le deuxième terme décrit l'énergie de rotation et le troisième l'énergie de vibration. Le dernier terme est le couplage rotation-vibration, aussi appelé énergie de Coriolis. Le terme d'énergie cinétique nucléaire  $T_N$  s'écrit alors :

$$T_N = T_{trans} + T_{rot} + T_{vib} + T_{rot-vib} \quad (1.22)$$

## 1.4 Approximation du rotateur rigide

Dans le cadre de cette approximation, on s'intéresse uniquement à la rotation pure (deuxième terme de l'équation (1.22)). On supposera, dans un premier temps, que tous les noyaux sont figés en leur position d'équilibre, les liaisons entre atomes sont fixes et la molécule ne se déforme pas au cours de la rotation, i.e.  $\Delta\rho_i$  est nul. Ce qui nous donne :

$$H_{rigide} = T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_i^N M_i [\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\rho}_i^e]^2 \quad (1.23)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes du système.

La molécule étant assimilée à un corps rigide en rotation, dite "toupie", il est alors possible d'écrire son tenseur d'inertie  $\tilde{I}$  à l'équilibre en négligeant la masse des électrons comme suit :

$$\tilde{I}^{(e)} = \begin{pmatrix} I_{xx}^{(e)} & I_{xy}^{(e)} & I_{xz}^{(e)} \\ I_{yx}^{(e)} & I_{yy}^{(e)} & I_{yz}^{(e)} \\ I_{zx}^{(e)} & I_{zy}^{(e)} & I_{zz}^{(e)} \end{pmatrix} \quad I_{kl}^{(e)} = \sum_i^N M_i \left( \rho_i^{(e)2} \delta_{kl} - \rho_{i,k}^{(e)} \rho_{i,l}^{(e)} \right) \quad k, l = x, y, z \quad (1.24)$$

où  $\delta_{kl}$  est le delta de Kronecker et les  $\rho_{i,k}^{(e)}$  sont les composantes du vecteur  $\boldsymbol{\rho}_k^{(e)}$ .

L'Hamiltonien du rotateur rigide peut être réécrit en fonction des éléments du tenseur d'inertie  $I_{kl}^{(e)}$  à l'équilibre [24] :

$$H_{rigide} = \frac{1}{2} \sum_{k,l} I_{kl}^{(e)} \omega_k \omega_l \quad (1.25)$$

Afin d'en simplifier l'expression ainsi que la résolution de l'équation aux valeurs propres, il est possible d'effectuer un changement de repère tout en gardant le centre de masse

de la molécule comme origine. L'orientation des axes est choisie de sorte à obtenir un tenseur d'inertie diagonal, i.e. seuls les termes diagonaux sont non nuls. Ces axes seront appelés par la suite les axes principaux et seront notés  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Ils prendront comme notation  $a$ ,  $b$  et  $c$  en fonction de la représentation utilisée (Table 1.1). L'Hamiltonien du rotateur rigide s'écrit alors en fonction des moments principaux d'inertie [24] :

$$H_{rigide} = \frac{1}{2}(I_{\alpha}^{(e)} \omega_{\alpha}^2 + I_{\beta}^{(e)} \omega_{\beta}^2 + I_{\gamma}^{(e)} \omega_{\gamma}^2) \quad (1.26)$$

Il existe six possibilités d'associer les axes  $abc$  aux axes  $\alpha\beta\gamma$ , ces derniers formant un trièdre dextrogyre d'indice  $r$  ou lévogyre d'indice  $l$ . La Table 1.1 regroupe ces six possibilités. La représentation est choisie de sorte que les moments d'inertie principaux, éléments diagonaux de  $\tilde{I}^{(e)}$  soient classés par ordre croissant :  $I_a^{(e)} \leq I_b^{(e)} \leq I_c^{(e)}$ . Dorénavant, la notation  $abc$  et  $xyz$  seront utilisées. Si la notation  $abc$  est utilisée, cela signifiera qu'une représentation aura été choisie sans forcément expliciter laquelle.

	$I^r$	$II^r$	$III^r$	$I^l$	$II^l$	$III^l$
$\alpha$	$b$	$c$	$a$	$c$	$a$	$b$
$\beta$	$c$	$a$	$b$	$b$	$c$	$a$
$\gamma$	$a$	$b$	$c$	$a$	$b$	$c$

TABLEAU 1.1 – Représentations possibles en fonction des axes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [31].

L'approximation du rotateur rigide est, au départ, un modèle mécanique permettant d'expliquer les systèmes en rotation. De ce fait, l'Hamiltonien du rotateur rigide est dit "classique". Il est alors possible de passer à une vision quantique via la quantification du moment angulaire  $\hat{J}$  :

$$\hat{J}_q = \frac{\partial H_{rigide}}{\partial \omega_q} = I_q^{(e)} \omega_q \quad q = \alpha, \beta, \gamma \quad (1.27)$$

L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H}_{rr} = A^{(e)} \hat{J}_a^2 + B^{(e)} \hat{J}_b^2 + C^{(e)} \hat{J}_c^2 \quad (1.28)$$

où  $A^{(e)}$ ,  $B^{(e)}$  et  $C^{(e)}$  sont les constantes de rotation à l'équilibre, exprimées en Joules et



définies comme :

$$A^{(e)} = \frac{\hbar^2}{2I_a^{(e)}} \quad B^{(e)} = \frac{\hbar^2}{2I_b^{(e)}} \quad C^{(e)} = \frac{\hbar^2}{2I_c^{(e)}} \quad (1.29)$$

Les constantes de rotation, de par leurs relations avec les moments d'inertie, renseignent sur la structure géométrique et la répartition en masse de la molécule. Ainsi, chaque molécule aura ses propres constantes de rotation et par extension, son propre spectre rotationnel. Pour des raisons pratiques liées aux gammes de fréquences utilisées, les constantes de rotation sont plutôt exprimées en MHz ou en  $\text{cm}^{-1}$ . À noter que l'on aura  $A^{(e)} \geq B^{(e)} \geq C^{(e)}$ . Le développement précédent a été fait en partant de la mécanique sur des structures dites à l'équilibre et donc les constantes de rotation sont définies à "l'équilibre" jusqu'à présent. En réalité, ces constantes sont définies par état de vibration (détaillé plus tard dans ce manuscrit). La notation  $(A_\nu, B_\nu, C_\nu)$  est alors utilisée dans le cas d'un état de vibration  $\nu$ . Par exemple, pour l'état fondamental, à savoir  $\nu = 0$ , on écrira  $(A_0, B_0, C_0)$ . On adoptera par la suite la notation  $(A, B, C)$  dans un cas général.

On peut observer que l'Hamiltonien ne dépend que des opérateurs moment cinétique selon les axes principaux. Il ne reste plus qu'à déterminer "l'action" de chaque opérateur sur un état donné. Comme tout moment cinétique en mécanique quantique, il est possible de définir les projections de ces moments : ici, il va être question de deux projections dues aux deux référentiels utilisés.  $J$  est le nombre quantique associé à l'opérateur moment cinétique de rotation,  $K$  et  $M$  la projection de ce dernier sur l'axe de quantification moléculaire et du laboratoire respectivement, avec  $-J \leq K \leq J$  par pas de 1 et  $-J \leq M \leq J$  par pas de 1. Par convention, l'axe  $z$  est choisi comme axe de quantification. La dépendance de l'Hamiltonien du rotateur rigide en  $\hat{J}_x^2$  et en  $\hat{J}_y^2$  montre qu'il n'est pas diagonal, du fait que  $\hat{J}_x$  et  $\hat{J}_y$  ne commutent pas avec  $\hat{J}_z$ . Il peut être alors nécessaire d'introduire les opérateurs dits "échelles"  $\hat{J}_+$  et  $\hat{J}_-$  afin d'en simplifier l'écriture [33] :

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad (1.30)$$

Afin de clarifier, l'ensemble des relations de commutations est donnée ci-dessous [24, 33] :

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = -i\hbar\hat{J}_z \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = -i\hbar\hat{J}_y \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = -i\hbar\hat{J}_x \quad (1.31)$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = 0 \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0 \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (1.32)$$

Les fonctions  $|J, K, M\rangle$  forment alors une base pour l'opérateur  $\hat{H}_{rigide}$  et l'action des différents opérateurs dont il dépend est listée ci-dessous [24, 33] :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 |J, K, M\rangle &= J(J+1) |J, K, M\rangle \\ \hat{J}_z |J, K, M\rangle &= K |J, K, M\rangle \\ \hat{J}_z |J, K, M\rangle &= M |J, K, M\rangle \\ \hat{J}_\pm |J, K, M\rangle &= \sqrt{J(J+1) + K(K \mp 1)} |J, K \mp 1, M\rangle \end{aligned} \quad (1.33)$$

Il est possible de classer les rotateurs en fonction de leurs moments d'inertie et de leurs éléments de symétrie. Il en existe quatre catégories :

**Les toupies linéaires :** Cette classe comprend aussi bien les molécules polyatomiques linéaires que les molécules diatomiques. Elles appartiennent aux groupes de symétrie  $C_{\infty v}$  ou  $D_{\infty v}$ . Leurs rotations s'effectuent dans le plan perpendiculaire à leur axe de symétrie (l'axe  $z$ ), elles ne possèdent donc qu'un seul moment d'inertie. En représentation  $I'$  ( $z = a$ ), on aura  $I = I_b = I_c$  et  $I_a = 0$ . La constante de rotation associée sera alors notée  $B$ . L'Hamiltonien s'écrit [24] :

$$\hat{H}_{rr} = B\hat{\mathbf{J}}^2 \quad (1.34)$$

La résolution de l'équation aux valeurs propres donne :

$$E_{rr}(J) = BJ(J+1) \quad (1.35)$$

Les niveaux d'énergie ne dépendent que de  $J$  (comme pour la toupie sphérique) mais chaque niveau est dégénéré  $(2J+1)$  fois par la non-dépendance en  $K$ . À noter que l'on pourrait considérer la rotation des molécules linéaires comme des toupies prolates (voir ci-après la partie sur les toupies symétriques) symétriques, en posant  $K = 0$ .

**Les toupies sphériques :** On y retrouve toutes les molécules sphériques. Dans ce cas, les trois composantes du moment d'inertie sont égales  $I_a = I_b = I_c$  de par leur symétrie (groupes de symétrie associés :  $T_h, O_h, I_h$ ). Les constantes de rotation sont égales entre elles : on note  $B$  la constante de rotation associée à ce type de

molécules. On peut réécrire l'Hamiltonien de la sorte [24] :

$$\hat{H}_{rr} = B\hat{\mathbf{J}}^2 \quad (1.36)$$

Les niveaux d'énergie sont donnés par les valeurs propres suivantes :

$$E_{rr}(J) = BJ(J+1) \quad (1.37)$$

L'Hamiltonien s'écrit de la même manière que dans le cas des toupies linéaires donc les niveaux d'énergies sont décrits par la même équation. Cependant, ayant des degrés de symétrie supplémentaires, le degré de dégénérescence est plus élevé :  $(2J+1)^2$ .

**Les toupies symétriques :** Cette classe regroupe toutes les molécules possédant un axe de symétrie, associées aux groupes de symétrie  $(C_n, S_n)$ . Ici, deux composantes du moment d'inertie sont donc égales tandis que la dernière est répartie sur l'axe de symétrie ( $z$ ). En fonction de la répartition autour de ce dernier, on peut alors distinguer deux cas :

— Les toupies symétriques allongées, ou prolates, ont une faible répartition autour de leur axe de symétrie ( $z$ ). Il convient alors de prendre comme représentation la  $I'$  : on a comme moment d'inertie  $I_{z=a} < I_{x=b} = I_{y=c}$ , ce qui revient à écrire  $A > B = C$ . On écrit comme suit l'Hamiltonien [24] :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rr} &= A\hat{\mathbf{J}}_{z=a}^2 + B(\hat{\mathbf{J}}_{x=b}^2 + \hat{\mathbf{J}}_{y=c}^2) \\ &= B\hat{\mathbf{J}}^2 + (A-B)\hat{\mathbf{J}}_{z=a}^2 \end{aligned} \quad (1.38)$$

À noter que la relation  $\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{J}}_{z=a}^2 + \hat{\mathbf{J}}_{x=b}^2 + \hat{\mathbf{J}}_{y=c}^2$  pour simplifier l'écriture.

Sous cette forme, il est facile de déterminer les énergies associées :

$$E_{rr}(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K_a^2 \quad (1.39)$$

— Les toupies symétriques aplaties ou oblates ont la majorité de leur masse autour de leur axe de symétrie ( $z$ ). On prend alors la représentation  $III'$  :

$I_{x=a} = I_{y=b} < I_{z=c}$  soit  $A = B < C$ . L'Hamiltonien s'écrit [24] :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{rr} &= C\hat{J}_{z=c}^2 + B(\hat{J}_{x=a}^2 + \hat{J}_{y=b}^2) \\ &= C\hat{J}^2 + (C - B)\hat{J}_{z=c}^2\end{aligned}\quad (1.40)$$

Les valeurs propres sont données par l'équation suivante :

$$E_{rr}(J, K) = CJ(J + 1) + (C - B)K_c^2 \quad (1.41)$$

On fait la distinction entre  $K_a$  ou  $K_c$  pour laisser une trace de l'axe de quantification mais ces deux nombres quantiques sont équivalents à  $K$ . Contrairement aux deux cas précédents, les niveaux d'énergies dépendent du nombre quantique  $K$ . La dégénérescence de ces niveaux est de  $(2J + 1)$  pour  $K = 0$  et de  $2(2J + 1)$  pour  $K \neq 0$ .

**Les toupies asymétriques :** Elles représentent le reste des molécules, qui est le cas le plus commun. Ce sont les molécules qui possèdent trois moments d'inertie différents  $I_a \neq I_b \neq I_c$  i.e.  $A \neq B \neq C$ . Une description des toupies asymétriques plus poussée sera faite dans la suite de ce chapitre, nécessaire à la compréhension des études expérimentales réalisées.

L'étude des toupies asymétriques est bien plus complexe que les cas précédents : ceci peut être expliqué par le fait que l'Hamiltonien est lui-même plus complexe (pas de simplification due à l'asymétrie) et qu'il n'existe pas d'expressions analytiques simples a contrario des autres toupies. Une façon de faire est de se rapprocher du cas de la toupie symétrique en considérant que la toupie tend vers une structure plutôt oblate (aplatie) ou plutôt prolata (allongée) [25]. Afin d'évaluer le degré d'asymétrie, on introduit le paramètre de Ray  $\kappa$  défini par :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.42)$$

Ce paramètre prend des valeurs entre -1 (limite symétrique prolata) et +1 (limite symétrique oblate), une valeur proche de zéro correspond à une toupie complètement asymétrique. Ce qui signifie que l'on peut savoir dans quel cas limite on se situe en regardant les constantes de rotation : prolata si  $B \simeq C$ , oblate si  $A \simeq B$ . Comme mentionné précédemment, il est nécessaire de définir un axe de quantification : dans le cas prolata,

on prendra  $a$  puisque  $B \simeq C$  et dans le cas oblate, on prendra  $c$  car  $A \simeq B$  (voir toupie symétrique).

L'expression de  $\hat{H}_{rr}$  s'écrit [24] :

- Dans la limite d'une toupie asymétrique prolata, en se plaçant dans la représentation  $I'$  (Table 1.1), dans la base de fonctions  $|J, K_a, M\rangle$  :

$$\hat{H}_{rr} = \frac{B+C}{2} \hat{\mathbf{J}}^2 + \left(A - \frac{B+C}{2}\right) \hat{\mathbf{J}}_{z=a}^2 + \frac{B-C}{4} (\hat{\mathbf{J}}_+^2 + \hat{\mathbf{J}}_-^2) \quad (1.43)$$

- Dans la limite d'une toupie asymétrique oblate, en se plaçant dans la représentation  $III'$  (Table 1.1), dans la base de fonctions  $|J, K_c, M\rangle$  :

$$\hat{H}_{rr} = \frac{A+B}{2} \hat{\mathbf{J}}^2 + \left(C - \frac{A+B}{2}\right) \hat{\mathbf{J}}_{z=c}^2 + \frac{A-B}{4} (\hat{\mathbf{J}}_+^2 + \hat{\mathbf{J}}_-^2) \quad (1.44)$$

Les formes que prend l'Hamiltonien ressemblent aux deux cas de la toupie symétrique mais avec un terme en  $(\hat{\mathbf{J}}_+^2 + \hat{\mathbf{J}}_-^2)$ , ce qui va avoir pour effet de rajouter des termes hors diagonaux. L'Hamiltonien a pour représentation une matrice bloc-diagonale : chaque bloc est constitué d'éléments diagonaux dépendant en  $J$  (similaire à la toupie symétrique) et hors diagonaux en  $K$ . Ces éléments sont donnés par les équations suivantes [24] :

- Limite prolata :

$$\langle J, K_a, M | \hat{H}_{rr} | J, K_a, M \rangle = \frac{1}{2} (B+C) (J(J+1) - K_a^2) + AK_a^2 \quad (1.45)$$

$$\langle J, K_a, M | \hat{H}_{rr} | J, K_a \pm 2, M \rangle = \frac{1}{4} (B-C) [f(J, \pm K_a)] \quad (1.46)$$

- Limite oblate :

$$\langle J, K_c, M | \hat{H}_{rr} | J, K_c, M \rangle = \frac{1}{2} (A+B) (J(J+1) - K_c^2) + AK_c^2 \quad (1.47)$$

$$\langle J, K_c, M | \hat{H}_{rr} | J, K_c \pm 2, M \rangle = \frac{1}{4} (A-C) [f(J, \pm K_c)] \quad (1.48)$$

$$\text{avec } f(J, K) = \{[J(J+1) - K(K \pm 1)][J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.49)$$

Dans les autres catégories de toupies, l'Hamiltonien dépendait d'au moins  $\hat{\mathbf{J}}^2$  et de  $\hat{J}_z^2$  dans certains cas, donc sa forme matricielle était une matrice diagonale : les niveaux d'énergies étaient directement accessibles. Ici, la présence de termes hors diagonaux signifie que chaque bloc, soit pour une valeur de  $J$  donnée, doit être diagonalisé afin de trouver les niveaux d'énergies. Chaque bloc est de dimension  $(2J + 1) \times (2J + 1)$ . Mais aussi, ces termes hors diagonaux lèvent la dégénérescence en  $K$  que l'on avait dans le cas de la toupie symétrique. Seule la dégénérescence en  $M$  est présente :  $(2J + 1)$ .

En réalité, la description que l'on a faite de la toupie asymétrique n'est pas complète : en se rapprochant de la toupie symétrique, on a considéré la projection du moment angulaire  $\mathbf{J}$  comme étant constant, en posant  $B \simeq C$  (prolate) ou  $A \simeq B$  (oblate). Ce qui revient à dire que les axes  $b$  et  $c$  ou  $a$  et  $b$  étaient équivalents. De plus, la présence des termes hors diagonaux signifie que la fonction d'onde d'un niveau d'énergie sera une combinaison linéaire de fonctions de base avec différentes valeurs de  $K_{a,c}$ . On dit alors que  $K_{a,c}$  n'est plus un bon nombre quantique, il en faut un supplémentaire pour décrire le système. On prendra alors  $K_a$  et  $K_c$ , les deux projections du cas limite prolate et limite oblate. Ils sont appelés pseudo nombres quantiques.  $K_a$  décrira alors une toupie plutôt prolate et  $K_c$  une toupie plutôt oblate. Les niveaux seront notés  $J_{K_a K_c}$  suivant la notation King-Hainer-Cross.

Afin de décrire une toupie asymétrique dans un cas général, il faut repartir de l'Hamiltonien du rotateur rigide (1.28) et le mettre sous une autre forme donnée par Ray [34] :

$$\hat{H}_{rr} = \frac{1}{2}(A + C)\hat{\mathbf{J}}^2 + \frac{1}{2}(A - C)\hat{h}(\kappa) \quad (1.50)$$

avec

$$\hat{h}(\kappa) = \hat{J}_a^2 + \kappa \hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2 \quad (1.51)$$

Sous cette forme, seul le terme en  $\hat{h}(\kappa)$ , appelé Hamiltonien réduit, doit être explicité. Cela revient à traiter d'une toupie asymétrique qui aurait les constantes de rotation suivantes :  $A = 1$ ,  $B = \kappa$ ,  $C = -1$ . Les valeurs propres (énergies réduites) de  $\hat{h}(\kappa)$  sont notées  $E_{J_\tau}(\kappa)$  et sont au nombre de  $(2J + 1)$  avec  $\tau = -J, -J + 1 \dots J - 1, J$ . Elles ont la propriété suivante :  $E_{J_\tau}(\kappa) = -E_{J_{-\tau}}(-\kappa)$ . Les énergies propres sont alors données par [31] :

$$E_{rr}(J_\tau, \kappa) = \frac{1}{2}(A + C)J(J + 1) + \frac{1}{2}(A - C)E_{J_\tau}(\kappa) \quad (1.52)$$

TABLEAU 1.2 – Niveaux d'énergies d'une toupie asymétrique en fonction de  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $\tau$ , jusqu'à  $J = 3$  [24].

$J_{K_a K_c}$	$J_\tau$	$E(J_\tau)$
0 <sub>00</sub>	0 <sub>0</sub>	0
1 <sub>01</sub>	1 <sub>-1</sub>	$B + C$
1 <sub>11</sub>	1 <sub>0</sub>	$A + C$
1 <sub>10</sub>	1 <sub>1</sub>	$A + B$
2 <sub>02</sub>	2 <sub>-2</sub>	$2A + 2B + 2C - \sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
2 <sub>12</sub>	2 <sub>-1</sub>	$A + B + 4C$
2 <sub>11</sub>	2 <sub>0</sub>	$A + 4B + C$
2 <sub>21</sub>	2 <sub>1</sub>	$4A + B + C$
2 <sub>20</sub>	2 <sub>2</sub>	$2A + 2B + 2C + \sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
3 <sub>03</sub>	3 <sub>-3</sub>	$2A + 5B + 5C - 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)}$
3 <sub>13</sub>	3 <sub>-2</sub>	$5A + 2B + 5C - 2\sqrt{4(A - C)^2 + (A - B)(B - C)}$
3 <sub>12</sub>	3 <sub>-1</sub>	$5A + 5B + 2C - 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$
3 <sub>22</sub>	3 <sub>0</sub>	$4A + 4B + 4C$
3 <sub>21</sub>	3 <sub>1</sub>	$2A + 5B + 5C + 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)}$
3 <sub>31</sub>	3 <sub>2</sub>	$5A + 2B + 5C + 2\sqrt{4(A - C)^2 + (A - B)(B - C)}$
3 <sub>30</sub>	3 <sub>3</sub>	$5A + 5B + 2C + 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$

Pour une valeur de  $J$  donnée,  $E_{rr}(J_\tau, \kappa)$  doit satisfaire la relation suivante [24] :

$$\sum_{\tau} E_{rr}(J_\tau, \kappa) = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1)(A+B+C) \quad (1.53)$$

Il n'existe pas d'expressions pour expliciter  $E_{J_\tau}(\kappa)$  dans un cas général. Son expression dépend du système que l'on souhaite étudier pour une raison assez simple : vu que la formulation de Ray (1.50) utilise  $\kappa$  et donc la notation  $abc$ , on a besoin d'une représentation pour déterminer l'action de chaque opérateur composant  $\hat{h}(\kappa)$  pour ainsi décrire  $E_{J_\tau}(\kappa)$ . Le seul inconvénient, qui est commun aux deux cas limites, est que l'on obtient une seule projection du moment, soit  $K_{a,c}$ , soit  $\tau$ . En réalité,  $\tau$  vaut  $K_a - K_c$  [24] et de ce fait, les niveaux d'énergies sont classés par ordre croissant de valeur de  $K_a - K_c$  avec  $K_a + K_c = J, J + 1$ . La Figure 1.1 montre comment sont distribués les niveaux comparés aux deux cas limites. Le Tableau 1.2, quant à lui, liste jusqu'à  $J = 3$  les niveaux d'énergies d'une molécule asymétrique.

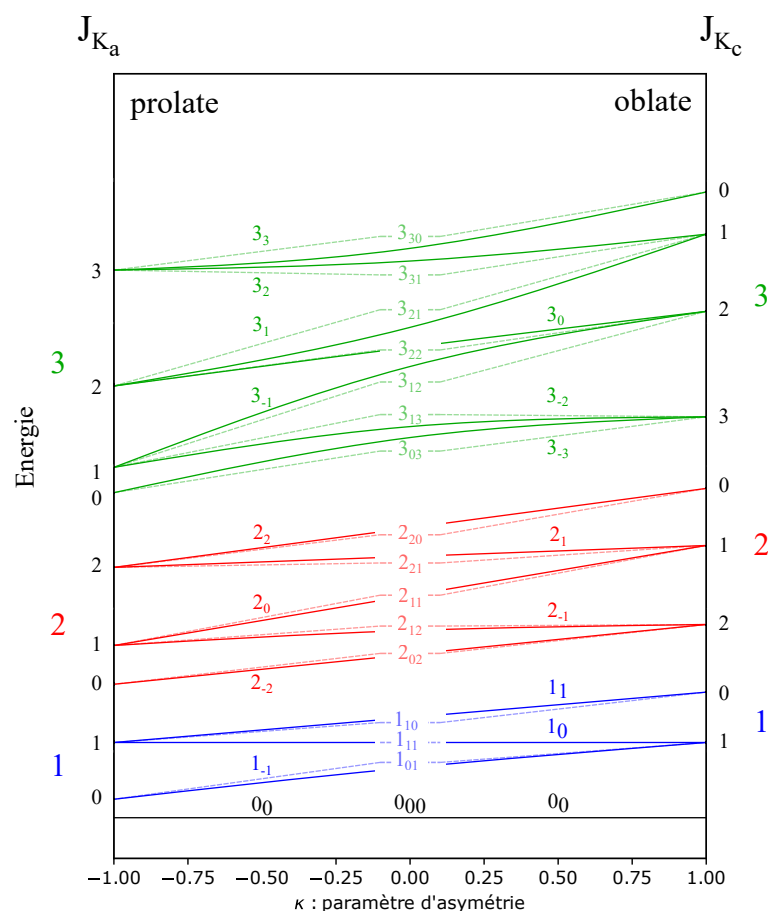


FIGURE 1.1 – Diagramme de corrélation entre les niveaux d'énergie dans la limite prolate (notation  $J_{K_a}$ ) et oblate (notation  $J_{K_c}$ ) adapté de [24].  $J$  est en couleur et correspond à un niveau donné,  $K_{a,c}$  en noir pour chaque niveau. Représentation qualitative des niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique en fonction du paramètre d'asymétrie  $\kappa$ . Ses niveaux sont représentés en pointillés sous la notation  $J_{K_a}K_c$  avec également la notation  $J_\tau$ , permettant de définir l'ordre énergétique pour un état  $J$  donné.

## 1.5 Oscillateur harmonique

Il s'agit de s'intéresser aux mouvements de vibration des molécules. On va tout d'abord considérer que les mouvements de rotation et de vibration sont découplés et que les vibrations de la molécule sont de faible amplitude. Dans ce cas-là, on parle de l'approximation de l'oscillateur harmonique. En repartant de l'équation de Schrödinger nucléaire (1.12) et des équations issues des conditions d'Eckart (1.21) (1.22), on peut



définir un Hamiltonien de vibration :

$$H_{vib} = T_{vib} + V_{NN} \quad (1.54)$$

On définit de nouvelles coordonnées au nombre de  $3N$  correspondant à la variation depuis la position d'équilibre d'un noyau, pondéré par sa masse :

$$q_i = \sqrt{M_i}(\rho_i - \rho_i^{(e)}) \quad i = 1 \dots N; \quad \rho = x, y, z \quad (1.55)$$

Si l'on considère que les noyaux vibrent autour de leur position d'équilibre avec une faible amplitude, on peut alors développer le potentiel  $V_{NN}$  en série de Taylor comme suit [31] :

$$V_{NN} = V(q_i^{(e)}) + \sum_{i=1}^{3N} q_i \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{q_i^{(e)}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} q_i q_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i^{(e)}, q_j^{(e)}} + O(3) \quad (1.56)$$

Ici,  $q_i^{(e)}$  signifie que l'on prend les coordonnées normales à leur position d'équilibre, ce qui veut dire  $q_i = 0$ . Le premier terme correspond à la valeur du potentiel à la position d'équilibre, que l'on peut considérer comme étant nulle (énergie définie à une constante près). Le deuxième terme est aussi nul, puisque le potentiel admet un minimum à la position d'équilibre. Étant dans l'approximation harmonique, on ne garde que le terme d'ordre 2. Il reste alors [24] :

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} q_i q_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i^{(e)}, q_j^{(e)}} \quad (1.57)$$

que l'on peut réécrire de la manière suivante :

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad \text{avec} \quad f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i^{(e)}, q_j^{(e)}} \quad (1.58)$$

où les  $f_{ij}$  sont les constantes de forces quartiques et éléments d'une matrice notée  $\tilde{\mathbf{F}}$ . Il est également possible de réécrire le terme d'énergie cinétique  $T_{vib}$  en fonction de  $q_i$  :

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (1.59)$$

L'Hamiltonien de vibration s'écrit alors [24] :

$$H_{vib} = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (1.60)$$

Écrit de cette manière, il traduit le comportement de  $3N$  oscillateurs harmoniques couplés via le terme en  $f_{ij}$ . Une façon de les décorrélérer est d'introduire les coordonnées normales  $Q_k$  qui s'écrivent de la façon suivante :

$$Q_k = \sum_i^{3N} l_{ki} q_i \quad q_i = \sum_k^{3N} l_{ik} Q_k \quad \text{avec} \quad \sum_j^{3N} l_{kj} l_{jk} = \delta_{ik} \quad (1.61)$$

Finalement, on écrit l'Hamiltonien de vibration comme [35] :

$$H_{vib} = \frac{1}{2} \sum_k^{3N} (\dot{Q}_k^2 + \lambda_k Q_k^2) = \frac{1}{2} \sum_k^{3N} (P_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \quad (1.62)$$

avec  $P_k$  le moment conjugué de  $Q_k$ . On peut montrer que les  $Q_k$  satisfont l'équation suivante, issue de l'équation de Lagrange [35] :

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad (1.63)$$

On peut clairement voir que cette équation ressemble à celle de l'oscillateur harmonique, avec ici la pulsation  $\omega_k = \sqrt{\lambda_k}$ . On peut aussi montrer que les  $\lambda_k$  sont les valeurs propres de la matrice  $\tilde{\mathbf{F}}$ . L'Hamiltonien de vibration  $H_{vib}$  admet alors  $3N$  solutions, appelées modes propres (oscillations d'une coordonnée normale), traduisant des oscillateurs harmoniques indépendants, vibrant à la fréquence  $\nu_k$ .

Pour un mode de vibration donné, tous les atomes se déplacent avec la même fréquence et phase, mais avec des amplitudes différentes. Certains de ces modes représentent des mouvements de translation et de rotation. Pour de tels types de mouvements, étant

donné que les distances entre les noyaux ne changent pas, l'énergie potentielle des noyaux et de la molécule ne change pas non plus. Du point de vue des vibrations, de tels mouvements représentent l'oscillation avec une fréquence nulle. Elles sont aux nombres de 5 (3 pour la translation et 2 pour la rotation) dans le cas d'une molécule linéaire et 6 (3 pour la translation et 3 pour la rotation) pour le reste. On a alors  $(3N-6)$  modes normaux de vibration.

Passons à la description quantique, on a [35] :

$$\hat{Q}_k = Q_k \quad \hat{P}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k} \quad [\hat{P}_m, \hat{Q}_n] = -i\hbar \delta_{mn} \quad (1.64)$$

L'Hamiltonien de vibration s'écrit comme [35] :

$$\hat{H}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial^2 Q_k} + \frac{1}{2} \sum_k^{3N-6} \lambda_k \hat{Q}_k^2 \quad (1.65)$$

En repartant de l'équation de Schrödinger, du fait que chacun des oscillateurs est indépendant, on peut alors décomposer l'Hamiltonien en somme d'Hamiltoniens et la fonction d'onde en produit de fonctions d'onde [35] :

$$\hat{H}_v \Psi_v(Q_1 \dots Q_N) = E_v \Psi_v(Q_1 \dots Q_N) \quad (1.66)$$

$$\sum_{k=1}^{3N-6} \hat{h}_{vk} \prod_{k=1}^{3N-6} \Psi_{vk}(Q_k) = \sum_{k=1}^{3N-6} E_{vk} \prod_{k=1}^{3N-6} \Psi_{vk}(Q_k) \quad (1.67)$$

Ce qui donne pour un mode de vibration  $k$  [35] :

$$\hat{h}_{vk} \Psi_{vk}(Q_k) = E_{vk} \Psi_{vk}(Q_k) \quad (1.68)$$

On peut montrer que  $\hat{h}_{vk}$  peut également s'écrire de la façon suivante [35] :

$$\hat{h}_{vk} = \hbar \omega_k \left( \hat{a}_+^k \hat{a}_-^k + \frac{1}{2} \right) \quad (1.69)$$

où  $\hat{a}_+$  et  $\hat{a}_-$  sont appelés opérateurs création et annihilation. Ils permettent de "monter" d'un mode vers un autre ou d'un mode vers son harmonique. Le terme  $\hat{a}_+^k \hat{a}_-^k$  joue le même rôle que  $\hat{\mathbf{J}}$  dans le cas de la rotation. Les solutions de l'équation (1.68) sont bien

connues :  $\Psi_{v_k}(Q_k)$  est fonction propre de  $\hat{a}_+^k \hat{a}_-^k$  et son action sur la fonction renseigne sur l'harmonique du mode  $k$ , ici  $v_k$ .

$$\hat{h}_{v_k} \Psi_{v_k}(Q_k) = \hbar \omega_k (\hat{a}_+^k \hat{a}_-^k + \frac{1}{2}) \Psi_{v_k}(Q_k) \quad (1.70)$$

$$= \hbar \omega_k (v_k + \frac{1}{2}) \Psi_{v_k}(Q_k) \quad (1.71)$$

Les valeurs propres d'un oscillateur seul (1.68) sont alors égales à [35] :

$$E_{v_k} = \hbar \omega_k (v_k + \frac{1}{2}) \quad (1.72)$$

Donc l'énergie de vibration (harmonique) d'une molécule possédant  $N$  atomes s'écrit comme la somme de ces énergies [35] :

$$E_v = \sum_{k=1}^{3N-6} E_{v_k} = \sum_{k=1}^{3N-6} \hbar \omega_k (v_k + \frac{1}{2}) \quad (1.73)$$

Ce modèle atteint assez rapidement ses limites : d'une part, si l'on prend le cas du monoxyde de carbone CO et que l'on augmente la distance de manière continue entre les deux atomes, l'oscillateur va accumuler de l'énergie à l'infini, ce qui n'est pas possible. D'autre part, si l'on force les atomes à se rapprocher, le modèle ne les empêche pas de se repousser. Autre point, pour des mouvements de grandes amplitudes (modes normaux avec une grande fréquence), on ne se situe plus dans le cas où l'on a des faibles amplitudes depuis la position d'équilibre. Dernier point, les niveaux d'énergies sont espacés de manière équidistante et sont considérés indépendants (voir Figure 1.2).

En réalité, une molécule peut se dissocier si elle est trop étirée et les atomes sont censés se repousser s'ils sont trop proches des uns des autres. Pour certains modes de vibration, il est possible que certains atomes aient de grandes amplitudes d'oscillations. Quant à la distribution des niveaux d'énergies, elle est censée être de plus en plus dense, plus on considère des niveaux "hauts" en énergie. Certains niveaux peuvent être perturbés par d'autres niveaux voisins. Pour pallier à ces limites, il suffit d'étendre le développement de Taylor du potentiel  $V_{NN}$  (1.56). On parle alors du modèle de

l'oscillateur anharmonique. En coordonnées normales, on écrit [35] :

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_k^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{klm} g_{klm} Q_k Q_l Q_m + O(4) \quad (1.74)$$

Après développement, on peut montrer que l'énergie s'écrit comme un terme harmonique et un terme de couplage [35] :

$$E_v^{anh} = \sum_{k=1}^{3N-6} \hbar \omega_k (v_k + \frac{1}{2}) + \sum_{kl} \chi_{kl} (v_k + \frac{1}{2})(v_l + \frac{1}{2}) \quad (1.75)$$

avec  $\chi_{kl}$  les constantes anharmoniques. En règle générale, le potentiel anharmonique est calculé numériquement, il n'existe que le cas de la molécule diatomique où il est possible de l'obtenir analytiquement, on appelle cette solution analytique le potentiel de Morse (voir Figure 1.2).

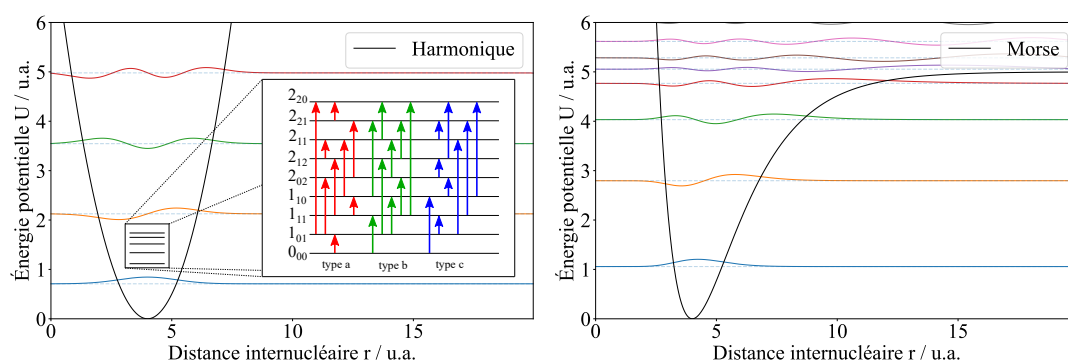


FIGURE 1.2 – Simulation du potentiel harmonique à gauche et anharmonique à droite (ici le potentiel de Morse comme exemple) ainsi que leurs fonctions propres. Les pointillés donnent la valeur des niveaux d'énergies dans chaque cas.

Il peut être important de mentionner, que ce soit dans le cas harmonique ou anharmonique, que l'énergie est non nulle quelle que soit la valeur de  $v$ . Ce qui veut dire que dans l'état fondamental de vibration, en rotation pure, il reste toujours une contribution de la vibration dans l'énergie totale de la molécule, qui ne peut être négligée.

## 1.6 Une meilleure approximation : le rotateur semi-rigide

L'hypothèse utilisée jusqu'à maintenant était de considérer la molécule comme rigide. En réalité, par effet centrifuge du à la rotation, les liaisons sont distordues et soumises à des forces de rappel, causant ainsi une déformation de la structure d'équilibre. De ce fait, les moments d'inertie ne peuvent plus être considérés comme constants et indépendants des niveaux de rotation. Autrement dit, plus la molécule tourne vite, plus elle subit la distorsion centrifuge. Il s'agit alors de s'intéresser au couplage rotation-vibration (dernier terme des équations (1.21), (1.22)), qui dans la plus plupart des cas est faible devant la rotation pure. Il peut alors être traité comme une perturbation de l'Hamiltonien du rotateur rigide (1.28) en ajoutant des termes d'ordres supérieurs en  $\hat{J}$  [36] :

$$\hat{H}_{sr} = \hat{H}_{rr} + \hat{H}_{dc} = \hat{H}_{rr} + \sum_n \hat{H}_{dc}^{(n)} \quad (1.76)$$

avec  $\hat{H}_{dc}^{(n)}$  l'Hamiltonien de distorsion centrifuge d'ordre  $n$ . À l'ordre 1, il s'écrit [24] :

$$\hat{H}_{dc}^{(1)} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \hat{J}_\gamma \hat{J}_\delta \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z \quad (1.77)$$

où les  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  sont les constantes de distorsion centrifuge quartiques introduites par Wilson [37]. Il montre qu'il est possible de les relier aux constantes de forces du potentiel harmonique [38] (voir 1.5). Le problème rencontré étant qu'il y avait trop de constantes de distorsion centrifuge non nulles et que certaines restaient indéterminées malgré les tentatives d'ajustement aux données expérimentales. Watson montre qu'il est possible de réduire jusqu'à cinq le nombre de paramètres à déterminer expérimentalement par transformation unitaire de l'Hamiltonien, qui ne change en aucun cas les vecteurs et valeurs propres de ce dernier [39]. Il propose deux réductions possibles pour l'Hamiltonien de distorsion centrifuge [24] :

- la réduction A (asymétrique) où seuls les éléments de matrices non nuls dans la base du rotateur rigide satisfont la condition  $\Delta K = 0, \pm 2$ .  $\hat{H}_{dc}^{(1)}$  peut se décomposer ainsi :

$$\hat{H}_{dc}^{A(1)} = -\Delta_J \hat{J}^4 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K \hat{J}_z^4 - \frac{1}{2} [\delta_J \hat{J}^2 + \delta_K \hat{J}_z^2, \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2] \quad (1.78)$$

- la réduction S (symétrique) où les termes en  $\hat{J}_z$  dans les éléments non diagonaux de la matrice du rotateur rigide dans la base  $|J, K, M\rangle$  sont supprimés.  $\hat{H}_{dc}^{(1)}$  peut se décomposer ainsi :

$$\hat{H}_{dc}^{S(1)} = -D_J \hat{J}^4 - D_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - D_K \hat{J}_z^4 + d_1 \hat{J}^2 (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + d_2 (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) \quad (1.79)$$

En règle générale, la réduction S est utilisée dans le cas de toupies presque symétriques i.e. qui ont un paramètre de Ray  $\kappa$  proche de -1 ou de 1. Quant à la réduction A, elle est utilisée dans le cas de toupies asymétriques. Comme fait précédemment, il est possible d'écrire les éléments de matrice des deux réductions [24] :

- réduction A :

$$\langle J, K, M | \hat{H}_{dc}^{A(1)} | J, K, M \rangle = -\Delta_J J^2 (J+1)^2 - \Delta_{JK} J (J+1) K^2 - \Delta_K K^4 \quad (1.80)$$

$$\langle J, K, M | \hat{H}_{dc}^{A(1)} | J, K \pm 2, M \rangle = - \left\{ \delta_J J (J+1) + \frac{1}{2} \delta_K [K^2 + (K \pm 2)^2] \right\} \times f(J, K) \quad (1.81)$$

- réduction S :

$$\langle J, K, M | \hat{H}_{dc}^{S(1)} | J, K, M \rangle = -D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J (J+1) K^2 - D_K K^4 \quad (1.82)$$

$$\langle J, K, M | \hat{H}_{dc}^{S(1)} | J, K \pm 2, M \rangle = d_1 J (J+1) \times f(J, K) \quad (1.83)$$

$$\langle J, K, M | \hat{H}_{dc}^{S(1)} | J, K \pm 4, M \rangle = d_2 \times g(J, K) \quad (1.84)$$

$$\text{avec } g(J, K) = \{ [J(J+1) - K(K \pm 1)] [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] \\ \times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)(K \pm 3)] [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 4)] \}^{\frac{1}{2}} \quad (1.85)$$

Il est possible de continuer le développement à l'ordre 2 et 3. Il est possible de consulter les livres de Gordy et Cook [24] et de Townes [25] pour plus d'informations.

Comparées au modèle du rotateur rigide, les transitions de celui semi-rigide seront déplacées vers de plus basses fréquences. Aussi, on verra apparaître des transitions à cause d'une pseudo levée de dégénérescence en  $K$ . Naturellement, les constantes de distorsion centrifuge renseignent sur la flexibilité de la molécule : les composés aromatiques

polycycliques ont tendance à être plutôt rigides, leurs constantes de distorsion seront assez faibles. Les monoterpènes, quant à eux, sont plus flexibles et auront des constantes plus grandes.

## 1.7 Règles de sélection

Jusqu'à présent, il a été question d'exprimer un Hamiltonien pouvant représenter au mieux une molécule afin de prédire et d'étudier son spectre rotationnel. Son expression a permis de décrire les niveaux d'énergies en fonction du type de rotateur. Or, ce que l'on observe, ce ne sont pas les niveaux d'énergies, mais des transitions entre ces niveaux. Depuis un niveau d'énergie, seuls certains sont accessibles. Ce sont les règles de sélection.

Pour les déterminer, il faut se pencher sur les composants du moment dipolaire de transition  $\mathbf{M}$  donnée par :

$$\mathbf{M} = \langle J, K, M | \mu | J, K, M \rangle \quad (1.86)$$

La dépendance en  $\mu$  signifie que la molécule doit posséder un moment dipolaire permanent pour que l'on puisse observer un spectre de rotation. Après développement, on peut montrer que l'on a des règles sur chacun des nombres quantiques [24] :

— Pour les toupies linéaires :

$$\Delta J = \pm 1; \quad \Delta M = 0, \pm 1 \quad (1.87)$$

— Pour les toupies symétriques :

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta K = 0; \quad \Delta M = 0, \pm 1 \quad (1.88)$$

— Pour les toupies asymétriques :

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta M = 0, \pm 1 \quad (1.89)$$

Pour cette catégorie, le développement est bien plus compliqué du fait que ce type de molécule, en général, possède trois moments dipolaires différents. Aussi, cela doit se faire au travers de la théorie des groupes, en analysant le comportement des fonctions d'onde par rapport aux opérateurs de symétrie du groupe  $D_2$  (groupe



dans lequel on retrouve les ellipsoïdes de rotation). Finalement, on peut classer les transitions en fonction de la composante du moment dipolaire :

règles de sélection		type	dipôle
$\Delta K_a$ pair	$\Delta K_c$ impair	a	$(\mu_a \neq 0)$
$\Delta K_a$ impair	$\Delta K_c$ impair	b	$(\mu_b \neq 0)$
$\Delta K_a$ impair	$\Delta K_c$ pair	c	$(\mu_c \neq 0)$

TABLEAU 1.3 – Règles de sélection en fonction des pseudo nombres quantiques  $K_a$  et  $K_c$ . Adaptées de la référence [24].

Les transitions sont également classées par branche en fonction de la valeur de  $\Delta J$  :

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

Les toupies sphériques n'ont pas eu leur propre développement dans cette partie, car de par leurs noms, elles ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Elles n'ont donc pas de spectre de rotation pure (état fondamental). Dire que la molécule doit posséder un moment dipolaire permanent était une forme d'approximation : il est possible d'obtenir un moment dipolaire induit par déformation, soit à cause de la distorsion centrifuge (si son impact est assez fort sur la structure), soit par vibration (dans un état excité de vibration). On peut alors observer des transitions pour des molécules qui ne possèdent pas de moment dipolaire permanent.



## Matériels et méthodes

### 2.1 Calculs de chimie quantique

Le principe des calculs de chimie quantique est de décrire, à partir de l'équation de Schrödinger, une espèce chimique (atome, molécule, ion, radical, complexe de Van der Waals), en appliquant la théorie (et ses approximations) précédemment développés. A priori, il est assez facile de déterminer les niveaux d'énergies de rotation à partir d'une structure, peut-être un peu moins dans le cadre des molécules asymétriques (dans le cas de la rotation pure) où le besoin d'une machine de calculs se fait sentir. Encore faut-il déterminer leur structure à l'équilibre : là est l'intérêt des calculs de chimie quantique. Pour plus de détails, il est possible de consulter les références [40, 41] concernant les méthodes *ab initio* et les références [42-44] concernant les méthodes DFT. La référence [45] peut être également consultée.

Déterminer une structure signifie trouver la ou les configurations possibles où l'énergie est minimale, pouvant représenter la réalité. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, il est facile de trouver les différentes configurations, que ce soit de manière classique ou quantique. Lorsque l'on augmente la taille du système (atome d'hélium, molécules diatomiques), cela complexifie le problème au point qu'il devienne insoluble sauf si l'on pose des approximations. En fonction de la taille des systèmes étudiés, on trouve plusieurs méthodes basées sur des approches différentes :

**La dynamique moléculaire** : La dynamique moléculaire est une technique de simulation numérique qui permet de modéliser l'évolution d'un système composé de

particules au fil du temps. En pratique, elle consiste à simuler le mouvement d'un ensemble de quelques dizaines à quelques milliers de particules dans un environnement donné. La dynamique moléculaire est basée sur les lois de Newton. Elle est utilisée dans divers domaines, tels que les sciences des matériaux, l'étude des molécules organiques, des protéines, de la matière molle et des macromolécules.

**La mécanique moléculaire :** Les calculs dont il est question ici sont généralement rapides et s'appuient sur la physique classique. Dans ce contexte, la molécule est envisagée comme un ensemble de boules (représentant les atomes) maintenues ensemble par des ressorts (symbolisant les liaisons chimiques). En connaissant la longueur de chaque liaison, les angles entre les différentes liaisons, ainsi que la force nécessaire pour comprimer ou étirer ces liaisons, il est possible de calculer l'énergie totale de la molécule. En modifiant la géométrie de la molécule, on peut déterminer la configuration qui présente la plus basse énergie, c'est-à-dire la structure moléculaire la plus stable.

**La méthode semi-empirique :** Les calculs semi-empiriques se situent à un niveau intermédiaire entre les méthodes de mécanique moléculaire, qui sont plus rapides, et les calculs *ab initio*, qui sont plus lents. Ils reposent également sur la résolution de l'équation de Schrödinger, ce qui les rend plus précis que les méthodes de mécanique moléculaire, mais moins coûteux en termes de temps de calcul que les calculs *ab initio*. Ils utilisent des paramètres empiriques, c'est-à-dire des valeurs ajustées sur des données expérimentales, pour résoudre l'équation de Schrödinger sans avoir besoin de calculer les intégrales complexes (notamment les intégrales bi-électroniques) impliquées dans les calculs *ab initio*.

**La méthode *ab initio* :** Les calculs *ab initio* sont connus pour leur précision, mais ils sont en effet relativement lents et coûteux en termes de temps de calcul. Ils consistent à résoudre l'équation de Schrödinger en fournissant l'énergie et la fonction d'onde pour chaque configuration électronique possible. Cependant, résoudre l'équation de Schrödinger pour des molécules ayant plus d'un électron est extrêmement complexe et nécessite l'utilisation de nombreuses approximations. Les calculs *ab initio* sont fondés uniquement sur la théorie de la mécanique quantique et visent à obtenir une solution exacte, ce qui les rend très précis, mais aussi intensifs en ressources de calcul. Ils sont souvent utilisés pour étudier des systèmes moléculaires de petite à moyenne taille ou pour effectuer des calculs de

haute précision dans des domaines.

**La théorie de la fonctionnelle de la densité** : Elles résolvent également l'équation de Schrödinger, mais contrairement aux méthodes *ab initio* et semi-empiriques, elles se servent de la densité électronique. Elles sont généralement plus rapides que les calculs *ab initio*, mais plus lentes que les calculs semi-empiriques.

Plus les calculs seront précis (limités par leurs approximations) sur la structure, plus les paramètres moléculaires seront proches des valeurs réelles. Mais, cela s'accompagne d'un plus gros coût de calculs. L'avènement de l'informatique et du HPC (High Performance Computing) ont permis l'utilisation de méthodes plus coûteuses qu'il y a plusieurs années, mais toujours limitées par la taille des systèmes étudiés. Un compromis doit être fait sur les méthodes utilisées en fonction de la taille de l'espèce chimique.

Il s'agit de s'intéresser maintenant à la partie électronique (1.11) de l'équation de Schrödinger après avoir utilisé l'approximation de Born-Oppenheimer. Pour des raisons de simplicité, on réécrit l'Hamiltonien électronique en unité atomique :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_{\mathbf{r}_i} - \sum_{i,I}^{n,N} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1)$$

où les termes de cette équation proviennent des équations (1.4, 1.6, 1.8). Le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons, le deuxième le potentiel électrostatique noyaux-électrons et le dernier le potentiel électrostatique électron-électron. Cet Hamiltonien peut être écrit sous la forme d'une somme d'Hamiltonien mono-électronique interagissant avec l'ensemble des noyaux et du terme d'interaction électron-électron :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}_i} - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (2.2)$$

On rappelle que  $n$  est le nombre d'électrons,  $N$  le nombre de noyaux et  $Z_I$  la charge du noyau  $I$ . Dans la suite de cette partie, il s'agira d'explicitier différentes méthodes pour résoudre l'équation aux valeurs propres découlant de l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.3)$$

Résoudre cette équation signifie obtenir les énergies  $E_e$  et les fonctions d'onde électroniques  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  et donc avoir accès à la structure de la molécule ainsi que ses

propriétés physico-chimiques. Le choix de la méthode ainsi que la façon dont les fonctions d'onde sont représentées influenceront la précision de ces dernières.

### 2.1.1 La méthode Hartree-Fock

Parmi les méthodes *ab initio* existantes, la méthode Hartree-Fock (HF) reste la plus "simple". Elle repose sur le principe que la complexité à résoudre l'équation de Schrödinger est liée au terme d'interaction électron-électron  $\hat{V}_{ee}$ . Hartree propose de considérer les électrons comme des particules indépendantes les unes des autres [46-48], ce qui va avoir pour conséquences que :

- le terme d'interaction électron-électron  $\hat{V}_{ee}$  de l'Hamiltonien électronique (2.2) peut être négligé ;
- la fonction d'onde électronique peut être décomposée comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques  $\phi(\mathbf{r}_i)$  contenant l'information sur le spin de l'électron.

L'Hamiltonien et la fonction d'onde électroniques s'écrivent alors :

$$\hat{H}^H = \sum_{i=1}^n \hat{h}(\mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

$$\Psi^H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.5)$$

Il est important de mentionner que dans ce cas, il y a autant de fonctions d'onde mono-électroniques (spin-orbitales) que d'électrons. En réalité, il est possible que leurs nombres diffèrent, car il est possible d'ajouter des orbitales virtuelles (orbitales existantes, mais non occupées). L'énergie totale électronique est juste la somme des énergies des spin-orbitales :

$$E^H = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^H \quad (2.6)$$

L'approximation de Hartree reste limitée :

- Si l'on permute deux électrons, la fonction d'onde totale reste inchangée : elle devrait normalement être opposée à celle initiale, c'est le principe d'exclusion de Pauli. Il nous dit que pour des fermions (électrons), la fonction d'onde totale d'un état quantique donné doit être asymétrique par permutation.

- Négliger totalement le terme d'interaction électron-électron n'est pas correct : si l'on prend deux électrons voisins, leur interaction sera d'autant plus forte qu'ils sont proches et auront un impact non négligeable sur l'énergie totale

C'est ce que montre Fock en 1930 [49]. Il montre aussi qu'avec un choix approprié de produits et de combinaisons linéaires de fonctions d'onde mono-électronique, il est possible d'obtenir des fonctions d'onde satisfaisant le principe d'exclusion de Pauli.

Slater propose, la même année, une méthode bien plus simple permettant de construire une "bonne" fonction d'onde, respectant le principe de Pauli [50]. Sa méthode se base sur le calcul d'un déterminant : une ligne correspond à un même électron que l'on placerait dans chacune des spin-orbitales et une colonne correspond aux différentes configurations d'électrons dans la même spin-orbitale. Il s'écrit de la façon suivante :

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_n(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_n) & \phi_2(\mathbf{x}_n) & \dots & \phi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

avec  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  où  $\sigma_i$  est le spin de l'électron  $i$ . De cette manière, chaque électron est traité dans un potentiel créé par le reste des électrons, on parle de l'approche en champ moyen.

Il reste toutefois un dernier problème : celui de l'évaluation du potentiel électron-électron dans l'Hamiltonien. Fock propose une réécriture de l'Hamiltonien mono-électronique en introduisant un nouvel opérateur, l'opérateur de Fock :

$$\hat{F}(\mathbf{x}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{HF}(\mathbf{x}) \quad (2.8)$$

Fock reprend l'Hamiltonien mono-électronique décrit par Hartree en lui ajoutant le potentiel électron-électron  $\hat{V}^{HF}$ . Il propose de l'écrire sous la forme d'un terme d'interaction Coulombienne dû à leurs charges et d'un terme d'échange traduisant l'effet d'échange de deux électrons pour respecter le principe d'exclusion de Pauli.  $\hat{V}^{HF}(\mathbf{x})$  s'écrit :

$$\hat{V}^{HF}(\mathbf{x}) = \sum_i^n (\hat{J}_i(\mathbf{x}) - \hat{K}_i(\mathbf{x})) \quad (2.9)$$

L'opérateur de Fock se développe ainsi :

$$\hat{F}(\mathbf{x}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \sum_j^n (\hat{J}_j(\mathbf{x}) - \hat{K}_j(\mathbf{x})) \quad (2.10)$$

En résumé, le premier terme (issu de Hartree) traduit l'énergie cinétique de l'électron ainsi que de son interaction avec l'ensemble des noyaux. Le deuxième terme (aussi appelé bi-électronique) traduit l'interaction Coulombienne. Le troisième terme n'a pas vraiment d'équivalent classique, découlant de l'indiscernabilité des électrons et de l'asymétrisation de la fonction d'onde. Les opérateurs  $\hat{J}_i$  et  $\hat{K}_i$  sont définis comme :

$$\hat{J}_i \phi_j(\mathbf{x}_j) = \left[ \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}_i) \phi_i(\mathbf{x}_i)}{\mathbf{r}_{ij}} d\mathbf{r}_i \right] \phi_j(\mathbf{x}_j) \quad (2.11)$$

$$\hat{K}_i \phi_j(\mathbf{x}_j) = \left[ \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}_i) \phi_j(\mathbf{x}_i)}{\mathbf{r}_{ij}} d\mathbf{r}_i \right] \phi_j(\mathbf{x}_j) \quad (2.12)$$

On définit les équations Hartree-Fock, donnant les valeurs propres et vecteurs propres :

$$\hat{F}_i(\mathbf{x}_i) \phi_i(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}_i) \quad (2.13)$$

La valeur propre  $\varepsilon_i$ , énergie de la spin-orbitale  $\phi_i$ , est donné par l'évaluation de l'opérateur de Fock :

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \phi_i \rangle \quad (2.14)$$

$$= h_{ii} + \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.15)$$

où  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont les intégrales Coulombienne et d'échange et s'écrivent comme :

$$J_{ij} = \langle \phi_i | \hat{J}_i | \phi_j \rangle \quad K_{ij} = \langle \phi_i | \hat{K}_i | \phi_j \rangle \quad (2.16)$$

L'Hamiltonien Hartree-Fock est la somme des Hamiltoniens mono-électroniques de Fock :

$$\hat{H}^{HF} = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i \quad (2.17)$$



L'énergie Hartree-Fock se calcule donc en évaluant la fonction d'onde  $\Psi^{HF}$  sur l'Hamiltonien  $\hat{H}^{HF}$  :

$$\begin{aligned} E^{HF} &= \langle \Psi^{HF} | \hat{H}^{HF} | \Psi^{HF} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Il est important de souligner, que contrairement à la théorie de Hartree, l'énergie n'est pas juste la simple somme des énergies de chaque spin-orbitale. Sinon, on aurait compté deux fois la répulsion électronique de chacun des électrons. La théorie HF permet de déterminer l'énergie du système moléculaire en se basant sur une approche "champ moyen" pour décrire l'interaction électron-électron. Cette description ne prend pas en compte de manière globale la structure électronique et la répulsion électronique : les électrons sont corrélés entre eux et ne peuvent pas être pris deux à deux. Ce faisant, l'énergie calculée  $E_e^{HF}$  n'est pas tout à fait égale à l'énergie réelle  $E_e^0$ , cette différence est appelée "énergie de corrélation" :

$$E^c = E^0 - E^{HF} \quad (2.19)$$

Elle représente une fraction de l'énergie totale, mais reste toutefois importante à déterminer dans le but de décrire au mieux la structure électronique. Cette énergie de corrélation peut être calculée par des méthodes appelées "post Hartree-Fock", dont l'une (MPn) est décrite ci-après.

En réalité, l'utilisation du déterminant de Slater permet de décrire la fonction d'onde électronique de manière correcte, mais reste incomplète. Les fonctions d'onde doivent être créées à partir de plusieurs déterminants. Les fonctions contenues dans les déterminants n'ont pas été explicitées dans cette partie. Il existe un grand nombre de choix et certains seront abordés dans la suite de ce manuscrit.

### 2.1.2 Le principe variationnel et la méthode SCF

Comme on a pu le voir dans la partie précédente, en construisant la fonction d'onde avec un ou plusieurs déterminants de Slater, il est possible de déterminer l'énergie électronique. Cependant, il y a deux problèmes :

- Imaginons que l'on ait les fonctions pour décrire chacun des atomes (voir partie 2.1.5), comment choisit-on quelles orbitales atomiques seront occupées ?
- Pour calculer l'énergie d'une spin-orbitale  $i$ , nous avons besoin d'avoir accès à l'ensemble des autres orbitales pour le calcul des intégrales bi-électroniques. Pour une spin-orbitale  $j \neq i$ , c'est le même principe incluant la spin-orbitale  $i$  qui est jusqu'à présent inconnue.

Pour répondre à ces deux questions, il nous faut introduire le principe variationnel et la méthode SCF pour *Self Consistent Field*, Champ Auto-Cohérent en français.

Le principe variationnel impose que l'énergie calculée par une méthode, ici HF par exemple, sera toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte du système.

$$E^{HF} = \frac{\langle \Psi | \hat{H}^{HF} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E \quad (2.20)$$

où  $E$  est l'énergie exacte du système.

En principe, en considérant que les paramètres du système ne sont pas exactement égaux à leurs valeurs réelles, en les faisant varier, il est possible de trouver une nouvelle énergie, qui sera plus faible que précédemment, mais toujours plus grande que sa valeur exacte. Dans le cas d'un calcul de structure électronique, on peut alors démarrer d'un déterminant de Slater choisi de manière arbitraire, que l'on peut appeler un *guess*. Puis, on calcule l'énergie HF ainsi que les énergies propres, on fait varier les paramètres (poids de chaque orbitale atomique par exemple) du déterminant, on réitère jusqu'à converger vers une valeur limite. Ce processus est la méthode SCF. Ce faisant, même si l'énergie et la fonction représentant l'orbitale  $i$  est incorrecte, elle sera corrigée à l'étape suivante.

### 2.1.3 La méthode Møller-Plesset

La théorie de perturbation de Møller-Plesset du  $n$ -ième ordre (MP $n$ ) [51] est l'une des théories développées pour traiter la corrélation électronique qui n'est pas incluse dans la théorie HF. Il s'agit d'un cas particulier de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger [52] dans laquelle l'Hamiltonien d'ordre zéro est choisi comme étant l'hamiltonien Hartree-Fock et où le potentiel  $\hat{V}$  est traité comme étant la perturbation :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad \hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n \hat{F}_i(\mathbf{x}_i) \quad (2.21)$$

$\hat{V}$  correspond à l'opérateur de perturbation, qui est donc la différence entre l'interaction de Coulomb électron-électron et le potentiel HF :

$$\hat{V} = \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \hat{V}^{HF}(\mathbf{x}) = \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n (\hat{J}_i(\mathbf{x}) - \hat{K}_i(\mathbf{x})) \quad (2.22)$$

La fonction d'onde  $\Psi$  est décrite comme une somme de déterminants de Slater :

- un déterminant  $\Psi_0$  est l'ordre zéro, correspond au déterminant utilisé dans la partie HF
- des déterminants incluant des mono-excitations  $\Psi_a^r$  (un électron passant d'une spin-orbitale ( $a$ ) à une autre ( $r$ )), di-excitations  $\Psi_{ab}^{rs}$ , etc..

L'énergie d'ordre zéro  $E^{(0)}$  est l'évaluation de l'ordre 0 de l'Hamiltonien et peut être donnée par la somme des énergies des orbitales occupées :

$$E^{(0)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}^{(0)} | \Psi_0 \rangle = \sum_i^n \varepsilon_n \quad \text{avec} \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (2.23)$$

La correction énergétique à l'ordre 1 est donnée par l'évaluation de la fonction d'onde  $\Psi_0$  sur l'opérateur de perturbation et s'écrit sous la forme d'intégrale Coulombienne et d'intégrale d'échange :

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{V}^{HF} | \Psi_0 \rangle \quad (2.24)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.25)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.26)$$

On peut remarquer que la somme de l'ordre zéro et de l'ordre un donne l'énergie HF :

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \sum_i^n \varepsilon_n - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.27)$$

$$= \sum_{i=1}^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) = E^{HF} \quad (2.28)$$

Ce que l'on vient de montrer est que MP1 est équivalent à faire un calcul HF. Aussi, on

peut montrer, grâce au théorème de Brillouin [53], que la correction à l'ordre un est nulle lorsque l'on démarre depuis HF. En effet, ce théorème implique que les mono-excitations n'ont pas de contribution sur la fonction d'onde à l'ordre un dans le cas des systèmes à couche fermée.

La correction à l'ordre deux  $E^{(2)}$  est donnée par la contribution des déterminants di-excités :

$$E^{(2)} = \sum_{a<b}^{occ} \sum_{r<s}^{vir} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{E^{(0)} - \epsilon_{ab}^{rs}} \quad (2.29)$$

Les sommes se font sur les orbitales occupées et virtuelles. Cette énergie est l'énergie de corrélation électronique qui manquait dans la théorie HF. On peut montrer que le terme  $\epsilon_{ij}^{ab}$  peut se réécrire comme :

$$\epsilon_{ij}^{ab} = E^{(0)} + \epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b \quad (2.30)$$

L'énergie de corrélation s'écrit alors :

$$E_c^{MP2} = E^{(2)} = \sum_{a<b}^{occ} \sum_{r<s}^{vir} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (2.31)$$

L'énergie totale du système est alors donnée par la somme de l'énergie HF et de l'énergie à l'ordre deux :

$$E^{MP2} = E^{HF} + E_c^{MP2} \quad (2.32)$$

En partant du principe variationnel, on peut remarquer que cette énergie de corrélation sera toujours négative. Par contre, cette méthode n'est pas une méthode variationnelle a contrario de la méthode HF. Ce qui veut dire qu'elle peut donner des énergies en deçà de l'énergie exacte de l'état fondamental. Il est possible de pousser le développement à l'ordre trois ou quatre pour inclure une corrélation plus dynamique, mais les coûts de calculs sont beaucoup importants. Au regard des méthodes *Coupled-Cluster* [54-57], ces niveaux de calculs ne sont pas rentables ( $N^5$  pour MP2,  $N^6$  pour MP3,  $N^7$  pour MP4 avec  $N$  le nombre de primitives). Par rapport aux coûts de calculs, la méthode MP2 donne des très bons résultats, même s'il a été montré que les méthodes MPn peuvent converger lentement voire osciller [41].

### 2.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) a révolutionné les calculs quantiques (surtout au début des années 60 où la réelle difficulté était la puissance accessible pour faire des calculs) en remplaçant la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base. Cette approche permet de formuler le problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps ou bicorps en utilisant la densité électronique comme paramètre clé. La DFT, qui est largement utilisée de nos jours, offre l'avantage de traiter efficacement des systèmes de tailles variées, allant de quelques atomes à des agrégats de grande taille, dans un temps de calcul raisonnable.

Historiquement, la DFT trouve ses origines dans les travaux de L.H. Thomas [58] et E. Fermi [59] dans les années 1920, qui ont développé un modèle basé sur la densité électronique homogène. Des améliorations ultérieures ont été apportées par Dirac (1930) et J.C. Slater (1951), introduisant respectivement un terme d'échange [60] et en utilisant un potentiel local pour étudier un gaz uniforme [61]. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou  $X_\alpha$ , a été essentiellement utilisée en physique du solide. Cependant, le formalisme théorique fondamental de la DFT a été établi dans les années 1960 par P. Hohenberg et W. Kohn [62]. Les références [44, 63, 64] peuvent être consultées pour plus de détails.

#### Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les fondements théoriques de la DFT reposent sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [62]. Le premier de ces théorèmes démontre que la densité  $\rho(\mathbf{r})$  constitue l'unique fonction requise pour dériver l'ensemble des caractéristiques électroniques d'un système dans son état fondamental. Elle contiendrait autant d'informations que l'Hamiltonien moléculaire. La densité électronique est définie comme :

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) = \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.33)$$

où  $\Psi$  est la fonction d'onde électronique. Par souci de simplicité, la densité sera écrite comme  $\rho(\mathbf{r})$  par la suite.

Elle permet de remonter au nombre  $n$  d'électrons du système :

$$n = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

Ce théorème stipule aussi que le potentiel d'interaction entre les électrons et les noyaux, également appelé potentiel extérieur  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , peut être déterminé, à une constante près, à partir de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Ce théorème est applicable lorsque la densité est à la fois  $n$ -représentable (c'est-à-dire qu'on peut retrouver  $n$  à partir de la densité) et  $V$ -représentable (c'est-à-dire qu'on peut retrouver  $\rho(\mathbf{r})$  à partir du potentiel électronique). Les électrons sont considérés en mouvement dans une boîte suffisamment grande en interaction avec le potentiel extérieur. Cette approche conduit à l'écriture d'une fonctionnelle qui exprime l'énergie totale comme somme de leurs énergies cinétiques  $T[\rho]$  et potentielles  $V_{ee}[\rho]$  et  $V_{ext}[\rho]$  :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.35)$$

$$= F[\rho] + V_{ext}[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

où  $F[\rho]$  est la partie fonctionnelle qui ne dépend pas de  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et est appelée fonctionnelle universelle :

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.37)$$

Comme dans la théorie HF, il est possible de décomposer le terme  $V_{ee}[\rho]$  en un terme Coulombien et un terme d'échange :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + K[\rho] \quad (2.38)$$

Au final, on a ces deux équations :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \quad (2.39)$$

Le deuxième théorème énonce que le principe variationnel s'applique également à la densité électronique. Si  $\rho$  est une densité d'essai, l'énergie  $E[\rho]$  est inévitablement supérieure à l'énergie de l'état électronique fondamental  $E$ . Si l'on suppose que  $E[\rho]$  est

une fonction différentiable, le principe variationnel s'applique :

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \right\} = 0 \quad (2.40)$$

et donne l'équation d'Euler-Lagrange où  $\mu$  joue le rôle du multiplicateur de Lagrange :

$$\mu = \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.41)$$

L'idée maintenant est de pouvoir déterminer  $F[\rho]$ .

### Les équations de Kohn-Sham (KS)

Kohn et Sham [65] ont considéré un gaz d'électrons où la fonction d'onde  $\Psi_s$  était décrite par un déterminant de Slater. La densité électronique peut alors s'écrire en fonction des spin-orbitales  $\phi_i$  :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (2.42)$$

La fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho]$  et celle universelle  $F[\rho]$  sont les mêmes que précédemment :

$$E[\rho] = F[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \quad (2.43)$$

Ils ont ensuite supposé que ces électrons n'étaient pas en interaction les uns avec les autres mais conservent la même densité électronique. L'énergie cinétique n'est alors plus la même. Pour compenser cette approximation, deux termes sont introduits dans la nouvelle fonctionnelle  $F[\rho]$  : un terme d'interaction Coulombienne, l'énergie d'Hartree  $V_H[\rho]$  et un terme d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

$$F[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.44)$$

avec :

$$T_s[\rho] = \sum_i^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \Delta \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad V_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.45)$$

Vu que la densité est supposée conservée, les deux fonctionnelles universelles sont censées être égales. Cela nous permet d'exprimer le terme d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_H[\rho] \quad (2.46)$$

On peut alors le décomposer en termes d'échange et de corrélation :

$$E_x[\rho] = V_{ee}[\rho] - V_H[\rho] \quad (2.47)$$

$$E_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.48)$$

L'énergie totale s'écrit alors :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.49)$$

En reprenant l'équation d'Euler-Lagrange, on obtient :

$$\mu = \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial V_H[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

On peut alors définir un potentiel pour l'énergie d'Hartree et pour le terme d'échange-corrélation :

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\partial V_H[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.51)$$

On peut aussi décomposer le potentiel d'échange-corrélation en somme d'un potentiel d'échange et un potentiel de corrélation, en reprenant les équations (2.46) et (2.47) :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \quad V_x(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_x[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad V_c(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_c[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.52)$$

Naturellement, on peut introduire un potentiel dit effectif  $V_s(\mathbf{r})$  appelé le potentiel de Kohn-Sham comme :

$$V_s(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$



Au final :

$$\mu = \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + V_s(\mathbf{r}) = T_s(\mathbf{r}) + V_s(\mathbf{r}) \quad E[\rho] = T_s[\rho] + V_s[\rho] \quad (2.54)$$

On peut remarquer que le multiplicateur de Lagrange correspond à l'énergie totale du système. Donc l'équation de Schrödinger s'écrit comme :

$$[\hat{T}_s(\mathbf{r}) + \hat{V}_s(\mathbf{r})] \Psi_s(\mathbf{r}) = \mu \Psi_s(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

Comme la fonction d'onde  $\Psi_s$  est un déterminant de Slater et que  $\mu$  est la somme de toutes les énergies  $\varepsilon_i$  de chacune des spin-orbitales  $\phi_i$ , on peut alors projeter cette équation sur l'ensemble des  $\phi_i$  :

$$[\hat{T}_s(\mathbf{r}) + \hat{V}_s(\mathbf{r})] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

Qui s'écrit plutôt sous la forme suivante et est la première équation de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + \hat{V}_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

avec l'Hamiltonien mono-électronique de Kohn-Sham :

$$h_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta + \hat{V}_s(\mathbf{r}) \quad (2.58)$$

L'ensemble des équations de Kohn-Sham sont regroupées ci-dessous :

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + \hat{V}_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.59)$$

$$V_s(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.60)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (2.61)$$

Le développement de Kohn-Sham permet d'obtenir des équations similaires aux équations d'Hartree-Fock, qui sont aussi basées sur le principe variationnel comme on a pu le voir. La différence notable entre ces deux méthodes est que celle-ci permet d'obtenir l'énergie exacte, incluant la corrélation électronique, ce que la méthode HF ne permet pas. C'est notamment pour cela que l'on peut dire que l'énergie est la somme des éner-

gies issues de l'équation de Kohn-Sham. Point intéressant qui peut être souligné, la DFT utilise un potentiel local a contrario de la méthode *ab initio* qui se base sur un potentiel non-local, mais nécessite une correction pour prendre en compte la corrélation électronique.

Néanmoins, la résolution de ces équations ne peut pas se faire de manière analytique, contrairement aux méthodes *ab initio* : les intégrales doivent être calculées numériquement sur une grille de point du fait que les fonctionnelles impliquent une densité électronique en puissance fractionnaire.

La méthode de Kohn-Sham a permis de décrire la fonctionnelle universelle  $F[\rho]$  en introduisant d'autres termes. Cependant, un de ces termes n'a pas été explicité : le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}(\mathbf{r})$ . Il existe plusieurs d'approximations pour le décrire. Certaines seront détaillées ci-dessous.

**Approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*)** Cette approximation a été introduite par Kohn et Sham [65] où les électrons sont considérés comme un gaz uniforme. La fonctionnelle échange-corrélation s'écrit comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{uni}(\rho)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.62)$$

Le terme  $\varepsilon_{xc}^{uni}(\rho)$  correspond à l'énergie d'échange-corrélation particulière d'un gaz d'électron uniforme infini qui aurait une densité  $\rho$ . Ce terme peut être décomposé, comme précédemment, en un terme d'échange et un de corrélation. Celui d'échange est donné par Dirac [60] et Slater [61] et peut être calculé de manière analytique :

$$\varepsilon_x^{uni}(\rho) = -\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{1}{3}} \quad (2.63)$$

Par contre, la partie corrélation ne peut pas être calculée analytiquement. La seule manière a été de la déterminer grâce à une méthode de Monte-Carlo quantique [66] sur un nombre de densités électroniques pour ajuster les paramètres. Les deux fonctions les plus connues sont celle de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [67] et celle de Perdew et Wang [68].

**Approximation du gradient généralisé (GGA : *Generalized-Gradient Approximation*)**

L'approximation dont nous discutons ici a émergé suite à l'échec de l'approximation de l'expansion du gradient (GEA : *Gradient-Expansion Approximation*).

Il est important de noter que la GEA était une progression naturelle au-delà de l'approximation de la densité locale (LDA) et fut initiée par Kohn et Sham [65]. Le but était de corriger le désavantage de la LDA qui ne fonctionne a priori que sur des systèmes dans lesquels la densité varie lentement. Pour comprendre la GEA et son échec, il faut commencer par considérer un gaz d'électrons uniforme comme avec la LDA. En introduisant ensuite un potentiel externe faiblement variable  $v(\mathbf{r})$  et en développant l'énergie d'échange-corrélation en termes de gradients de densité, on obtient une correction sur l'approximation précédente :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] + \int C_{xc}(\rho) \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} \left( \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}} \right)^2 d\mathbf{r} \quad (2.64)$$

avec  $C_{xc}(\rho)$  la somme des coefficients d'échange  $C_x(\rho)$  et de corrélation  $C_c(\rho)$  du développement de Taylor. Le fait d'avoir considéré un potentiel externe variant lentement, la GEA ne fonctionne que lorsque le gradient de densité réduit est petit. Pour certains systèmes, le gradient de densité réduit est bien trop important dans certaines régions, au point où les résultats donnés par la GEA sont pires que ceux donnés par la LDA.

Suite à cet échec, l'approximation du gradient généralisé (GGA) est développée dans les années 1980, toujours en considérant les électrons comme un gaz uniforme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.65)$$

L'idée est de prendre en compte non seulement la densité locale  $\rho(\mathbf{r})$  comme le fait la LDA mais aussi son gradient  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  : on parle alors d'approche semi-locale. La fonctionnelle est ici sous sa forme générale où  $f$  est une fonction donnée.

Plusieurs fonctionnelles GGA ont été développées, parmi lesquelles les plus reconnues et couramment utilisées sont celles de Becke 88 (B88 ou B) [69], Lee-Yang-Parr (LYP) [70], Perdew-Wang 91 (PW91) [71, 72] et Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [73]. En comparaison avec les approches LDA, les méthodes GGA se révèlent généralement plus efficaces pour le calcul des structures moléculaires. Cependant, il est important de noter que malgré cette amélioration, les méthodes GGA peuvent présenter un manque de précision en ce qui concerne le calcul des énergies et des barrières liées aux états de transition.

**Approximation hybride (*Hybrid Approximation*)** Cette approche a été initialement créée pour résoudre les problèmes à longue distance que rencontrent les deux dernières approximations. Elles reposent sur le concept de mélanger l'échange et la corrélation issus des fonctionnelles GGA et LDA avec une proportion d'énergie d'échange HF. Cette idée a été avancée par Becke en 1993 [74, 75]. Notamment, il introduit l'approximation hybride à trois paramètres (3H), qui s'écrit comme :

$$E_{xc}^{3H} = aE_x^{HF} + bE_x^{GGA} + (1 - a - b)E_x^{LDA} + cE_c^{GGA} + (1 - c)E_c^{LDA} \quad (2.66)$$

où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les trois paramètres qui sont déterminés par ajustement sur des données expérimentales. La notation "HF" est employée pour indiquer que les orbitales dans ces approximations hybrides sont optimisées de manière analogue à la méthode HF, en utilisant un potentiel d'échange HF non local au lieu d'un potentiel local. Cela représente une légère extension des méthodes KS conventionnelles. L'ajout d'une composante d'échange HF présente l'avantage principal de réduire l'erreur d'auto-interaction au sein de la fonctionnelle d'échange.

Il existe de nombreuses approximations hybrides issues de cette fonctionnelle. L'une des plus connues est la fonctionnelle hybride B3LYP [76] pour Becke-3parameters-Lee-Yang-Parr qui se base sur la fonctionnelle B88 et LYP et les paramètres  $a = 0.20$ ,  $b = 0.72$  et  $c = 0.81$ .

Becke propose une approximation hybride à un paramètre en 1996 [77]

$$E_{xc}^{1H} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{DFA} + E_c^{DFA} \quad (2.67)$$

où  $E_x^{DFA}$  et  $E_c^{DFA}$  sont des fonctionnelles issues de n'importe quelle approximation. Une méthode couramment employée pour développer des approximations consiste à utiliser des fonctions paramétriques pour décrire  $E_x^{DFA}$  et  $E_c^{DFA}$ , afin d'ajuster tous les paramètres en fonction d'ensembles étendus de propriétés physicochimiques de systèmes moléculaires.

À titre d'exemple, la fonction d'échange-corrélation de Becke 97 (B97) [78] constitue une approximation GGA hybride qui implique 13 paramètres ajustés à partir des énergies d'échange et de corrélation atomiques, des potentiels d'ionisation et des affinités des protons. Un autre exemple est la fonctionnelle

d'échange-corrélation de Becke 98 (B98) [79], dérivée de B97 et comportant 10 paramètres optimisés. De même, la catégorie des fonctionnelles "Minnesota" propose des alternatives telles que les fonctionnelles d'échange-corrélation M06 et M06-2X [80], qui sont des approximations méta-GGA hybrides comportant 36 paramètres optimisés sur une vaste gamme de propriétés physicochimiques variées, englobant la thermochimie des éléments du groupe principal, les énergies des barrières réactionnelles, les interactions non covalentes, la spectroscopie électronique et la liaison des métaux de transition. Une caractéristique distinctive des fonctionnelles "Minnesota" est leur incorporation de termes relatifs aux interactions à moyenne portée.

Ces termes d'interaction à moyenne distance, lorsqu'ils s'associent à des termes d'interaction à longue portée, sont généralement désignés sous le terme de dispersion. Les phénomènes de dispersion sont d'une importance significative dans les systèmes chimiques, pouvant offrir un aperçu des interactions non covalentes comme les interactions de Van der Waals. Certaines fonctionnelles, notamment celles du type "Minnesota", intègrent la contribution de la dispersion à divers niveaux, tandis que d'autres ne la considèrent pas du tout. Néanmoins, il est possible de considérer cette dernière, par exemple dans le cas de B3LYP, en intégrant la correction dite "D3" développée par Grimme [81-83], conjuguée à la fonction d'amortissement de Becke-Johnson (*Becke-Johnson damping function*) [84, 85].

### 2.1.5 Les fonctions de base

L'idée derrière les calculs de chimie quantique est de reproduire la structure et les propriétés physico-chimiques déjà observées ou non. Jusqu'à présent, on a pu voir deux points : ils dépendent de la méthode utilisée (*ab initio*, DFT...) mais aussi de la manière dont sont représentées les orbitales atomiques et moléculaires, ce qui définira la précision du calcul par rapport à la réalité. Pour ce faire, on utilise un cadre mathématique, appelé base, constitué d'un ensemble de fonctions de base, afin de décrire les orbitales. Même pour les plus simples des atomes où il est encore possible de déterminer analytiquement l'expression de chaque orbitale, on peut observer que pour des valeurs assez grandes de rayon, il y a toujours interaction, si petite soit elle. Du point de vue de la base, une base complète ou infinie peut donner une description exacte des orbitales. Ce qui signifie

qu'il faudrait un temps et/ou des ressources infinies pour faire les calculs. On doit alors travailler sur des bases de tailles limitées, ce qui va induire une erreur sur l'énergie calculée, appelée erreur de troncation de base. Plus la base est grande, plus la description se rapproche de la réalité. Pour une base choisie, chaque atome est décrit par un ensemble de fonctions, et les orbitales moléculaires sont sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO : *Linear Combinaison of Atomic Orbital*). Les orbitales atomiques sont décrites par deux types de fonctions dans la littérature :

- Les orbitales de Slater (STO : *Slater Type Orbital*) proposées par Slater en 1930 [86]. Il s'appuie sur l'utilisation des harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  déjà connues à ce moment par la description de l'atome d'hydrogène, pour décrire la partie angulaire. Une exponentielle décroissante en  $r$  et une partie en puissance ( $n-1$ ) sont utilisées pour décrire la partie radiale. Elles s'écrivent sous la forme :

$$\zeta(\xi, n, l, m, r, \theta, \phi) = N_{nlm\xi} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.68)$$

où :

- $N_{nlm\xi}$  sont les constantes de normalisation
- $n, l, m$  sont les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique respectivement
- $\xi$  est l'exposant radial caractérisant la taille de l'orbitale représentée
- $r$  est la distance séparant le noyau de l'électron
- $Y_{lm}$  sont les harmoniques sphériques
- Les orbitales gaussiennes (GTO : *Gaussian Type Orbital*) proposées par Boys et McWeeny en 1950 [87] :

$$g(\alpha, a, b, c, r) = N_{abc\alpha} x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (2.69)$$

où :

- $N_{abc\alpha}$  sont les constantes de normalisation
- $a, b, c$  sont les exposants des coordonnées cartésiennes. Leur somme  $L$  joue le même rôle que le nombre quantique principal  $n$  dans le cas des STOs :  $L = 0, 1, 2, 3 \dots$  correspond aux orbitales s, p, d et f respectivement
- $\alpha$  est l'exposant radial

- $x, y, z$  sont les coordonnées cartésiennes
- $r$  est la distance séparant le noyau de l'électron, donnée par la relation  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

À noter que ces fonctions peuvent être appelées "primitives" dans la littérature et dans les codes de calculs de chimie quantique. Les STOs sont les fonctions de base décrivant le mieux les orbitales atomiques, mais très coûteuses au niveau du traitement numérique. Les GTOs ont été créées dans l'optique de réduire les coûts de calculs imposés par les STOs. Elles ont l'avantage de pouvoir traiter les intégrales mono- et bi-électroniques de manière analytique. Mais à titre de comparaison, une GTO décrira moins bien une orbitale atomique qu'une STO. En réalité, les GTOs ont été créées de sorte à pouvoir approximer une STO par une combinaison linéaire de GTOs. Il existe une infinité de combinaisons linéaires, mais l'idée est de choisir la "plus petite" combinaison de GTOs qui rend compte le mieux possible de la STO que l'on veut décrire : on parle alors de contraction ou de fonctions de base contractées. On peut les écrire sous cette forme [88] :

$$X^L(r) = N \sum_k^{K_A} c_k N_k x^{a_k} y^{b_k} z^{c_k} e^{-\alpha_k r^2} \quad (2.70)$$

où :

- $N$  est la constante de normalisation de la contraction
- $c_k$  est la constante de contraction, le poids de chaque primitive  $k$
- $N_k$  est la constante de normalisation de la primitive  $k$
- $K_A$  correspond au degré de la contraction

À noter que les valeurs de  $K_A$  et de  $c_k$  sont propres à chaque base et sont constantes. Pour un nombre de GTOs choisies pour représenter une STO, il existe une infinité de choix sur les poids ainsi que la normalisation. Cependant, si ces poids sont bien choisis, et que pour ce nombre de GTO choisis, l'orbitale atomique est bien représentée, alors la base est dite minimale. Autrement dit, le nombre de GTOs utilisé est minimum, il n'est pas nécessaire d'en ajouter. Dans le cas des STOs, cela veut simplement dire qu'il faut une seule STO pour décrire une orbitale atomique. Il est important de souligner que ces fonctions sont les fonctions qui seront dans le déterminant de Slater précédemment introduit.

### Les fonctions polarisantes

Une orbitale atomique de valence ne va pas jouer le même rôle qu'une orbitale de cœur lors de la formation d'une orbitale moléculaire : les électrons de valence vont plutôt participer à la formation des liaisons et vont avoir tendance à "se déplacer" à contrario des électrons de cœur, qui seront localisés au niveau du noyau. Si l'on rapproche deux atomes, la structure électronique de chaque atome va être modifiée. Cette modification va créer un phénomène de polarisation : chaque paire d'atomes joue le rôle d'un dipôle et donc l'orbitale moléculaire résultante ne sera pas juste la simple somme des orbitales atomiques, mais une version déformée. Les STOs dont les nombres quantiques sont supérieurs à l'orbitale atomique la plus occupée, peuvent être utilisées pour construire des fonctions de polarisation. La polarisation sera prise en compte sur l'atome d'hydrogène par l'ajout d'orbitales atomiques de type p, tandis qu'elle se fera par l'ajout de type d (et éventuellement f) pour les atomes plus lourds. En règle générale, on augmente d'un le nombre quantique principal  $n$ . Dans notre cas, leur utilisation est nécessaire pour prendre en compte la déformation des doublets libres des atomes d'oxygène lors de la formation de complexes de Van der Waals.

### Les fonction diffuses

À cause de leur distance par rapport au noyau, les électrons de valence subissent moins l'interaction Coulombienne et sont donc moins liés aux atomes de la molécule. Ce qui veut dire que ces électrons peuvent interagir avec le reste de la molécule ou d'une autre molécule. On parle alors d'interactions de Van der Waals : il s'agit ici d'une interaction dipolaire (non-covalente), que l'on retrouve notamment dans les ions et complexes de Van der Waals. Au regard des orbitales atomiques, leurs portées doivent être augmentées pour rendre compte de cette interaction, elles sont diffuses. Au niveau des calculs, les fonctions diffuses correspondent à des fonctions avec un exposant radial faible, i.e. qui s'étalent moins vite.

En fonction de la précision attendue, des phénomènes physiques (notamment la flexibilité du nuage électronique, interaction longue portée) dont on veut rendre compte et du temps de calcul disponible, il est possible de créer une base plus ou moins grande. Il en existe un bon nombre mais seules certaines seront explicitées dans ce manuscrit.



### Les bases de Pople : bases à valence séparée

John Pople propose d'augmenter le nombre de fonctions de base pour représenter les orbitales de valence [89, 90], pour ajouter plus de flexibilité dues à leur interaction avec le milieu extra-atomique (liaison chimique, Van der Waals). Il introduit un nouveau type de base, que l'on appellera couramment les bases de Pople, de type multiple-zêta. Elles sont connues pour être intermédiaires entre les bases minimales et les bases de très haute qualité. Ces ensembles de bases ont la particularité d'être modulables, offrant la flexibilité d'ajuster l'ensemble de la base ou non pour chaque cas d'étude. Les orbitales de cœur sont décrites à l'aide d'une combinaison linéaire de primitives gaussiennes, équivalent à une STO. Chaque orbitale de valence est ensuite représentée par deux primitives gaussiennes (double-zêta) ou plus (triple-zêta ...). La nomenclature générale utilisée pour décrire ces ensembles d'orbitales est de la forme N - XYZ ..., où N est un nombre entier indiquant le nombre de primitives gaussiennes utilisées pour construire la STO des orbitales de cœur. X, Y, Z sont des nombres entiers indiquant le nombre de primitives gaussiennes utilisées pour construire chaque orbitale de valence. Le nombre d'entiers suivant le tiret indique l'indice de zêta multiple de l'ensemble de base.

Pour ajouter des fonctions de polarisation à ces ensembles de bases, on utilise la lettre "G" suivie d'une parenthèse contenant deux lettres indiquant le moment angulaire de la fonction de polarisation. La première lettre correspond aux fonctions ajoutées sur les atomes de la deuxième période du tableau périodique et la deuxième aux fonctions ajoutées sur l'atome d'hydrogène. Usuellement, on met des orbitales de type d pour les atomes de la deuxième période et des types p pour l'atome d'hydrogène. Il peut être intéressant de signaler que l'on peut trouver la notation G\* pour G(d) et G\*\* pour G(d,p).

Pour les fonctions diffuses, il suffit d'ajouter un "+" pour les rajouter à l'ensemble des atomes, excepté l'hydrogène. Un deuxième "+" permet de prendre en compte les hydrogènes.

Un exemple peut être fait sur la base 6-311++G(d,p) :

- 6 : les orbitales de cœur sont représentées par une contraction de 6 gaussiennes
- 311 : le 3 indique que l'on a une triple-zêta pour représenter les orbitales de valence. On a donc 3 contractions de 3, 1, 1 gaussiennes respectivement.
- ++ : des fonctions diffuses sont ajoutées sur l'ensemble des atomes, y compris l'hydrogène, pour prendre en compte les interactions longues portées.

- G(d,p) : l'ajout de fonctions sur les atomes de la deuxième période et l'atome d'hydrogène pour la polarisation.

### Les bases de Dunning : bases à corrélation consistante

Un autre type de base multiple-zêta tout aussi connu sont les bases de Dunning [91] (*Correlation Consistent and Polarized Valence n-Zeta*). Elles sont spécifiquement conçues pour les méthodes prenant en compte la corrélation électronique ou post Hartree-Fock. Ces bases ont été optimisées telles qu'elles rendent compte de la corrélation électronique. La nomenclature de ces bases est typiquement celle-ci : (aug-)cc-pVXZ avec  $X = D (2), T (3), Q (4), 5, 6$ . L'abréviation "cc" pour la corrélation (*Correlation Consistent*), la lettre "p" pour les fonctions de polarisation (*Polarized*), et les expressions "VDZ, VTZ, VQZ, V5Z et V6Z" pour indiquer le nombre de contractions utilisées pour décrire les orbitales de valence (*Valence n-Zeta*). Il est également possible d'ajouter des fonctions diffuses en ajoutant le terme "aug-". Un exemple courant de cette classe d'ensembles de base est la aug-cc-pVTZ, qui prend en compte les fonctions diffuses et polarisantes, en décrivant les orbitales de valence par trois contractions de gaussiennes.

Par la suite, Dunning a proposé une extrapolation vers une base infinie, en appliquant ces bases sur différents systèmes (en particulier des systèmes diatomiques), en variant la taille des bases utilisées sur différentes méthodes de calcul. Elle est donnée par l'équation suivante [92] :

$$E_X = E_{CBS} + \alpha e^{-(X-1)} + \beta e^{-(X-1)^2} \quad (2.71)$$

avec  $X$  le nombre de contractions. il est important de signaler que les valeurs de  $\alpha$  et de  $\beta$  sont propres à chaque système et ne sont pas pertinentes à exploiter. La limite de base complète CBS (*Complete Basis Set*) donne une estimation extrapolée des résultats des calculs de base finie aux résultats correspondant à la base complète dite infinie. En l'occurrence, la formulation donnée est faite sur l'énergie, mais peut très bien être appliquée à d'autres paramètres moléculaires telles que les constantes de rotation par exemple. A priori, cette méthode supprime toute erreur due à l'approximation de combinaison linéaire des orbitales atomiques et donne des résultats plus proche des valeurs expérimentales.

### L'erreur de superposition d'ensembles de base (BSSE)

La notion d'erreur de superposition des ensembles de base (BSSE : *Basis Sets Superposition Error*) a été introduite par Boys et Bernardi [93]. Cela se produit lorsque deux atomes (A et B) sont proches l'un de l'autre. L'ensemble de base de l'atome A sera superposé à l'ensemble de base de l'atome B décrivant deux fois la même énergie de stabilisation (ou de liaison). Ainsi, l'énergie totale est inférieure à ce qu'elle devrait être. L'énergie corrigée s'écrit alors sous la forme d'un terme non-corrigé provenant d'un calcul réalisé à un niveau théorique donné et d'un terme de correction :

$$E_{corr} = E_{calc} + E_{BSSE} \quad (2.72)$$

Pour calculer l'énergie totale corrigée, il faut calculer l'énergie de l'atome A en présence de la base de l'atome B et l'énergie de l'atome B en présence de la base de l'atome A. En les soustrayant à l'énergie de l'atome A et à celui de l'atome B dans leur base respective, on obtient alors cette correction :

$$E_{BSSE} = E_A^A + E_B^B - E_A^{AB} - E_B^{BA} \quad (2.73)$$

où les exposants correspondent aux bases (A : l'énergie est calculée dans la base de A ; AB : l'énergie est calculée dans la base A en tenant compte de la superposition de la base B) et les indices aux atomes.

Cette correction peut être calculée de manière numérique dans certain logiciel comme Gaussian. Dans ce cas, il faudra utiliser l'option *counterpoise* (voir Chapitre 3 partie 3.5.1). Une autre manière pour éviter d'avoir à faire cette correction est de déterminer l'énergie, par exemple, en la déterminant dans la limite de base complète (CBS) précédemment évoquée dans le cadre des bases de Dunning.

## 2.2 Lien entre théorie et expérience

Depuis des décennies, avec l'amélioration des théories en parallèle de celle de l'informatique en général, l'utilisation des calculs de chimie quantique comme support en spectroscopie s'est imposée jusqu'à se démocratiser. Les calculs sont de plus en plus précis et/ou plus rapide, dépendant de la taille du système.

En spectroscopie rotationnelle, l'utilisation des calculs se fait à différentes échelles. Premièrement, les premiers calculs réalisés permettent d'établir des prédictions sur le spectre rotationnel. Ces prédictions sont un point clé nécessaire pour l'analyse et sans elles, il nous est impossible d'interpréter le spectre et donc commencer l'analyse. Ces premiers calculs n'ont pas besoin d'être de haut niveau.

D'autres calculs plus élevés pourront être effectués dans le cas d'études complexes ou afin de pousser plus loin l'analyse. On peut citer le cas d'un paysage conformationnel complexe ou un mouvement de grande amplitude.

Finalement, les calculs peuvent être amenés à être comparés aux résultats expérimentaux afin de déterminer quel niveau de calcul est le plus adapté à l'étude et la reproductibilité des propriétés de l'espèce en question.

De l'autre côté, les résultats expérimentaux contribuent à l'amélioration des méthodes théoriques existantes et à l'élaboration de nouvelles approches. On citera l'exemple des fonctionnelles hybrides développées précédemment. C'est également le cas où les analyses sont bien trop complexes et donc les modèles actuels ne sont plus suffisants. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux modèles afin de pouvoir construire des Hamiltoniens effectifs de plus en plus complexes, rendant compte des spectres expérimentaux observés.

Ainsi, la synergie entre la théorie et l'expérience est présente à tous les niveaux. Elle est cruciale aussi bien pour les théoriciens comme les expérimentateurs, permettant de progresser dans la description de la structure à l'échelle moléculaire ainsi que l'interaction avec la lumière. De plus, les deux parties contribuent à renforcer la fiabilité et la précision des résultats obtenus.

### 2.2.1 Méthodologie

Cette partie est consacrée à la méthodologie mise en place lors de l'étude d'un nouveau système. Elle est divisée en plusieurs étapes :

1. **Détermination de la (les) structure(s)** : Dans le cas où le système ne possède qu'une seule structure, elle est simplement construite à l'aide d'un logiciel comme Gaussview [94] ou Chemcraft [95]. Dans l'autre cas où le système est plus complexe et peut admettre plusieurs structures (conformations) différentes, il est alors nécessaire de passer par la mécanique moléculaire. Elle consiste à explorer

l'ensemble des structures possibles en deçà d'un seuil en énergie fixé par l'utilisateur. La mécanique moléculaire consiste à modéliser les atomes et molécules en utilisant des approximations classiques pour décrire leurs mouvements, au travers de champs de force. Ces derniers permettent de modéliser un ensemble de potentiel choisi comme l'interaction Coulombienne ainsi que de paramètres comme les angles.

Dans notre cas, la mécanique moléculaire permet de sonder l'ensemble des paramètres liés à la structure tels que les distances inter-atomiques, les angles, les torsions. Une liste de structure est alors créée. Des logiciels comme CREST développé par Grimme [96] permettent de faire cette étape.

Au final, dans les deux cas, un petit calcul HF est fait pour obtenir des géométries de départ physiquement possible. En effet, l'utilisation de la mécanique moléculaire permet d'obtenir rapidement l'ensemble des structures possibles, mais elles restent classiques. C'est-à-dire qu'elles ne correspondent pas exactement à leur "vraie" structure. La méthode HF permet juste de passer sur l'approche quantique. Cette étape permet de **définir un point de départ sur le paysage conformationnel**. Elle peut déjà donner une idée des structures observables via leurs énergies.

2. **Calculs de niveau intermédiaire** : Les structures obtenues précédemment, en priorité les structures de plus faibles énergies, sont optimisées en utilisant les méthodes B3LYP et/ou B98 avec les bases 6-311++G(d,p) et aug-cc-pVTZ respectivement. Cette étude est déjà suffisante pour commencer les analyses, car elles fournissent déjà des paramètres moléculaires corrects. Cette étape permet de **clarifier le paysage conformationnel** : à ce stade, l'ordre peut évoluer depuis celui donné par la méthode HF mais a priori restera le même à présent.
3. **Calculs de haut niveau** : Les structures sont optimisées avec la méthode MP2 et la base aug-cc-pVTZ. Cette étape permet de **figer le paysage conformationnel** : il doit être le même que l'étape précédente. Cependant, il arrive que les deux paysages diffèrent. Comme mentionné auparavant, c'est à ce stade que la comparaison depuis les résultats expérimentaux est réalisée et permet d'aider à l'analyse du paysage conformationnel. Les paramètres moléculaires issus de cette étape peuvent être utilisés en parallèle de ceux obtenus en DFT pour aider à

l'analyse du spectre lorsqu'elle s'avère plus compliquée et que la structure n'a pas encore été identifiée. En effet, il a été observé à de nombreuses reprises que les fréquences expérimentales étaient localisées entre celles données par la DFT et celles données par la méthode *ab initio*, ce qui peut parfois aider.

À noter que les méthodes et bases choisies ici, surtout les méthodes, sont dépendantes de l'utilisateur : chacun aura ses méthodes et bases favorites. Les bases en général dépendent de la méthode choisie dans la plupart des cas, mais peuvent être choisies en fonction de l'affinité de l'utilisateur. Par exemple, les bases de Pople ont été optimisées pour être utilisées sur des méthodes comme B3LYP, les bases de Dunning plutôt sur les fonctionnelles hybrides comme B98.

## 2.3 La technique de spectroscopie par impulsions micro-ondes

Cette partie a pour but de présenter la technique de spectroscopie par impulsions micro-ondes ainsi que les instruments expérimentaux associés. On distinguera deux types de dispositifs expérimentaux :

- Le spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) couplé à une cavité Fabry-Perot
- Le spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) à dérive de fréquence

Le principe de fonctionnement est sensiblement le même à l'exception de certains détails. Un développement de chacun des points sera fait pour comprendre en globalité le fonctionnement des dispositifs expérimentaux. Ensuite, une brève comparaison sera faite. Les deux types de dispositifs se basent sur la spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier, qui est une spectroscopie d'émission. Le principe est d'étudier sur fond noir les espèces chimiques mélangées dans un gaz porteur (inerte tel que l'hélium, le néon ou l'argon). Le mélange est alors introduit à l'aide d'un injecteur par un petit orifice dans une cavité maintenue sous vide afin de créer un jet supersonique. Une brève impulsion micro-onde est utilisée pour polariser l'ensemble de molécules. Le signal provenant de l'interaction avec le gaz est enregistré en fonction du temps. Via une transformée de Fourier, on obtient le spectre en fréquence du signal précédent.

En ce qui concerne le premier dispositif cité, il en existe actuellement deux au

PhLAM. Pour plus de détails, il est possible de consulter l'article de Dreizler [97], le manuscrit de thèse de S. Kassi [98], le manuscrit de l'HDR de D. Petitprez [99].

Concernant le spectromètre à dérive de fréquence, il est possible de se reporter aux articles du groupe de Brooks Pate [100, 101] ainsi qu'au manuscrit de thèse de N. Osseiran [102] pour plus de détails, en particulier son développement et ses caractéristiques.

### 2.3.1 Le jet supersonique

Le jet supersonique est obtenu par détente d'un gaz sous pression à travers un orifice (trou ou fente) vers une enceinte maintenue à basse pression. Les multiples collisions qui se produisent lors de cette détente convertissent l'énergie interne thermique (translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle) en énergie cinétique de translation le long de l'axe du jet. Ce phénomène peut être retrouvé dans les réacteurs d'avions de chasse ainsi que les tuyères de fusées.

Un jet est dit supersonique lorsque sa vitesse d'écoulement est supérieure à la vitesse du son dans le même milieu. Si l'on considère le gaz comme étant parfait, on peut alors écrire la vitesse locale du son comme suit :

$$a = \sqrt{\gamma r T} = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}} \quad (2.74)$$

où  $\gamma$  est l'indice adiabatique, rapport des chaleurs spécifiques,  $r$  la constante des gaz parfaits massique,  $T$  la température et  $M$  la masse molaire du gaz. On peut alors introduire le nombre de Mach afin de comparer sa vitesse locale  $u$  à celle du son  $a$  :

$$M = \frac{u}{a} = \frac{u}{\sqrt{\gamma r T}} \quad (2.75)$$

Le nombre de Mach peut être vu comme le rapport de l'énergie cinétique de l'ensemble du gaz par rapport à l'énergie cinétique liée à l'agitation thermique, une partie de son énergie interne. Plus  $M$  est grand, plus la différence entre les deux est grande et plus le transfert entre les deux est important.

Pour la suite, nous allons considérer un gaz, dit parfait, sous détente dans une conduite convergente, en écoulement unidirectionnel, en l'absence de forces de frottement, sans échange de travail ni de chaleur avec l'extérieur, et en négligeant les forces de pesanteur. À l'instant  $t_1$ , le gaz est dans la conduite, il y a une pression  $P_1$  avant le gaz et  $P_2$  à la

sortie, telle que  $P_1 > P_2$ . Au temps  $t_2$ , le gaz acquiert une vitesse due à la différence de pression et se déplace dans la conduite.

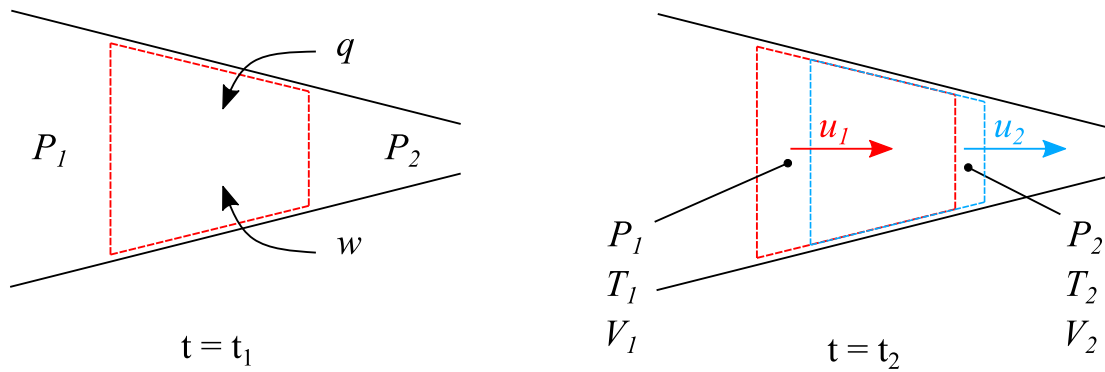


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'un gaz détendu dans une conduite convergente.

Si l'on effectue un bilan d'énergie, en considérant que l'on travaille par unité de masse, entre ces deux instants, on obtient :

- Le travail des forces de pression extérieures :  $w_p = P_1 v_1 - P_2 v_2$
- Le travail extérieur (turbine, compresseur) :  $w$
- Le transfert thermique extérieur :  $q$
- L'énergie interne :  $e$
- L'énergie cinétique :  $\frac{1}{2}u^2$

Si l'on regarde en régime permanent, c'est équivalent à faire le bilan sur les deux volumes 1 et 2 représentés ci-dessous qui est à la différence des volumes aux instants  $t_1$  et  $t_2$ .

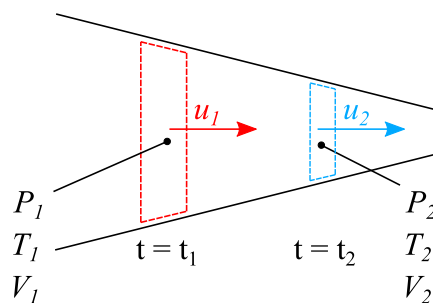


FIGURE 2.2 – Bilan énergétique d'un gaz détendu dans une conduite convergente.



Ce qui donne en termes d'équation :

$$\Delta\varepsilon = \left( \frac{1}{2}u_2^2 + e_2 \right) - \left( \frac{1}{2}u_1^2 + e_1 \right) \quad (2.76)$$

avec  $\Delta\varepsilon$  la variation massique de l'énergie interne. Si l'on applique le premier principe de la thermodynamique, on obtient :

$$\Delta\varepsilon = w_p + w + q = P_1v_1 - P_2v_2 + w + q \quad (2.77)$$

Il est possible de simplifier cette dernière équation :

- Les écoulements supersoniques sont des processus adiabatiques, il n'y a pas d'apport d'énergie sous forme de transferts thermiques lors du processus. Donc  $q = 0$
- Il n'y a ni compresseur ni turbine. Donc  $w = 0$

En remaniant les équations (2.76) et (2.77) et en tenant compte des simplifications, on peut alors écrire :

$$\frac{1}{2}u_2^2 + e_2 + P_2v_2 = \frac{1}{2}u_1^2 + e_1 + P_1v_1 = \text{constante} \quad (2.78)$$

En introduisant l'enthalpie massique  $h = e + Pv$ , cette équation se réécrit comme suit :

$$\frac{1}{2}u_2^2 + h_2 = \frac{1}{2}u_1^2 + h_1 = \text{constante} \quad (2.79)$$

Cette équation est connue sous le nom de l'équation de Barré de Saint-Venant. Elle est l'une des trois équations de conservation, ici de l'énergie, des écoulements supersoniques. Elle traduit l'échange de l'énergie cinétique en énergie interne et vice-versa.

Toujours dans le cas d'un écoulement unidirectionnel, les équations de conservation s'écrivent :

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{du}{u} + \frac{dA}{A} = 0 \Rightarrow Q_m = \rho u A = \text{constante} \quad (2.80)$$

$$\frac{dp}{\rho} + u \times du = 0 \quad (2.81)$$

$$h + \frac{1}{2}u^2 = h_0 \quad (2.82)$$

$Q_m$  est le débit massique du fluide de masse volumique  $\rho$  traversant une section  $A$  avec une vitesse d'écoulement  $u$ .  $p$  est la quantité de mouvement du fluide.  $h$  est l'enthalpie massique du fluide lorsque sa vitesse d'écoulement vaut  $u$ .  $h_0$  est l'enthalpie massique d'arrêt, lorsque sa vitesse est nulle, ce qui signifie que c'est aussi son enthalpie totale. La première équation traduit la conservation de la masse, la seconde la conservation de la quantité de mouvement et pour finir, la troisième est celle que l'on a vu précédemment, la conservation de l'énergie, en considérant un fluide "à l'arrêt" puis mis en mouvement.

Pour un gaz parfait, on décrit sa chaleur spécifique massique à pression constante comme suit :

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \Rightarrow h = c_p T + h(T = 0 \text{ K}) \quad (2.83)$$

En reprenant l'équation de Barré de Saint-Venant (2.82), on obtient cette nouvelle équation :

$$c_p T_0 = c_p T + \frac{1}{2} u^2 \quad (2.84)$$

où  $T_0$  est la température initiale du gaz, aussi appelée température totale ou température d'arrêt. L'interprétation physique que l'on peut faire est que l'enthalpie d'arrêt (aussi appelé génératrice) est partiellement convertie en énergie cinétique, ce qui a pour effet d'abaisser la température du gaz. Si l'on reprend le concept du nombre de Mach introduit précédemment, plus il est grand, plus le refroidissement est important. Imaginons que l'on veuille atteindre le zéro absolu grâce à un jet supersonique, il faudrait atteindre un nombre de Mach infini. Cela nous permet d'introduire la vitesse limite dite de Crocco, en considérant  $T \ll T_0$  et en introduisant  $c_p = \frac{\gamma}{\gamma-1}$  :

$$u_\infty = \sqrt{2c_p T_0} = \sqrt{\frac{2\gamma T_0}{\gamma-1}} \quad (2.85)$$

Il est important de noter que la vitesse de Crocco ne dépend que de la température. Autrement dit, plus le gaz est chaud, plus la vitesse limite sera grande.

À partir de l'équation de Barré de Saint-Venant (2.82), on peut y introduire le nombre de Mach :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2} \quad (2.86)$$

Cette équation permet de déterminer le rapport des températures en déterminant  $M$  (par

sonde Pitot par exemple). On peut d'ores et déjà remarquer que plus  $\gamma$  est grand, plus le rapport des températures sera grand pour une valeur donnée de  $M$ . Autrement dit, les gaz monoatomiques ( $\gamma = \frac{5}{3}$ ) seront plus efficaces que les gaz diatomiques ( $\gamma = \frac{7}{5}$ ) vis-à-vis du refroidissement. Dans le cas d'une détente où le gaz est à température ambiante ( $T_0 = 300\text{K}$ ), les vitesses de Crocco sont de 1765, 790 et 560  $\text{m s}^{-1}$  pour He, Ne et Ar, respectivement. On peut montrer que les jets supersoniques, que l'on peut appeler détentes adiabatiques, peuvent être considérés comme isentropiques car réversibles. En utilisant la loi de Laplace, on peut alors écrire :

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\gamma = \left(\frac{n}{n_0}\right)^\gamma = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(\frac{1}{1 + \frac{\gamma-1}{2}M^2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2.87)$$

Ainsi, chaque paramètre thermodynamique peut être déterminé à partir du nombre de Mach. Il est important de souligner qu'ici,  $n$  est la densité particulaire et  $P$  est la pression statique.

En réécrivant et remaniant les équations de conservation, il est possible d'obtenir la relation de Hugoniot, qui s'écrit comme :

$$\frac{dA}{A} = (M^2 - 1) \frac{du}{u} = (1 - M^2) \left(\frac{P}{\rho u^2}\right) \frac{dP}{P} \quad (2.88)$$

Il est possible de déterminer les conditions pour obtenir un écoulement supersonique en reprenant les équations de conservation et la relation de Hugoniot :

TABLEAU 2.1 – Conditions pour obtenir un écoulement supersonique en fonction de la variation de la section de la conduite ainsi que son état initial (subsonique ou supersonique) [105].

Variation de la section (dA)	Écoulement subsonique ( $M < 1$ )	Écoulement supersonique ( $M > 1$ )
$dA < 0$	$dM > 0$	$dM < 0$
	$du > 0$	$du < 0$
	$dp < 0$	$dp > 0$
$dA > 0$	$dM < 0$	$dM > 0$
	$du < 0$	$du > 0$
	$dp > 0$	$dp < 0$

À partir de ces conditions, on peut notamment remarquer que si l'on veut accélérer un écoulement supersonique, il faut que la section soit divergente. Dans le cas où l'écoulement est subsonique, il faut que la section soit convergente : c'était le cas de l'exemple au début de cette partie pour montrer l'équation de Barré de Saint-Venant.

Jusqu'à présent, il a été question de développer les jets supersoniques sans forcément spécifier les conditions de sortie après détente. Le jet libre par exemple est le cas d'un jet qui s'écoule dans un grand volume, non confiné. C'est ce qui nous va intéresser par la suite.

### Le jet libre

On peut classer un jet libre en deux catégories : sous-détendu et sur-détendu. L'idée est de comparer la pression statique  $P$  de sortie à la pression résiduelle de la chambre  $P_{ch}$ . Cela peut se faire au travers de  $K$ , qui est le rapport de ces deux pressions, appelés *Exit Pressure Ratio* :

$$K = \frac{P}{P_{ch}} \quad (2.89)$$

Si  $K < 2$ , le jet est dit sur-détendu, si  $K > 2$ , il est alors dit sous-détendu. On qualifie un jet sous-détendu lorsque la pression de celui-ci n'a pas encore équilibré sa pression avec celle de l'environnement dans lequel il vient de déboucher. Sa pression statique est alors supérieure à la pression de la chambre, ce qui signifie que le gaz va continuer de se détendre sous l'effet de sa propre inertie, jusqu'à atteindre des pressions en deçà de la pression de l'environnement. C'est lié au caractère supersonique du jet : le gaz est comme isolé du milieu dans lequel il se détend, il est dans l'incapacité de connaître la pression ambiante puisqu'il s'écoule plus vite que les informations qui pourraient lui parvenir, qui elles, voyagent à la vitesse du son.

Lorsqu'un fluide se détend en jet libre, il est possible de distinguer trois régimes principaux en regardant le nombre de Mach :

- $M \ll 1$  : Ce régime correspond à la zone où le fluide n'a pas été détendu, typiquement dans un réservoir, avant son injection dans la chambre. Sa distribution des vitesses est bien deçà de la vitesse du son due à l'agitation thermique.
- $M = 1$  : Ce régime est atteint au niveau d'un col, passage d'une section convergente à une section divergente par exemple. C'est la seule zone où la vitesse du son est atteinte.

- $M \gg 1$  : Ce régime est le moment où le fluide est détendu. Sa vitesse d'écoulement est bien supérieure à la vitesse de propagation du son. De ce fait, la densité particulaire chute considérablement, au point que l'on peut considérer chaque particule comme isolée.

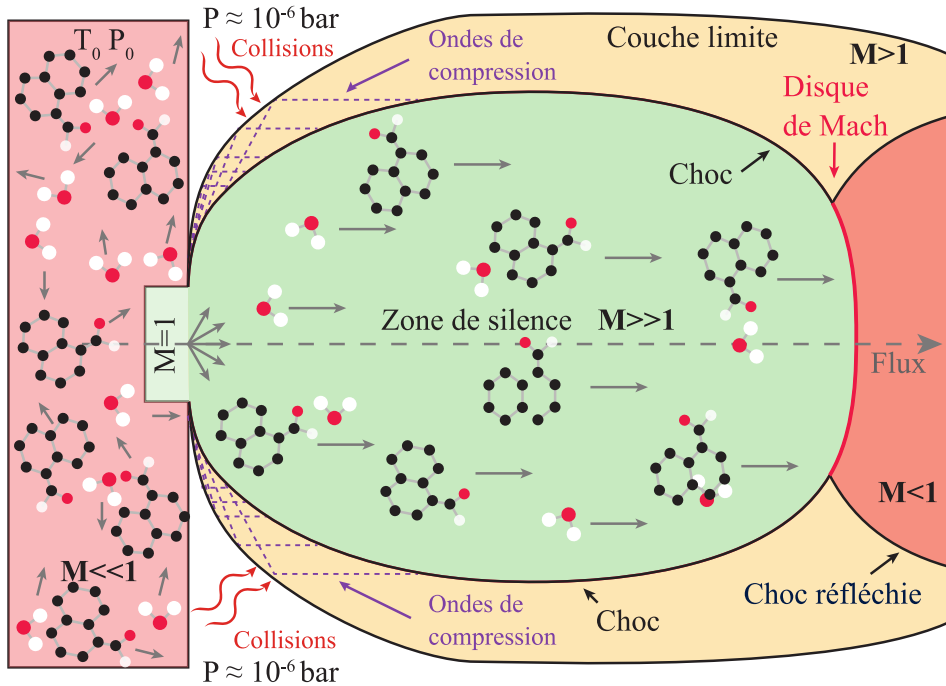


FIGURE 2.3 – Schéma représentant les différentes phases d'un jet libre supersonique. La valeur du nombre de Mach dans chaque région est également mentionnée à titre indicatif. Crédit : N. Osseiran pour la figure de base [102].

Comme on peut le voir sur la figure ci-dessus, la détente en jet libre est divergente. Le jet formé aura une forme de tonneau. Le gaz va se détendre tout en accélérant pour atteindre sa vitesse limite de Crocco, en convertissant son énergie interne. La densité chute, c'est la zone de silence. Le jet est sous-détendu. Si on attend un peu plus longtemps, le gaz s'étant détendu "trop vite", veut retourner sur un état qui est plus stable. Le jet est alors sur-détendu. Il va alors y avoir l'apparition d'une onde de choc appelée disque de Mach. À ce stade, le gaz s'est réchauffé (reste inférieur à la température  $T_0$  en diminuant sa vitesse et en augmentant sa pression). Après le disque de Mach, le processus recommence jusqu'à atteindre l'équilibre, c'est-à-dire qu'il n'y ait plus assez d'énergie pour faire une nouvelle détente. L'ensemble est entouré de couches limites, en

contact avec le gaz résiduel de la chambre. Le nombre de Mach est supérieur à 1, mais n'atteint pas de grandes valeurs a contrario de la zone de silence.

La position du disque de Mach ou longueur de la zone de silence peut être déterminée via la formule empirique suivante [105] :

$$x_M = 0.67d^* \sqrt{\frac{P}{P_{ch}}} \quad (2.90)$$

où  $d^*$  est le diamètre de l'ouverture.

### Intérêt pour la spectroscopie

Dans notre cas, pour une utilisation en spectroscopie, le jet libre sous-détendu est utilisé : dans cette configuration, on vient sonder un gaz plus froid qu'il ne le serait s'il était sur-détendu. Concernant les molécules, leurs degrés de liberté sont gelés grâce aux collisions avec le gaz environnant qui est détendu. Les molécules suivent le mouvement du gaz jusqu'à la zone de silence où elles seront isolées du reste. Dans un abus de langage, on dit que l'on refroidit les molécules.

Plus la différence d'énergie entre les degrés de liberté internes est faible, moins il faut de collisions pour la transformer en énergie de translation. En partant de ce principe, les niveaux d'énergie de rotation sont les plus efficacement refroidis, car les différences d'énergie sont faibles. Le refroidissement vibrationnel dépend fortement de la structure et de l'efficacité des collisions dans le transfert de l'énergie de translation des différents modes de vibration. L'énergie vibrationnelle est alors gelée après l'énergie rotationnelle. En termes de température, on a :  $T_{vib} \gg T_{rot} > T_{trans}$ . En général, l'ordre de grandeur de la température de rotation est inférieur à 10 K.

Arrivé dans la zone de silence, le taux de collisions dans le jet devient si faible que les degrés de liberté internes sont gelés, ce qui signifie que la distribution de l'énergie interne ne change plus. C'est dans cette zone que l'on vient sonder les molécules.

On peut alors lister les avantages et inconvénients d'utiliser un jet supersonique dans la cadre d'une utilisation pour la spectroscopie rotationnelle :

#### Avantages :

- Le jet supersonique permet un refroidissement très efficace des degrés de liberté internes de la molécule. Cela conduit à une distribution des vitesses très

étroite à l'intérieur du jet en raison des faibles températures de translation, ce qui minimise ainsi l'agitation thermique à l'origine de l'effet Doppler. La faible densité dans la zone de silence élimine l'élargissement des raies sous l'effet de la pression, normalement induit par les collisions. Par conséquent, la largeur des raies est dominée et limitée par l'élargissement naturel (dû à la durée de vie du niveau d'énergie sondé) et l'élargissement Doppler convectif dû aux vitesses radiales. Il en résulte des transitions moléculaires très étroites, dont la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) est inférieure à 10 kHz. Cela permet de faire de la spectroscopie très haute résolution.

— Le refroidissement des degrés de liberté vibrationnels et rotationnels permet de vider les niveaux d'énergie élevés et limite la population aux niveaux les plus bas. Le spectre qui en résulte est beaucoup plus simple en raison du nombre limité de niveaux peuplés : les niveaux de plus hautes énergies sont dépeuplés. Le spectre s'en retrouve plus intense, car la population est maintenant condensée dans quelques états rotationnels.

— Durant les premiers instants de la détente, de nombreuses collisions ont lieu. On distingue deux types de collisions : les collisions à deux corps et les collisions à trois corps. Les collisions à deux corps sont responsables du refroidissement des degrés internes de liberté. On peut définir un taux de collision  $Z_2$  pour ce type de collision :

$$Z_2 = \frac{P_0 d^*}{T_0} \quad (2.91)$$

Quant aux collisions à trois corps, elles sont responsables de la formation des agrégats. Dans une collision à trois corps, un des corps proviendra du gaz porteur tandis que les deux derniers seront à l'origine de l'agrégat. En d'autres termes, la situation est équivalente à la collision à deux corps. Son taux de collision s'écrit comme suit :

$$Z_3 = \frac{P_0^2 d^*}{T_0} \quad (2.92)$$

De cette manière, on peut clairement voir que la détente adiabatique permet la production d'agrégats ou autrement dit de complexes de Van der Waals. Mais aussi que l'on peut favoriser leur production en augmentant la pression et en diminuant le diamètre de l'injection.

**Inconvénients :**

- Le jet n'est pas à l'équilibre thermodynamique : il n'est pas possible de faire un calcul de population via la loi de Boltzmann. On ne peut pas faire de quantification sur les intensités et les concentrations dans le jet. Seuls les calculs avant injection peuvent être faits pour donner une idée des populations et des possibles formations.
- Dans le cas de l'étude de complexes de Van der Waals, il est difficile de contrôler la quantité de complexes formés ainsi leur distribution à cause des contraintes géométriques de l'injecteur. Dans le cas des hydrates, bien que l'on puisse déterminer la quantité d'eau injectée, il est impossible de savoir quelle quantité d'eau est utilisée dans le processus de microsolvatation.

### 2.3.2 L'interaction lumière-matière

Une fois le mélange injecté dans la chambre et ayant subi la détente adiabatique, on vient le sonder avec une impulsion micro-onde : il y a donc interaction entre la lumière émise et la matière sondée. Cependant, il n'y a pas toujours interaction : certaines conditions doivent être remplies au préalable. Cette partie est régie par les équations de Bloch qui ne seront pas détaillées ici.

Assez facilement, on peut bien imaginer qu'il existe deux phases lors de cette interaction : la phase d'excitation et la phase de relaxation (la phase de détection). La première décrit le comportement de la matière vis-à-vis de l'impulsion. La deuxième décrit quant à elle comment la matière va revenir à son état initial.

#### La phase d'excitation

Premièrement, le gaz doit posséder un moment dipolaire permanent  $\mu$ . Dans le cas contraire, il n'y a pas d'interaction. Cela a déjà été abordé dans le premier chapitre pour le cas du spectre rotationnel mais cette condition est présente aussi ici. Deuxièmement, par souci de simplicité, on va ensuite considérer notre gaz comme un système à deux niveaux d'énergies  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_f$ , isolé du milieu extérieur. On considère que l'on émet une impulsion de pulsation bien choisie  $\omega_0$  (considérée monochromatique) telle que  $\hbar\omega_0 = \varepsilon_f - \varepsilon_i$ , et d'amplitude  $E_0$ . Dans le cas contraire, il n'y a pas d'interaction.

$$E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.93)$$



L'ensemble des molécules, que l'on considère comme des dipôles, étaient jusqu'alors, orientées de manière aléatoire. L'impulsion va avoir pour effet de créer une nutation optique : les dipôles vont s'orienter suivant la même direction et créer une polarisation suivant l'axe de propagation de l'impulsion. En dérivant les équations de Bloch, on peut obtenir deux équations qui vont nous intéresser, décrivant la population de molécules ayant interagi avec l'onde et la polarisation macroscopique en fonction du temps :

$$n(t) = n_0 \cos(\Omega t) \quad (2.94)$$

$$P(t) = -i\mu n_0 \sin(\Omega t) \quad (2.95)$$

où  $n_0$  est le nombre de molécules à l'équilibre thermodynamique, à la température d'équilibre  $T_0$  du gaz et est proportionnel à la différence de population entre les deux niveaux d'énergie (Loi de Boltzmann).  $\Omega$  est la pulsation de nutation autour de l'axe de polarisation, appelée pulsation de Rabi et définie comme :

$$\Omega = \frac{\mu E_0}{\hbar} \quad (2.96)$$

Ce que traduit (2.94) est que la polarisation oscille en fonction du temps. L'idée est de déterminer la condition pour avoir une polarisation maximale du gaz, ce qui se traduira en un meilleur signal (si l'on regarde que ce paramètre). Cette condition est appelée condition  $\frac{\pi}{2}$ . Pour que la polarisation soit maximale, il faut que :

$$\sin(\Omega t) = 1 \Leftrightarrow \Omega t = \frac{\pi}{2}(2k + 1) \quad (2.97)$$

Ce qui nous permet d'en déduire le temps d'excitation (pour  $k = 0$ ) pour que la polarisation soit maximale :

$$t = \frac{\pi}{2\Omega} = \frac{h}{4\mu E_0} \quad (2.98)$$

Dans notre cas, ce temps est de l'ordre de la microseconde, ce qui correspond à un champ électrique  $E_0$  de l'ordre de  $50 \text{ V m}^{-1}$ .

### La phase de détection

Après avoir envoyé une impulsion, une polarisation macroscopique se crée. À la fin de l'impulsion, il y a relaxation de la polarisation, i.e. la polarisation décroît en fonction

du temps. Elle décroît de manière exponentielle tel un oscillateur harmonique amorti à la pulsation de l'onde excitatrice  $\omega_0$ . C'est la précession optique, c'est la décohérence de la polarisation macroscopique. Elle s'écrit comme :

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \cos(\omega_0 t) \quad (2.99)$$

avec  $P_0$  la polarisation créée par l'impulsion et  $\tau$  le temps de relaxation des cohérences introduit de manière phénoménologique. Il correspond au temps caractéristique pour atteindre une polarisation nulle, qui est de l'ordre de la centaine de microsecondes. Il rend compte de la perte des liens de phase à cause de processus d'amortissement (comme l'émission spontanée ou les collisions) entre les différents dipôles que sont les molécules. On parle alors de décohérence ou *Free Induction Decay* (FID). Le signal détecté par l'antenne est directement proportionnel à l'amplitude  $P(t)$  de la polarisation macroscopique. Il s'écrit de la façon suivante :

$$S(t) \propto P(t) \Leftrightarrow S(t) \propto \mu n_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \cos(\omega_0 t) \quad (2.100)$$

Pour faire le lien avec la spectroscopie, si la fréquence de l'impulsion micro-onde correspond à une fréquence moléculaire, c'est-à-dire une fréquence correspondant à une transition moléculaire (dans notre cas, une transition rotationnelle), alors il y aura émission d'un FID. Évidemment, le système étudié n'est pas un système à deux niveaux en réalité, mais le raisonnement reste le même. La vision classique à laquelle on peut comparer cette partie est le gyroscope et son mouvement de précession : chaque dipôle que sont les molécules vont effectuer le même mouvement que ferait un gyroscope autour de l'axe de précession jusqu'à perdre ce mouvement au cours du temps, tout en émettant le signal moléculaire.

### 2.3.3 La cavité Perot-Fabry

Après avoir polarisé le gaz, un signal moléculaire est émis dans toutes les directions dans la chambre pour ensuite être détecté par une antenne. Cependant, ce signal va être trop faible pour être détecté directement. Pour pallier ce problème, il est possible de l'amplifier avant détection, soit de manière active (électroniquement par exemple) soit de manière passive en utilisant une cavité Perot-Fabry. Une cavité Perot-Fabry (FP)

se base sur l'interféromètre éponyme en utilisant deux miroirs sphériques identiques réfléchissants (haute réflectivité  $R$ ), caractérisés par leur diamètre  $d$  et leur rayon de courbure  $R$ , séparés d'une distance  $L$ . Pour une géométrie fixe, on obtient alors une cavité résonnante : on peut montrer qu'elle joue le rôle de filtre et d'amplificateur car la distribution de l'énergie à l'intérieur de la cavité suit des règles bien définies. Non seulement elle va sélectionner certaines fréquences mais aussi, elle va les amplifier. Elles sont données par les fonctions d'Airy et sont appelées les fréquences de résonances. Une distribution spatiale du champ électromagnétique correspondant à une fréquence de résonance est appelée mode de résonance.

Les modes de résonances sont appelés les TEM<sub>mnq</sub> (*Tranverse ElectroMagnetic*).  $m$  et  $n$  caractérisent la distribution spatiale d'une coupe transverse d'un mode donné et  $q$  d'une coupe longitudinale. Les fréquences de résonance  $\nu_{mnq}$  associées à chaque mode dans la cavité sont données par l'équation suivante (dans le vide) :

$$\nu_{mnq} = \frac{c}{2L} \left[ q + \frac{1}{\pi} (m + n + 1) \arccos(\pm \sqrt{g_1 g_2}) \right] \quad (2.101)$$

avec  $g_1$  et  $g_2$  deux paramètres associés à la géométrie de chacun des miroirs, donnés par :

$$g_i = 1 - \frac{L}{R_i} \quad (2.102)$$

Ces deux paramètres sont issus de la condition de stabilité d'une cavité résonnante, s'écrivant comme :

$$0 < \left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L}{R_2}\right) < 1 \Leftrightarrow 0 < g_1 g_2 < 1 \quad (2.103)$$

Ce critère de stabilité indique si une cavité est capable ou non de confiner la lumière et de l'amplifier. On distingue deux types de mode selon leur distribution spatiale :

**Les modes longitudinaux** ou modes Gaussiens sont les modes fondamentaux d'une cavité ( $m = n = 0$ ) et sont notés TEM<sub>00q</sub>. Leur distribution est de symétrie cylindrique autour de l'axe de la cavité.

**Les modes transverses** ou modes de Hermite-Gauss sont le reste des modes ( $m + n > 0$ ). Leur distribution est plus complexe et ne coïncide nécessairement pas avec l'axe de la cavité, comme dans le cas où  $m$  et  $n$  sont pairs. Pour résumer, il n'y a

moins d'énergie le long de l'axe de la cavité.

En considérant dorénavant que l'on travaille sur des modes longitudinaux ou fondamentaux, en reprenant l'équation (2.101), on obtient :

$$v_q = v_{00q} = \frac{c}{2L}q \quad (2.104)$$

que l'on peut récrire en introduisant l'intervalle spectral libre (ISL, FSR : *Free Spectral Range* en anglais) :

$$ISL = \frac{c}{2L} \Rightarrow v_q = q \times ISL \quad (2.105)$$

Pour une famille de modes donnée, c'est-à-dire pour des valeurs fixes de  $m$  et  $n$ , l'ISL représente la distance spectrale entre deux modes.

Du point de vue de l'expérience, le jet supersonique dans notre configuration expérimentale est parallèle à l'axe de la cavité. De ce fait, la distribution de l'énergie doit être compatible avec la distribution du gaz à l'intérieur de la cavité pour obtenir une amplification maximale, c'est-à-dire qu'elle doit être concentrée sur l'axe de la cavité. Ainsi, seuls les modes fondamentaux ont un intérêt dans notre cas : au même endroit, on a le maximum de molécules présentes dans la zone où l'amplification sera maximale. Les modes transverses, quant à eux, offrent un moins bon recouvrement.

Un autre point nécessite d'être abordé : jusqu'à présent, on a considéré une géométrie fixe, ce qui veut dire que les figures d'Airy le sont ainsi que les fréquences de résonances. En termes de spectroscopie, pour amplifier un signal moléculaire à une fréquence donnée, il faut qu'elle soit proche d'un mode de cavité tout en satisfaisant à la condition  $\frac{\pi}{2}$ . À configuration fixe, ce n'est pas pratique mais il est possible de modifier les fréquences de résonance en modifiant la distance entre les miroirs. C'est ce qui est fait à l'aide d'un moteur pas à pas. Ainsi, en choisissant le "bon" ISL, on peut obtenir des cavités résonnantes sur plusieurs GHz. En pratique, on estime la variation de distance à faire via l'équation (2.104) pour chaque mode  $q$  puis on effectue une correction par un centrage de la cavité sur le mode. Cette procédure est automatisée via une interface PC et peut être utilisée pour effectuer des balayages sur une gamme spectrale donnée, qui sera pas à pas.

Il n'est pas possible de faire n'importe quelle cavité : en plus de la condition de stabilité qui limite les possibilités sur les valeurs de  $L$  et  $R$ , la diffraction vient limiter les performances de la cavité, ce qui aura pour effet de réduire son effet d'amplification ainsi que de perturber les modes de cavité. Le nombre de Fresnel  $N$  permet de quantifier

les pertes par diffraction et est donné pour une ouverture circulaire par :

$$N = \frac{a^2}{\lambda L} \quad (2.106)$$

où  $a$  est le rayon de l'ouverture,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $L$  la distance entre l'ouverture et le second miroir. Afin de minimiser les pertes par diffraction, on peut jouer sur deux éléments :

- le premier étant la taille des miroirs : ils doivent être bien plus grands que la longueur d'onde  $\lambda$
- le deuxième étant le nombre de Fresnel  $N$  : on doit avoir  $N \gg 1$ , ce qui revient à dire  $a^2 \gg \lambda L$

D'autres pertes existent également à l'intérieur de la cavité et sont principalement dues aux déformations de la géométrie des miroirs et à la présence de l'antenne. On peut alors définir un facteur de qualité pour la cavité résonnante  $Q$  défini comme le rapport entre la fréquence centrale  $\nu$  du mode et sa largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu$  :

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (2.107)$$

Les caractéristiques des deux SIMO seront données un peu plus loin dans cette partie.

### 2.3.4 L'effet Doppler

Du à l'arrangement coaxial du jet supersonique et de l'impulsion dans la cavité, on aura un effet Doppler visible sur les transitions moléculaires : chaque transition sera caractérisée par deux composantes Doppler. La vitesse de translation des molécules à l'intérieur de la cavité est très inférieure à la vitesse de la lumière ( $v \ll c$ ). Nous pouvons donc supposer que les molécules sont excitées par un champ électromagnétique stationnaire. Comme on a pu le voir précédemment, une fois excitées, les molécules vont émettre dans toutes les directions le signal de relaxation tout en continuant de se déplacer avec le jet. Ce qui signifie qu'une partie ira sur le miroir au fond de la cavité et une partie directement vers le miroir avec l'antenne. Et donc, il en résulte un effet Doppler. L'idée est de pouvoir "récupérer" la fréquence de la transition et non celles de ces composantes Doppler. On peut montrer que cette fréquence  $\nu_0$  est simplement la

moyenne arithmétique des fréquences de deux composantes :

$$v_0 = \frac{v_f + v_r}{2} \quad (2.108)$$

avec  $v_r$  la fréquence qui correspond au signal émis directement vers l'antenne et  $v_f$  celle du signal qui a été réfléchi par le miroir. On peut exprimer la vitesse du gaz en fonction de la fréquence centrale ainsi que des composantes Doppler :

$$v_g = \frac{c}{2} \frac{v_f - v_r}{v_0} \quad (2.109)$$

De cette manière, on peut noter que la vitesse du gaz influence l'écart entre les composantes Doppler. On a pu voir que chaque gaz porteur à sa propre vitesse d'écoulement. De ce fait, pour une transition donnée, l'écart sera plus grand avec du Néon qu'avec de l'Argon. On peut l'utiliser dans certains cas où l'on souhaite avoir un plus grand écart, par exemple dans le cas d'une structure hyperfine. Il peut être important de souligner que l'effet Doppler dépend aussi de la fréquence : plus la fréquence  $v_0$  sera grande, plus l'écart sera important.

### 2.3.5 La dérive de fréquence

La dérive de fréquence ou *chirp* en anglais est en quelque sorte l'opposé de ce qui a été présenté jusqu'à présent. On peut également trouver le terme *sweep* sur certains dispositifs et dans certaines références. Depuis le début, le développement de cette partie se base sur l'utilisation d'impulsions centrées sur une fréquence choisie qui s'associe parfaitement avec la cavité Perot-Fabry. La dérive de fréquence consiste à créer un signal, un *chirp*, dont la fréquence évolue au cours du temps. La fréquence peut augmenter au cours du temps, on parlera alors de *up-chirp* et peut diminuer, on parlera alors de *down-chirp*. Il existe plusieurs manières de faire évoluer la fréquence, mais on se limitera aux *chirps* linéaires.

Dans le cas d'un *chirp* linéaire, la fréquence varie linéairement avec le temps. L'enveloppe temporelle du champ électrique de ce signal est décrite de la manière suivante :

$$E(t) = E_0 e^{i(\omega_0 t + \alpha t^2)} \quad (2.110)$$

avec  $E_0$  son amplitude,  $\omega_i$  la pulsation initiale et  $\alpha$  le taux de balayage ou *chirp rate* défini en fonction de la pulsation initiale  $\omega_i$  et de la pulsation finale  $\omega_f$ , comme suit :

$$\alpha = \frac{\omega_f - \omega_i}{\tau_{imp}} \quad (2.111)$$

où  $\tau_{imp}$  est la durée totale du *chirp*. La pulsation instantanée, pulsation à un instant donné  $t$  est donnée par la relation suivante :

$$\omega = \omega_i + \alpha t \quad (2.112)$$

Dans la limite champ faible, c'est-à-dire lorsque la pulsation de Rabi  $\Omega$  est faible devant le taux de balayage  $\alpha$ , il n'y a alors pas d'inversion de la population. En considérant la durée de l'impulsion  $\tau_{imp}$  bien inférieure au temps de relaxation, la réponse de polarisation  $|P|$  pour chaque transition dans l'impulsion d'excitation "chirpée" peut être donnée par l'équation [106] :

$$|P| = \frac{2|\mu|^2 E}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \Delta N_0 \quad (2.113)$$

où  $\Delta N_0$  est la différence de population des deux états impliqués dans la transition. Le signal  $S$  détecté est directement proportionnel à la réponse de polarisation  $|P|$  et s'écrit comme :

$$S \propto |P| \Leftrightarrow S(t) \propto \omega |\mu|^2 E_0 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \Delta N_0 \quad (2.114)$$

Tout comme avec une onde monochromatique, si l'une des fréquences correspond à une fréquence moléculaire, alors il y aura émission d'un FID. Cependant, le signal résultant sera composé de plusieurs FID du fait que plusieurs transitions moléculaires seront excitées par le *chirp*. On pourra également remarquer que le signal est proportionnel au carré du moment dipolaire contrairement au cas d'une onde monochromatique. Ceci provient notamment du développement en série de Taylor du sinus présent dans les équations. Autrement dit, le technique du *chirp* est fondamentalement moins sensible.

### 2.3.6 Le système d'injection

Le système d'injection utilisé, placé à l'extérieur de la chambre sous vide poussé, permet d'injecter le mélange dans la chambre. Le gaz porteur, provenant de la bouteille

de gaz, est envoyé dans un tube en téflon ou en acier inoxydable, relié à l'injecteur. À ce stade, une partie des molécules de l'échantillon (solide ou liquide placé dans l'injecteur) est captée par le gaz porteur et envoyée dans la chambre. Les connexions entre ces composants se font via des connexions rapides (*Quick Connects*). Ce système a été conçu de sorte qu'il puisse être utilisé sur n'importe lequel de nos spectromètres.

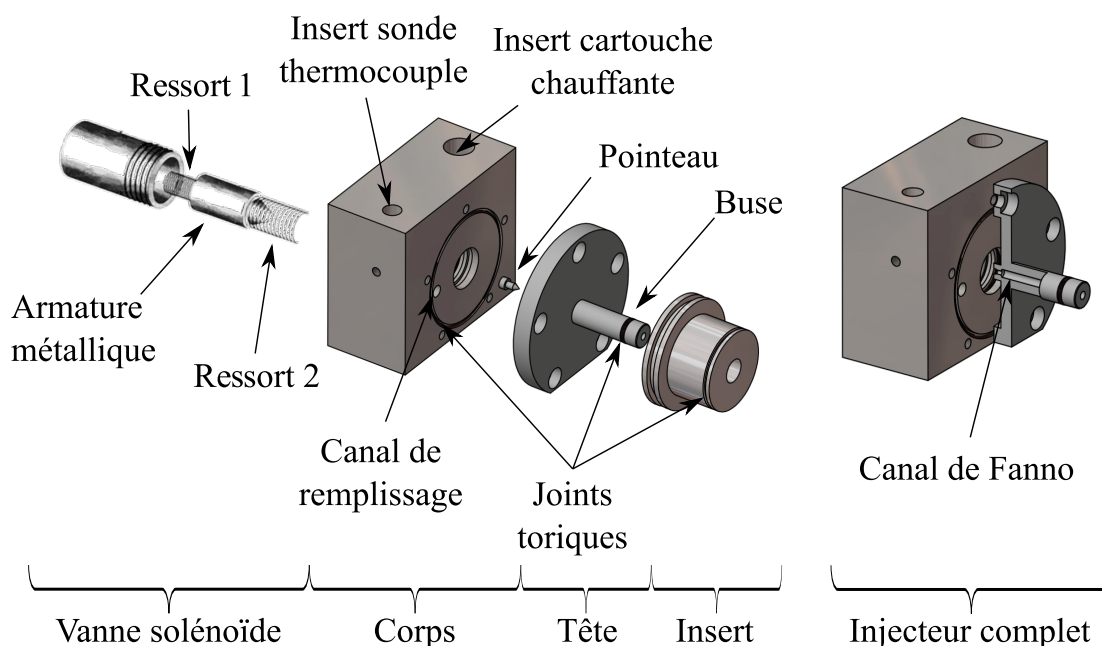


FIGURE 2.4 – Plan de l'injecteur : vue éclatée (à gauche), vue assemblée/coupée (à droite). Crédit : G. Dekyndt

L'injecteur en acier inoxydable, présenté dans la Figure 2.4, est composé de plusieurs pièces. La pièce centrale est un bloc d'acier inoxydable de 4,9 cm × 4,3 cm × 2,4 cm, appelé corps. Une pièce circulaire en acier inoxydable, adjointe au corps de l'injecteur et reliée au corps par cinq petites vis, avec une buse allongée de 2 cm de long et de 2 mm de diamètre. Cette deuxième est la tête de l'injecteur, que l'on insère dans les dispositifs expérimentaux et qui sert entre autres à créer le jet supersonique via un orifice central de 1 mm de diamètre qui s'étend le long de la buse. C'est cette partie qui contiendra notre échantillon (solide ou liquide) De l'autre côté du corps, une vanne solénoïde pulsée Series 9 General Valve est fixée par un trou fileté central. La vanne pulsée est constituée d'une vanne solénoïde qui actionne une armature métallique creuse contenant un pointeau qui s'insère dans l'orifice pour contrôler le flux de gaz. Le pointeau (ou "poppet") est



fixé en place par un ressort principal qui s'insère dans l'armature. Le tout est inséré dans la vanne, qui est serrée de sorte que l'armature soit au contact de la tête et agisse comme un bouchon. On place un deuxième ressort, plus large et plus souple que le premier, entre cette armature et la tête, pour faire un effet de va-et-vient quand la vanne est en fonctionnement. Le corps en acier possède également un canal fileté, fermé par une vis, qui est utilisé pour remplir les échantillons liquides (et parfois solides) dans le récipient après l'assemblage. En général, les échantillons solides sont insérés dans la tête avant le montage de l'injecteur. Évidemment, ayant des contacts entre plusieurs pièces métalliques, des joints toriques sont utilisés pour sceller toutes les parties mobiles afin d'éviter toute fuite.

Une des spécificités de ce type d'injecteur qui le distingue des autres est la possibilité de pouvoir le chauffer : le corps en acier comporte également deux trous sur sa face supérieure, qui servent à insérer une cartouche chauffante et une sonde thermique. Cela permet principalement d'augmenter la pression de vapeur saturante, de l'évaporer plus facilement que si on travaillait à température ambiante. Cela offre un plus large choix de molécules à étudier, notamment des molécules peu volatiles telles que les HAPs (Hydrocarbures aromatiques polycycliques, en anglais, PAHs : *Polycyclic aromatic hydrocarbons*). La température limite de travail est déterminée par le seuil de fonctionnement de la vanne et la résistance des joints toriques. Elle est aux alentours de 200 °C.

Comme on a pu le voir, l'injecteur est pulsé et ceci pour plusieurs raisons :

- La première est liée à l'interaction lumière-matière : il faut une impulsion électromagnétique pour exciter les molécules (condition  $\frac{\pi}{2}$ ) et donc un temps de relaxation pour observer le signal transitoire.
- Si l'injection était en continu, la pression résiduelle serait plus grande que si le vide était "refait" entre deux injections. Étant pulsé, la pression résiduelle est plus faible, ce qui améliore les conditions de jet, comme le refroidissement. En continu, le dispositif fonctionnerait, mais consommerait plus d'échantillons.

## 2.4 Les dispositifs expérimentaux

Comme énoncé auparavant, il existe deux types de dispositifs de spectroscopie micro-onde au PhLAM : deux spectromètres à impulsion micro-onde couplés à une cavité Perot-Fabry (en anglais FP-FTMW spectrometer : *Fabry-Perot cavity-based Fourier*

*Transform MicroWave spectrometer*), et un à dérive de fréquence (en anglais CP-FTMW spectrometer : *Chirped Pulse Fourier Transform MicroWave spectrometer*). L'ensemble des dispositifs sont couplés à un jet supersonique. Cette partie a pour but de présenter ces instruments se basant sur les principes de fonctionnement développés précédemment.

### 2.4.1 Spectromètres à impulsions micro-ondes couplés à une cavité Perot-Fabry

Il existe deux dispositifs de ce genre. Le premier est appelé SIMO1 (Spectromètre à impulsions micro-ondes). Il possède deux miroirs de diamètre  $d = 0,4$  m, ayant un rayon de courbure  $R = 0,8$  m, éloignés d'une distance  $L = 1,2$  m. Il possède une antenne et fonctionne dans la gamme 4-20 GHz.

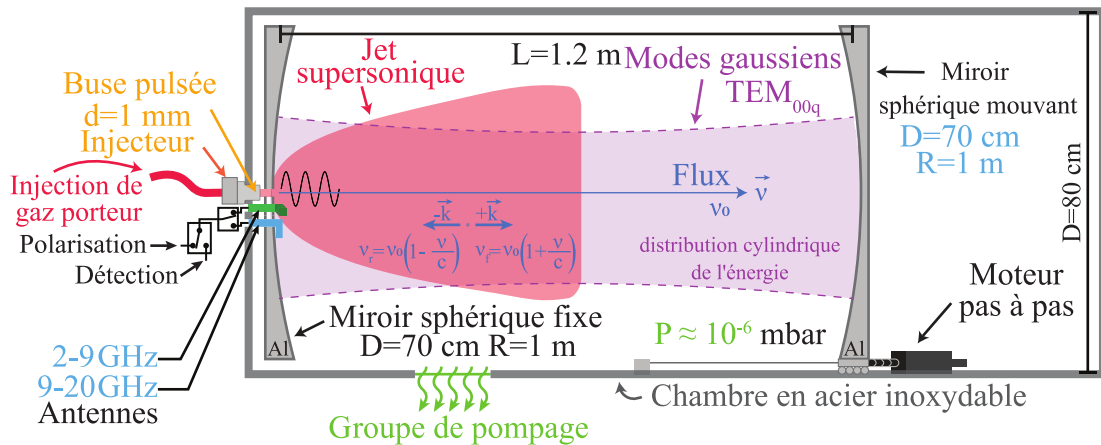


FIGURE 2.5 – Représentation schématique du SIMO2. Crédit : N. Osseiran pour la figure de base [102].

Le second est appelé SIMO2. Il possède deux miroirs aux dimensions suivantes :  $d = 0,7$  m,  $R = 1$  m et  $L = 1,2$  m. Celui-ci a la particularité d'avoir deux antennes, ce qui lui permet de couvrir une gamme plus grande (1 GHz à 20 GHz). La première couvre la gamme 1 GHz à 9 GHz et la seconde de 9 GHz à 20 GHz. Le SIMO2 est seulement limité par la fréquence de coupure basse imposée par les miroirs (de dimensions plus grandes que le SIMO1) et par la fréquence maximale que peut générer le synthétiseur radio-fréquence (RF). Le miroir fixe est percé en son centre d'un trou permettant d'insérer la tête de l'injecteur. Juste en dessous se trouve un autre trou dans lequel est insérée

l'antenne en forme de L. En règle générale, les dimensions optimales de l'antenne sont égales à  $\lambda/4$  sur le bord court et  $\lambda/2$  sur le bord long, le bord court étant celui inséré dans le miroir. Sur le SIMO2, le miroir fixe comporte un troisième trou dans lequel la deuxième antenne est insérée. Cela permet d'éviter le changement d'antenne lorsque l'on monte ou descend dans la gamme de fréquences, qui devrait se faire en ouvrant la cavité. La Figure 2.5 illustre le schéma du SIMO2.

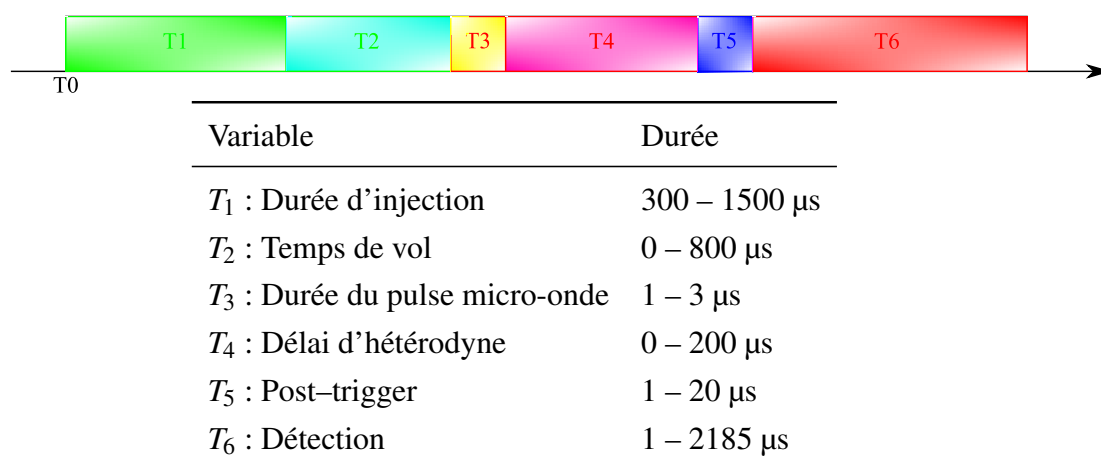


FIGURE 2.6 – Séquence temporelle des SIMO. NB : Le terme délai d'hétérodyne ne réfère pas au phénomène physique du même nom.

L'ensemble des appareils électroniques cités ci-après ainsi que le moteur du miroir sont contrôlés par le PC au travers d'un programme d'interfaçage écrit en LabView et qui assure la séquence temporelle. Elle se fait grâce à une carte NI (*National Instrument*, PCI-DIO-32HS) : elle a pour but de générer les impulsions qui déclenchent le fonctionnement du synthétiseur RF, qui permet de commuter les interrupteurs entre l'excitation et la détection, déclenchent les pilotes d'impulsion pour ouvrir les vannes de gaz et enfin déclenchent la carte d'acquisition pour accumuler les données. La Figure 2.6 montre la séquence temporelle d'injection ainsi que les valeurs que peuvent prendre les différents paramètres d'injection. Le temps  $T_1$  correspond à la durée d'injection. Le temps  $T_2$  correspond au temps de vol, durée après laquelle les molécules dans le jet sont placées au meilleur endroit vis-à-vis de la distribution spatiale du mode. Le temps  $T_3$  est la durée de l'impulsion micro-onde. Le temps d'hétérodynage  $T_4$  n'est pas lié au principe

d'hétérodynage utilisé, mais plutôt au temps qu'il faut pour ne plus détecter le signal de l'impulsion initiale. Le post-tigger  $T_5$ , quant à lui, est un temps ajouté sur la séquence temporelle, qui permet notamment de décaler temporellement la phase de détection, utile par exemple pour l'implémentation d'autres dispositifs comme un système à décharge. Pour finir, le temps  $T_6$  est le temps pendant lequel la détection est réalisée.

La Figure 2.7 présente le synoptique de fonctionnement des SIMO, où l'ensemble des appareils électroniques sont présentés dans les parties suivantes.

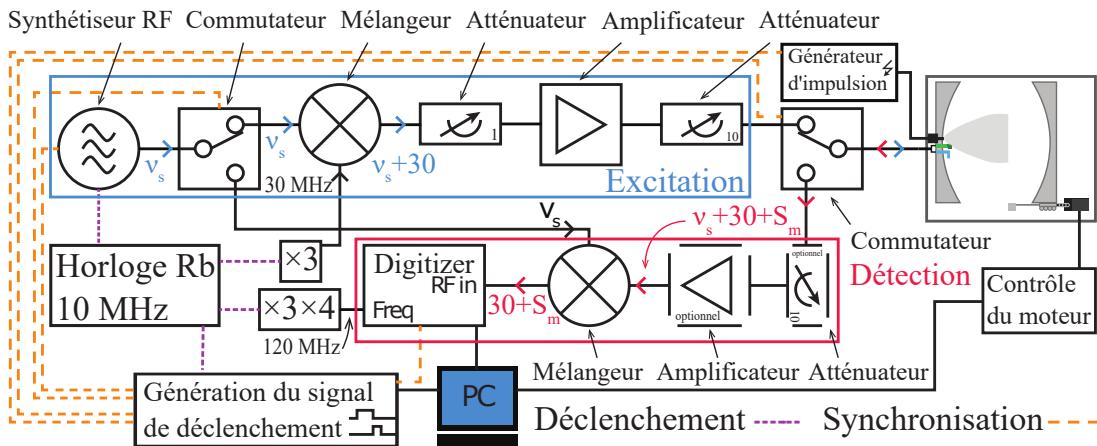


FIGURE 2.7 – Synoptique de fonctionnement des SIMO. Crédit : N. Osseiran pour la figure de base [102].

### Branche de polarisation

En pratique, la branche d'excitation est composée d'un synthétiseur RF (Agilent E8247C) qui fournit un rayonnement monochromatique source (appelé  $v_s$ ) allant de 1 à 20 GHz stabilisé à 12 dBm. Le signal est ensuite transmis soit à la ligne d'excitation, soit à la ligne de détection (qui sera décrite plus loin) par un commutateur rapide (*Switch*) (L3 Narda-MITEQ S238B 1). Après le commutateur, le signal d'excitation, d'une durée de  $2 \mu\text{s}$  est atténué puis mélangé à un signal de 30 MHz produit par un multiplicateur  $\times 3$  (L3 Narda-MITEQ SM0218LC1MD) d'un signal de 10 MHz, qui est fourni par une horloge standard de fréquence rubidium de 10 MHz (SRS FS725). Cette horloge est reliée à l'ensemble des éléments électroniques pour assurer la stabilité en phase entre eux. Le signal résultant ( $v_s + 30$  MHz) est amplifié par un amplificateur à gain fixe (pour compenser la perte de puissance à cause de la multiplication) placé entre deux

atténuateurs manuels, un par pas de 1 et un autre par pas de 10 dBm (Agilent 8494B et 8495B) qui permettent d'ajuster la puissance de la source excitatrice entre -50 (pour le SIMO2, -30 pour le SIMO) et 10 dBm. Si on se réfère à l'équation (2.98) qui exprime la durée de l'impulsion excitatrice en fonction du moment dipolaire et l'amplitude de l'impulsion, on peut remarquer que pour une durée donnée, l'amplitude et le moment dipolaire sont inversement proportionnels. Pour un moment dipolaire important, il faudra que l'amplitude de l'impulsion soit plus faible, d'où l'intérêt de mettre des atténuateurs de puissance. De plus, les deux dispositifs ont été calibrés de sorte à avoir un "lien" de proportionnalité entre la puissance lue et le moment dipolaire : 1 D correspond à -10 dBm. Le signal est ensuite transmis par un commutateur rapide (L3 Narda-MITEQ S238B 2) dans la cavité contenant le gaz moléculaire par l'intermédiaire d'une antenne en forme de L, en convertissant l'onde électrique en onde électromagnétique. La fréquence de ce signal est la fréquence avec laquelle on veut exciter les molécules et doit coïncider le plus possible avec la fréquence de la transition moléculaire.

### Branche de détection

La branche de détection commence par la même antenne en forme de L que celle utilisée pour le signal de polarisation. Le signal moléculaire (FID) est capté par cette dernière et est noté  $v_m$ . Il est important de souligner que la cavité agit comme un filtre à bande passante avec une largeur maximale de 1 MHz, lié aux fonctions d'Airy (chaque mode possède sa largeur spectrale). La cavité ne sera en résonance que pour les signaux moléculaires ayant une différence de fréquence inférieure à 1 MHz par rapport à la fréquence de polarisation. De ce fait, tous les signaux moléculaires détectés auront une fréquence  $v_m$  proche de la fréquence de polarisation  $v_s$  telle que  $\delta = |v_s - v_m| < 1$  MHz. Le signal capté ( $v_s + \delta + 30$  MHz) est transmis au commutateur rapide (L3 Narda-MITEQ S238B 2) qui envoie le signal vers un atténuateur manuel optionnel (Agilent 8465B) suivi d'un amplificateur optionnel (nécessaire pour les signaux très faibles) (L3 Narda-MITEQ MPN4).

Il ne reste qu'à mesurer le signal : soit on le mesure directement mais il faudrait un oscilloscope rapide, soit on utilise l'hétérodynage. C'est le choix qui est fait ici : c'est pour cela qu'un signal de 30 MHz est ajouté au départ. L'hétérodynage permet de convertir le signal détecté "haute" fréquence vers les basses fréquences tout en conservant

TABLEAU 2.2 – Résolution spectrale expérimentale en fonction du nombre de points de la carte d’acquisition. La carte d’acquisition a une fréquence d’échantillonnage de 120 MHz. La résolution spectrale est donnée par la fréquence d’échantillonnage divisée par le nombre de points choisi pour l’enregistrement.

Nombre de point	8192	16384	32768	65536	131072	262144
Résolution / kHz	14.65	7.32	3.66	1.83	0.92	0.46

l’information moléculaire. On utilise un mélangeur (L3 Narda-MITEQ IRB0218LC1A) qui soustrait le signal source  $\nu_s$  du signal total détecté. Le signal restant ( $\delta + 30$  MHz) est alors amplifié (L3 Narda-MITEQ AU2A 0110) et échantillonné par une carte d’acquisition (AlazarTech ATS460) placée à l’intérieur du PC. La carte échantillonne à une fréquence de 120 MHz qui est fournie par l’utilisation d’un circuit de multiplication ( $\times 3, \times 4$ ) sur le signal de 10 MHz de la référence  $R_b$ , permettant d’assurer la stabilité en phase. La mémoire de la carte permet d’enregistrer 262 144 points au maximum, ce qui correspond à 1 point tous les 0,46 kHz au maximum. La carte d’acquisition a une fréquence d’échantillonnage 120 MHz. La résolution spectrale est alors donnée par la fréquence d’échantillonnage divisée par le nombre de points choisi pour l’enregistrement (voir Tableau 2.2). Un grand nombre de points sera utilisé lorsqu’un enregistrement dit haute-résolution doit être effectué. Un petit nombre de points sera pris lorsque l’utilisateur souhaite effectuer des balayages pour la recherche de transitions (voir la section 3.3 du Chapitre 3), notamment, car cela permet au logiciel et à la carte d’acquisition de traiter une quantité de données plus faible.

Pour résumer, le Tableau 2.3 reprend les caractéristiques principales de deux SIMO.

TABLEAU 2.3 – Caractéristiques principales des deux SIMO.

Caractéristique	SIMO1	SIMO2
Diamètre des miroirs / m	0.4	0.7
Rayon de courbure des miroirs / m	0.8	1
Distance entre les miroirs / m	1.2	1.2
Nombre d’antennes	1	2
Gamme spectrale couverte / MHz	4-20	1-9 / 9-20
Minimum d’atténuation / dBm	-30	-50

### 2.4.2 Spectromètre à impulsion micro-onde à dérive de fréquence

Un spectromètre à impulsion micro-onde à dérive de fréquence a récemment été développé au PhLAM, en s'inspirant des travaux du groupe de Brooks Pate [100, 101]. Le principe consiste à utiliser la dérive de fréquence (voir partie 2.3.5) en profitant de l'avancée technologique en termes de génération de signaux ainsi que de leurs détections, ce qui n'était pas possible au moment du développement des SIMO à cavité. La Figure 2.8 illustre de manière schématique l'état actuel du SIMO à dérive de fréquence.

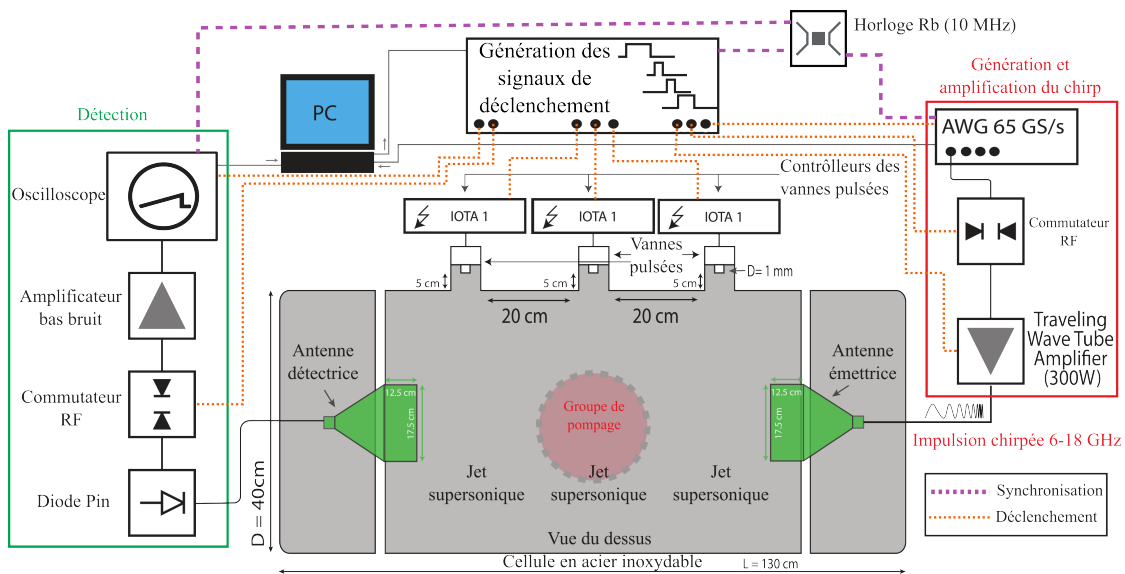


FIGURE 2.8 – Schéma du spectromètre à impulsions micro-ondes à dérive de fréquence. Crédit : N. Osseiran pour la figure de base [102].

Le spectromètre se décompose en plusieurs parties, de manière similaire aux SIMO.

#### La génération et l'amplification de l'impulsion

La première a pour rôle de générer le signal chirpé et de l'amplifier. Contrairement aux dispositifs à cavité, l'amplification se fait avant injection et non pendant pour une raison assez simple : l'amplification doit se faire de manière active. Même si la cellule était remplacée par une cavité FP, il ne serait pas possible d'amplifier entièrement le signal, car il contient plus d'une fréquence. On ne peut pas accorder une cavité sur une aussi large gamme spectrale. Dans le meilleur des cas, la cavité aurait juste filtré certaines composantes spectrales.

L'AWG 65 GSa/s (Keysight M8195A) génère le signal chirpé micro-onde où les fréquences sont balayées linéairement de 8 à 18 GHz sur une durée de 7,5  $\mu$ s. Les *chirps* linéaires en fréquence sont créés de manière numérique grâce à un logiciel et envoyés dans la mémoire de l'AWG pour qu'il puisse synthétiser le signal voulu. Pour l'amplification, un amplificateur réglable de haute puissance TWTA (*Tunneling Wave Tube Amplifier*) 300 W (Instruments for Industry GT186-300) est utilisé. Un commutateur RF rapide (ATM S1517D) est placé entre l'AWG et le TWTA en guise de sécurité pour mieux protéger les composants de détection sensibles en empêchant l'amplification de tout signal indésirable. Ensuite, l'impulsion chirpée est envoyée dans la cellule placée sous vide grâce à une antenne en forme de cornet (ATM 650-442-C3) opérant dans la gamme 6.5-18 GHz.

### **L'injection et la polarisation**

Le système d'injection a été conçu de sorte à garder les mêmes injecteurs que ceux déjà utilisés (voir partie 2.3.6). La subtilité pour ce dispositif expérimental est qu'on a la possibilité de placer trois injecteurs en même temps. Ceci est possible grâce à trois contrôleurs PARKER IOTA ONE, mêmes composants utilisés pour les SIMO. Les délais entre les IOTA ONE peuvent être ajustés pour assurer une injection simultanée durant l'émission du signal.

### **La détection**

Le signal moléculaire est capté par la deuxième antenne en forme de cornet (ATM 650-442-C3). Ce signal est amplifié par un amplificateur bas bruit (LNA : *Low Noise Amplifier*, MITEQ JS42-6 001 800-20-10P) et enregistré sur un oscilloscope 63 GHz 160 GSa/s (Keysight DSOZ634A). Une diode pin de haute puissance limitatrice (AMS/COBHAM ACLM-4537) est placée en sortie afin de protéger l'oscilloscope du TWTA pendant la phase d'excitation. Un deuxième commutateur RF rapide (ATM S1517D) est également placé, juste après la diode, pour s'assurer d'une bonne protection de l'oscilloscope, notamment vis-à-vis des fuites de puissance dans la ligne.

Une particularité dans ce dispositif est qu'il est possible de générer jusqu'à 8 FID par séquence d'injection, contrairement aux SIMO où un seul FID est généré. Ceci est possible grâce à l'AWG qui peut générer 8 *chirps* entre deux séquences d'injection.



TABLEAU 2.4 – Comparaison de quelques caractéristiques sur une même gamme spectrale de deux types de dispositifs microonde : le SIMO et le Spectromètre à Dérive de Fréquence (SDF).

Caractéristique	SIMO	SDF
Temps d'acquisition pour un spectre	plusieurs semaines	quelques microsecondes
Résolution spectrale maximale / kHz	0.5	10
Nombre de moyennages nécessaires	10 >	100 000 >

L'oscilloscope récolte l'ensemble des FIDs et l'envoie à l'ordinateur. Ce dernier se charge du moyennage du signal ainsi que faire la transformée de Fourier afin d'en obtenir le spectre. De cette manière, il est possible de faire jusqu'à quelques millions d'accumulations, mais qui sont néanmoins nécessaires pour obtenir un bon SNR (*Signal-to-Noise Ratio*).

L'ensemble des composants et des appareils électroniques sont synchronisés ensemble grâce à une horloge Rubidium 10 MHz pour la stabilité en phase, nécessaire notamment pour le moyennage.

### 2.4.3 Comparaison

Deux types de dispositifs fonctionnant dans la gamme micro-onde ont été présentés. Il est alors possible de faire une brève comparaison de ces instruments. Le Tableau 2.4 liste un certain nombre de critères du SIMO et du spectromètre à dérive de fréquence (SDF) afin de les comparer.

Comme on peut le voir, le SDF permet d'obtenir l'ensemble du spectre en quelques microsecondes (temps d'une impulsion) alors que le SIMO prendrait plusieurs semaines à couvrir l'ensemble de la gamme. Mais en dépit de sa rapidité, le spectre obtenu est très bruité, lié à la densité moléculaire de l'échantillon dans l'enceinte et à la faible distance parcourue par la lumière. En effet, l'ensemble de la gamme spectrale est excitée, certes avec une grosse puissance, mais qui revient à une puissance spectrale assez faible. Des centaines d'accumulations sont donc nécessaires pour au moins voir les transitions les plus intenses, mais des centaines de milliers voire des millions devront être nécessaires pour obtenir un SNR acceptable sur l'ensemble de la gamme. Ainsi, il faudra tout au plus quelques jours d'expériences (en considérant les conditions expérimentales correctes)

pour obtenir un spectre complet, ce qui est bien moins que le cas des SIMO.

Par contre, le SIMO possède une résolution et une sensibilité bien supérieures au SDF, notamment à cause de l'arrangement coaxial du jet et de la source, et de la cavité FP, ce qui n'est pas le cas dans le SDF. Dans le cas où il est nécessaire d'avoir la meilleure résolution possible, comme le cas de la structure hyperfine, l'inversion de proton, il est préférable d'utiliser les SIMO afin de discerner correctement chaque transition, c'est-à-dire pouvoir séparer spectralement chaque transition (critère de Rayleigh).

À lui seul, le SDF peut suffire sur une étude dite classique, mais il peut s'avérer être un outil formidable pour faire avancer une analyse qui se continuera sur un SIMO, par son gain de temps immense. Un élément qui pourra être considéré comme un inconvénient par certains est que le SDF donne l'ensemble du spectre : dans le cas d'un paysage conformationnel complexe, l'ensemble des structures sera visible, pouvant compliquer l'analyse et pouvant nécessiter des outils d'analyses numériques.

Finalement, les deux dispositifs sont complémentaires : le SDF n'a pas pour objectif de remplacer les SIMO. Pour certaines études, l'utilisation des SIMO est nécessaire mais le SDF pourra aider.

#### 2.4.4 Spectromètre millimétrique

Durant ma thèse, j'ai eu l'occasion d'utiliser le spectromètre millimétrique disponible au PhLAM. Comme les deux types de spectromètres présentés plus tôt, le spectromètre millimétrique se base sur la spectroscopie rotationnelle également. Cependant, cette technique est utilisée à température ambiante, contrairement aux SIMO qui utilisent la technique du jet supersonique, limitant la population aux niveaux les plus bas. De plus, la gamme spectrale sondée est bien plus large que celle en micro-onde. De ce fait, en spectroscopie millimétrique, non seulement l'état fondamental de vibration est peuplé, mais aussi les états excités. En réalité, des états excités peuvent être observés en jet, mais dans les dispositifs présentés auparavant, il est plutôt rare de les observer, ou du moins, de pouvoir les observer.

La spectroscopie millimétrique permet soit de pousser une analyse déjà réalisée en micro-onde (en général, sur des molécules assez larges, une dizaine d'atomes ou plus) soit directement commencer l'analyse sur une molécule qui n'a pas été étudiée jusqu'alors (généralement assez petite). Une analyse micro-onde peut venir après en

support pour aider à l'analyse, comme le cas du chloromalonaldéhyde (voir Chapitre 5 partie 5.4). En résumé, ces deux techniques sont complémentaires. Une description du dispositif et ses caractéristiques seront données dans cette partie.

### 2.4.5 Description du dispositif

Le spectromètre millimétrique est basé sur la spectroscopie d'absorption. La source émet une radiation qui sera absorbée par les molécules présentes dans le milieu sondé. Un détecteur est placé en sortie et détectera le spectre d'absorption. Ce phénomène est décrit par la loi de Beer-Lambert, relation empirique qui décrit l'absorption d'une radiation par un environnement. Elle s'écrit comme :

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (2.115)$$

où  $I$  est l'intensité de la radiation transmise au détecteur,  $I_0$  l'intensité initiale de la radiation,  $L$  la longueur parcourue par la radiation et  $\alpha$  le coefficient d'absorption qui dépend de la fréquence.

Le dispositif (Figure 2.9) est composé d'une source, d'une cellule d'absorption et d'un détecteur. La source est composée d'un synthétiseur RF (Agilent E8257D) allant de 1 à 20 GHz ainsi que d'une chaîne de multiplication de fréquence. La chaîne de multiplication permet de multiplier la fréquence du signal donné par le synthétiseur RF afin d'obtenir un signal dans le domaine millimétrique en échange d'une perte de puissance par conversion. La chaîne de multiplication est composée de deux étages :

- Un multiplicateur actif (Virginia Diodes AMC-10) de facteur 6 permet de produire des fréquences dans la gamme 75-110 GHz.
- Des multiplicateurs passifs (Virginia Diodes) de facteur 2, 3, 5, 6, 9 permettent de couvrir la gamme de fréquences 150 GHz-1,5 THz.

La cellule d'absorption utilisée est un simple tube en acier inoxydable d'une longueur de 2,2 m et d'un diamètre de 6 cm. Elle est pompée par une pompe à diffusion et peut aussi bien être utilisée en flux ou en statique.

Pour la détection, deux détecteurs sont possibles :

- Un bolomètre refroidi à l'azote ou l'hélium liquide, permettant d'obtenir une très grande sensibilité dans la gamme 60-990 GHz.

- Un ensemble de diodes Schottky WR15ZBD, WR10ZBD, WR5.1ZBD et WR3.4ZBD est également utilisé dans le cas où l'utilisation du bolomètre n'est pas nécessaire.

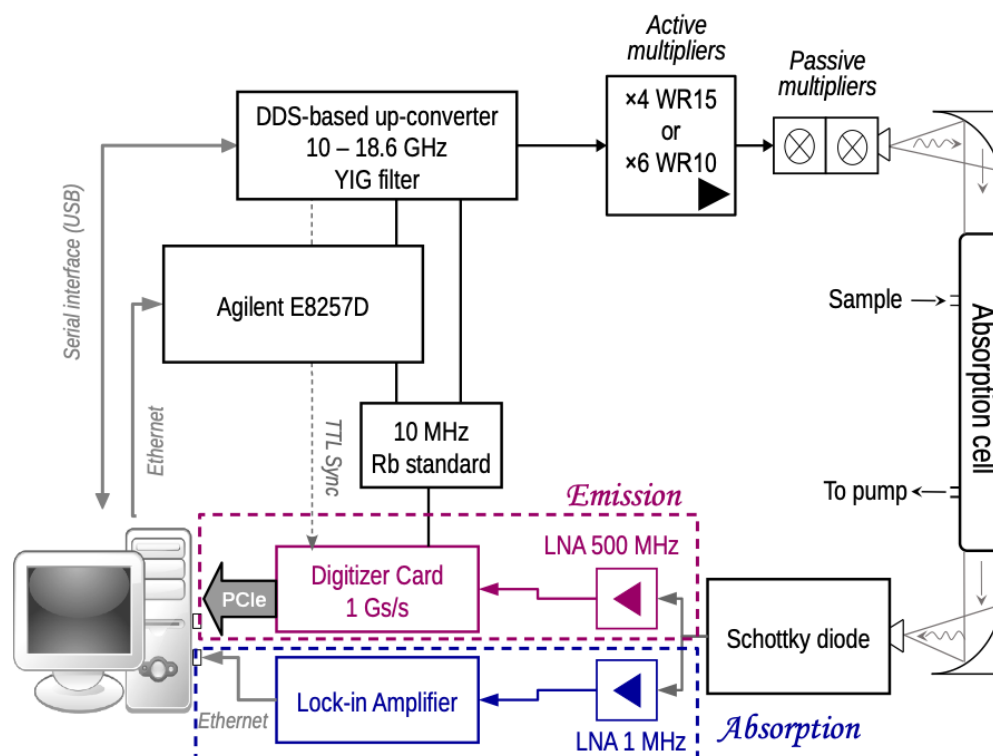


FIGURE 2.9 – Schéma du spectromètre millimétrique du PhLAM. Crédit : L. Zou.

Pour améliorer la sensibilité et le SNR, cette technique utilise la modulation de fréquence de la source ainsi que la détection synchrone en harmonique. Cette technique de spectroscopie est souvent préférée, car elle est plus sensible que la modulation d'amplitude [104]. Elle permet notamment de réduire en partie les effets de ligne de base qui sont parfois très importants à ces fréquences et qui diminuent la sensibilité d'une technique par modulation d'amplitude [103]. Cependant, elle ne préserve pas la forme originale de la raie spectrale, ce qui peut poser des problèmes pour certaines applications.

Le signal détecté en sortie de cellule est amplifié par un amplificateur bas bruit avant d'être envoyé vers l'amplificateur synchrone (Lock-In Amplifier SR7270DSP). Les fréquences de modulation typiques sont de l'ordre quelques dizaines de kHz, en règle générale entre 10 et 25 kHz. Le signal peut être démodulé à la première harmonique ( $1f$ ) ou à la deuxième harmonique ( $2f$ ). On préférera la  $2f$  qui offre, en général, un meilleur

compromis en termes de SNR. À noter qu'il est possible d'augmenter les harmoniques, mais elles n'apportent rien de plus si ce n'est qu'une intensité du signal résultant plus faible. Ceci peut être expliqué par le phénomène d'Amplitude Résiduelle de Modulation (ARM ou RAM : *Residual Amplitude Modulation*) : il s'agit de la contribution d'un bruit de fond au signal utile, provenant de la modulation en fréquence. Cette contribution est plus importante en 1f qu'en 2f. On peut noter que cette contribution devient nulle pour les harmoniques supérieures à la 2f. L'ensemble est piloté via un ordinateur grâce un logiciel maison, permettant la visualisation du spectre, mais aussi de calculer automatiquement la fréquence du synthétiseur RF afin d'obtenir la fréquence voulue et de contrôler l'ensemble des paramètres expérimentaux. Une horloge Rubidium 10 MHz est utilisée pour assurer la stabilité en phase des composants et des appareils électroniques.

Pour une description plus détaillée de ce dispositif, il est possible de consulter les références [107, 108] ainsi que le manuscrit de thèse de O. Zakharenko [109].

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les méthodes ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de mes travaux de thèse ont été présentés. Des méthodes de calculs de chimie quantique ont été présentées, représentant un point clé dans notre méthodologie. Cette dernière a été abordée dans ce chapitre : elle repose sur une approche théorie-expérience. Ensuite, l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés pendant ma thèse ont eu leur développement, ce qui comprend les deux SIMO, le spectromètre à dérive de fréquence ainsi que le spectromètre millimétrique, tous disponibles au PhLAM. Une brève comparaison a été faite sur les deux types d'instruments utilisés en micro-onde, mettant en lumière leur complémentarité.



## Analyse des hydrates du naphhtaldéhyde

Ce chapitre est une brève présentation de l'étude de la microsolvatation du naphhtaldéhyde qui a fait l'objet d'un article paru dans PCCP [130]. Des éléments supplémentaires de compréhension de l'article sont ajoutés ainsi que d'autres résultats qui ne sont pas présents dans cet article. L'article est joint dans ce chapitre.

### 3.1 Contexte de l'étude

Les émissions de composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère proviennent de sources à la fois biogéniques et anthropogéniques [1]. Ces composés exercent une influence significative sur les caractéristiques chimiques et physiques de l'atmosphère, ainsi que sur la santé humaine.

Les COV sont connus pour être précurseurs de ce que l'on appelle les aérosols organiques secondaires (AOS ou SOAs : *Secondary Organic Aerosols* en anglais), un assemblage complexe constitué de structures moléculaires agrégées jouant un rôle essentiel dans les caractéristiques de l'atmosphère. Ces AOS diffusent le rayonnement solaire, influent sur le bilan radiatif de la Terre et agissent en tant que noyaux de condensation. Le processus de formation des AOS dans l'atmosphère est un mécanisme complexe qui implique les COV, l'ozonolyse, les réactions avec les radicaux OH ainsi que les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) [6], et la photolyse [7]. Plusieurs facteurs, notamment l'humidité et la nature des précurseurs, influencent la production des AOS. D'une part, l'humidité relative peut altérer la composition chimique des AOS et augmenter la production d'aérosols.

D'autre part, l'influence du précurseur est principalement observée dans la quantité d'AOS générés.

Parmi les COV, on accorde une importance particulière aux composés aromatiques polycycliques (CAP ou PACs : *Polycyclic Aromatic Compound* en anglais), considérés comme une importante catégorie de polluants atmosphériques [8]. Ces composés sont également reconnus comme étant cancérigènes [9, 10]. Au sein de cette classe, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP ou PAHs : *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* en anglais) ont fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années, les émissions étant estimées entre  $331 \text{ Gg an}^{-1}$  et  $818 \text{ Gg an}^{-1}$  [11]. Il est important de souligner que les dérivés oxygénés des HAP (oxy-HAP ou oxy-PAHs) sont aussi présents que leurs parents dans l'atmosphère [12, 13]. De plus, les oxy-HAP résultent également de réactions secondaires dans l'atmosphère à partir des HAP [12, 13]. Leur présence n'est donc pas à sous-estimer. Ces deux types de composés sont émis par des processus de combustion incomplète, tels que le chauffage résidentiel et les émissions des gaz d'échappement des véhicules [14, 15].

Du fait de sa présence répandue dans l'atmosphère sous diverses formes, l'eau est l'un des solvants majeurs. L'exploration de l'hydratation des précurseurs (par exemple, les oxy-HAP) s'avère une étape cruciale pour appréhender la formation des AOS et les mécanismes qui y sont associés, comme leur production et leur vieillissement : lorsque le précurseur est un composé aromatique oxygéné, il augmente le rendement de la production d'aérosols par rapport à d'autres espèces aromatiques telles que les composés aromatiques réduits ou hétérocycliques [16]. Cette augmentation est très probablement due aux pressions de vapeur plus faibles des oxy-HAP, qui sont environ 10 fois inférieures à celles des espèces mères correspondantes de HAP [13, 17].

## 3.2 Intérêt de l'étude

Le naphthalaldéhyde (naphthalene-carbaldehyde ou naphthalene-carboxaldehyde) ( $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$ ) est un CAP et fait partie de la famille des oxy-HAP. Il est émis dans l'atmosphère via les processus de combustion incomplète comme les moteurs thermiques et le chauffage domestique. Une étude réalisée dans la ville de Grenoble montre qu'il fait partie des espèces prédominantes parmi les oxy-HAP détectés [8]. Il serait aussi produit dans l'atmosphère par des réactions impliquant des radicaux à partir du méthyl-naphtalène



[111]. Il possède deux homo-cycles (c'est-à-dire avec le même atome) aromatiques de six carbones avec un groupe fonctionnel aldéhyde. De ce fait, la molécule possède deux isomères non-isoénergétiques notés  $\alpha$  et  $\beta$  qui correspondent à l'aldéhyde en position 1 sur le cycle (carbone  $\alpha$ ) et en position 2 (carbone  $\beta$ ) respectivement (voir Figure 3.1). Chaque isomère possède deux conformations *cis* et *trans* dues à la rotation du groupe aldéhyde.

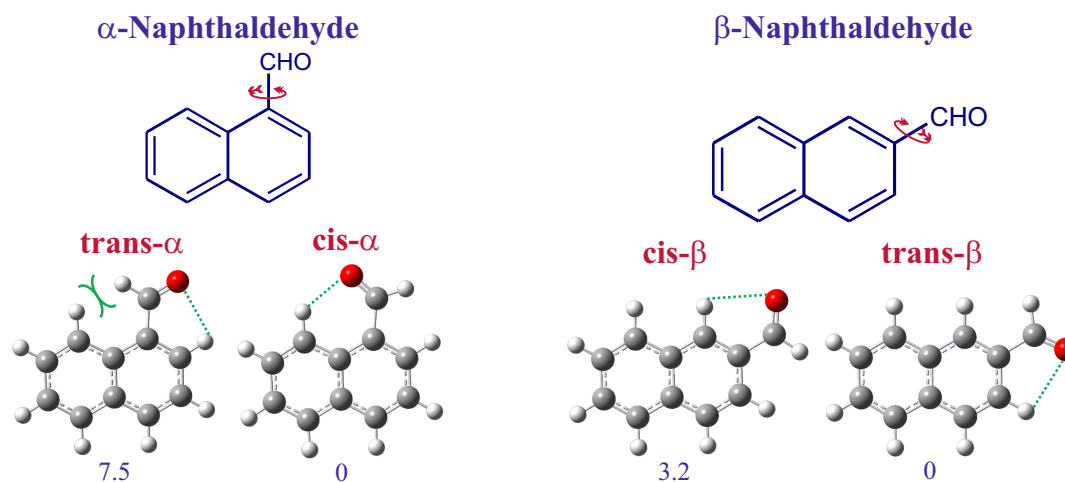


FIGURE 3.1 – Paysage conformationnel du naphthaldehyde. L'énergie relative est calculée par rapport à l'espèce la plus stable pour une isomérisation donnée. Les valeurs sont exprimées en  $\text{kJ mol}^{-1}$  et issues de l'étude de Goubet *et al.* [112]. Les traits en pointillés traduisent une interaction intra-moléculaire (liaison hydrogène) et les traits pleins une répulsion stérique.

Cette molécule a fait l'objet d'une précédente étude en spectroscopie ro-vibrationnelle. Cette étude a permis de déterminer la structure de l'état fondamental ainsi que d'attribuer des valeurs expérimentales aux modes de vibrations des deux conformations les plus stables parmi les quatre listées auparavant, c'est-à-dire le *cis*- $\alpha$ -naphthaldehyde et le *trans*- $\beta$ -naphthaldehyde [112].

Le but de cette étude est de déterminer les structures des complexes du naphthaldehyde avec l'eau, en particulier les mono-hydrates, et de faire le lien entre l'échelle moléculaire et l'échelle particulière (AOS). En effet, les interactions intermoléculaires dans les AOS sont essentielles et peuvent être mises en évidence par des études au niveau moléculaire : la liaison hydrogène contribue à la stabilisation de nombreux systèmes moléculaires [113], jouant également un rôle prépondérant dans la création d'espèces pertinentes pour

l'atmosphère [114]. Cette liaison hydrogène, en tant qu'interaction intermédiaire, est donc d'une importance significative. Elle est définie comme une interaction attractive entre un atome d'hydrogène dans une molécule ou un fragment de celle-ci et un atome ou un groupe d'atomes dans cette même molécule ou dans une molécule différente. Cette interaction met en jeu un donneur de proton représenté par X-H ainsi qu'un accepteur de proton représenté par Y, où X et Y présentent une électronégativité supérieure à celle de H. La spectroscopie micro-onde se révèle particulièrement appropriée pour l'analyse des structures, des interactions et de la dynamique des complexes impliquant des liaisons hydrogènes. Grâce à sa haute résolution et à sa capacité à identifier sans ambiguïté les structures et les conformations, cette méthode offre des perspectives pour mieux comprendre la formation des espèces d'aérosols secondaires, lesquelles influencent divers processus atmosphériques [115-117]. Une comparaison peut être faite en fonction de leur isomérisation afin de discuter de l'hygroscopicité du naphthaldéhyde dans un contexte atmosphérique, c'est-à-dire de l'impact du naphthaldéhyde et de ses aérosols sur la formation des noyaux de nucléation des nuages ainsi que le vieillissement des aérosols.

Diverses études récentes traitent de l'hydratation de CAP comme un oxy-HAP hétérocyclique, le dibenzofurane, [118] un oxy-HAP partiellement aromatique, le naphthoquinone, [119] un cyano-HAP, le cyano-anthracène [120] et un HAP azoté hétérocyclique, le phénanthridine [121], où la liaison hydrogène semble se faire sur l'atome électronégatif. On peut alors se demander quel sera le comportement observé avec le naphthaldéhyde, que l'on pourra comparer avec les autres.

### 3.3 Méthodes

Avant toute étude expérimentale, il faut déterminer les structures possibles pour savoir ce que l'on cherche et surtout où chercher. Pour la première partie, même si a priori, on pourrait déterminer les structures des hydrates à la main – c'est-à-dire placer la molécule d'eau où l'on pense qu'elle pourrait se situer – il est préférable de faire de la mécanique moléculaire classique qui sera certainement plus rapide et permet de trouver toutes les structures possibles. Les structures trouvées sont ensuite optimisées par chimie quantique [122] sur des méthodes de plus en plus élevées.

Une fois les structures obtenues, des prédictions du spectre rotationnel sont faites

sur les structures les plus stables (plus basses en énergie) grâce au logiciel SPCAT de Pickett [123]. À partir de ces prédictions, on peut alors commencer à sélectionner des zones spectrales à explorer avec le SIMO (FP-FTMW). En spectroscopie de rotation, l'attribution des raies se fait sur la recherche de structures spectrales via les règles de sélection (voir Chapitre 1, partie 1.7). Dès que les structures spectrales recherchées ont été trouvées, une procédure d'ajustement (*fit* en anglais) par moindres carrés basée sur un Levenberg-Marquardt, des paramètres de l'Hamiltonien sur les fréquences expérimentales, est réalisée grâce au logiciel SPFIT de Pickett [123]. Si l'ajustement est correct, c'est-à-dire qu'il converge bien et que les paramètres déterminés ne varient pas trop par rapport aux valeurs prédites, on continue de chercher de nouvelles structures spectrales ou transitions, mais cette fois-ci, sur une prédiction basée sur les paramètres de l'ajustement. La procédure est répétée jusqu'à atteindre la précision expérimentale, c'est-à-dire jusqu'à que l'écart-type de l'ajustement atteigne la résolution spectrale du dispositif expérimental.

Concernant la partie expérimentale, les échantillons, achetés chez Merck et TCI sont placés dans le réservoir de l'injecteur, chauffé à 135 °C pour augmenter la pression de vapeur saturante. Il peut exister un écart de 5 à 10 °C entre l'espèce parente et l'hydrate dans les conditions expérimentales : le processus de complexation est endothermique et de ce fait, la température doit être augmentée pour compenser cette perte d'énergie et avoir de bonnes conditions pour l'évaporation du précurseur. L'injecteur placé dans l'insert de la cavité. Pour apporter l'eau pour former les hydrates, un tube contenant une petite quantité d'eau (quelques gouttes) est placé en amont de l'injecteur. Le tube venant de la bouteille de gaz porteur (néon ou argon) est, lui aussi, placé en amont du tube contenant de l'eau. La pression en sortie est de 3 bar. Le mélange (gaz porteur, eau et molécule mère) est ensuite injecté dans la cavité avec un taux de répétition de 1,5 Hz. Les paramètres expérimentaux (pression, température et injection) ont été d'abord optimisés sur la molécule mère (*cis- $\alpha$*  et *trans- $\beta$* ) – sans eau dans un premier temps et avec dans un second temps afin d'estimer l'impact de l'eau sur l'intensité des signaux – avant l'identification des hydrates puis réoptimisés sur les hydrates une fois trouvés.

### 3.4 Calculs de chimie quantique

Les structures ont été optimisées à l'aide du logiciel Gaussian 16 [122] installé sur le cluster de calculs intensifs du PhLAM. La DFT est l'une des méthodes utilisées, avec les fonctionnelles B3LYP et B98 couplées avec la base de Pople 6-311++G(d,p) et la base de Dunning aug-cc-pVXZ (X=T,Q) respectivement. La méthode *ab initio* MP2 a également été utilisée avec la base de Dunning aug-cc-pVTZ. Les calculs ont été réalisés avec le critère *tight* sur la convergence SCF et le critère *ultrafine* sur la grille d'intégration. Les calculs de champ de force (calculs de fréquences) ont été exécutés sur ces mêmes calculs pour déterminer leurs constantes de distorsion centrifuge, les fréquences harmoniques des modes de vibration et la correction ZPE (*Zero-point energy correction*).

TABLEAU 3.1 – Méthodes et bases utilisées pour optimiser les structures des complexes naphthalaldéhyde-eau, ainsi que les types de calculs effectués.

Méthode	Base	Type de calcul
B3LYP (D3) <sup>a</sup>	6-311++G(d,p), aug-cc-pVTZ	opt, freq
B98	aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ	opt, freq, NBO
MP2	aug-cc-pVTZ	opt, freq, NBO, counterpoise

<sup>a</sup> Les calculs ont été faits avec et sans dispersion.

Des calculs NBO pour *Natural Bond Orbitals* [124] ont été faits sur les structures optimisées grâce au programme NBO7 [125]. Ces calculs permettent d'obtenir des informations sur la densité électronique. Ils ont été couplés avec des calculs QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) [126-128] réalisés avec AIMAll [129]. Pour finir, des calculs de type *counterpoise* [93] ont été réalisés pour déterminer l'énergie d'hydratation tout en supprimant la BSSE (*Basis Set Superposition Energy*) (voir Chapitre 2, partie 2.1.5).

Le tableau 3.1 résume toutes les méthodes, bases et types de calculs réalisés.

### 3.5 Résultats et discussion

Cette étude a fait l'objet d'un article paru [130] présent à la fin de ce chapitre, seules certaines parties seront détaillées : une présentation brève des structures sera faite ainsi

qu'un développement sur l'énergie d'hydratation et sur la planarité.

Cependant, avant de trouver les transitions associées aux mono-hydrates et de pouvoir les identifier, il a fallu "nettoyer" le spectre. Des balayages étaient réalisés afin de trouver les structures spectrales recherchées, mais il existait plusieurs possibilités d'attribution ainsi que différentes intensités de raies, rendant l'analyse plus compliquée. Cela suggérait qu'il y avait plusieurs structures observées qui n'avaient pas été identifiées. Je me suis d'abord concentré sur les conformères moins stables du naphthaldéhyde qui n'avaient pas été identifiées auparavant : le *trans*- $\alpha$ -naphthaldéhyde et le *cis*- $\beta$ -naphthaldéhyde. Le tableau 3.2 présente les paramètres moléculaires des deux structures comparés aux calculs.

TABLEAU 3.2 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge du *trans*- $\alpha$ -naphthaldéhyde et du *cis*- $\beta$ -naphthaldéhyde, comparés au calculs de chimie quantique.

	<i>trans</i> - $\alpha$ -naphthaldéhyde			<i>cis</i> - $\beta$ -naphthaldéhyde		
	Expérience	B98 <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	Expérience	B98 <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>
A / MHz	1674,918 63(20)	1682,9	1682,9	2385,594 54(14)	2396,2	2392,9
B / MHz	820,904 674(76)	819,6	822,5	623,961 237(36)	623,7	625,9
C / MHz	551,207 971(25)	551,2	552,5	494,765 243(23)	494,9	496,1
$\Delta_J$ / kHz	[0,008 370]*	0,008 379	0,008 370	0,008 829(97)	0,003 769	0,003 854
$\Delta_{JK}$ / kHz	[0,048 263]*	0,049 865	0,048 263	-0,040 04(93)	0,199 25	0,200 09
$\Delta_K$ / kHz	[0,019 576]*	0,017 740	0,019 576	0,2915(92)	0,4147	0,3990
$\delta_J$ / kHz	[0,002 597]*	0,002 587	0,002 597	0,002 477(50)	-0,000 034	-0,000 010
$\delta_K$ / kHz	[0,035 469]*	0,036 173	0,035 469	0,0201(27)	0,0691	0,0701
$\mu_a$ / D	Observée	3,6	3,3	Observée	3,1	2,8
$\mu_b$ / D	Observée	1,0	0,8	Observée	2,0	2,0
$\mu_c$ / D	-	0,0	0,0	-	0,0	0,0
N	70	-	-	105	-	-
RMS / kHz	2,4	-	-	2,1	-	-

N est le nombre de transitions prises en compte dans l'ajustement.

<sup>a</sup> Avec la base aug-cc-pVTZ. \* Fixée à la valeur MP2/aug-cc-pVTZ.

Je me suis penché sur les isotopologues au carbone 13 (structure où un carbone 12 est substitué par un carbone 13) des conformères les plus stables : l'abondance naturelle du carbone 13 est de 1%, ce qui veut dire qu'en moyenne, un signal d'une de ces structures est 100 fois plus faible que l'espèce mère, et peut donc être détecté. En réalité, seuls les carbones 13 du  $\beta$ -naphthaldéhyde ont pu être identifiés, ceux du  $\alpha$ -naphthaldéhyde n'ont pas pu être attribués correctement, mais cela n'a pas empêché d'identifier le mono-hydrate. Au final, les transitions du *trans*- $\alpha$ -naphthaldéhyde et le *cis*- $\beta$ -naphthaldéhyde, bien que moins intenses que celles des conformères les plus stables (facteur 10), étaient

bien plus intenses que les mono-hydrates (facteur 100) et leurs analyses ont permis de simplifier les analyses suivantes. Les mono-hydrates étaient au maximum aussi intenses que les carbones 13 voire bien plus faibles, nécessitant d'accumuler plus longtemps ainsi que de répéter plusieurs fois les balayages. Le tableau 3.3 présente les résultats pour les carbones 13 du *trans*- $\beta$ -naphhtaldéhyde comparés à ceux de l'espèce mère [112].

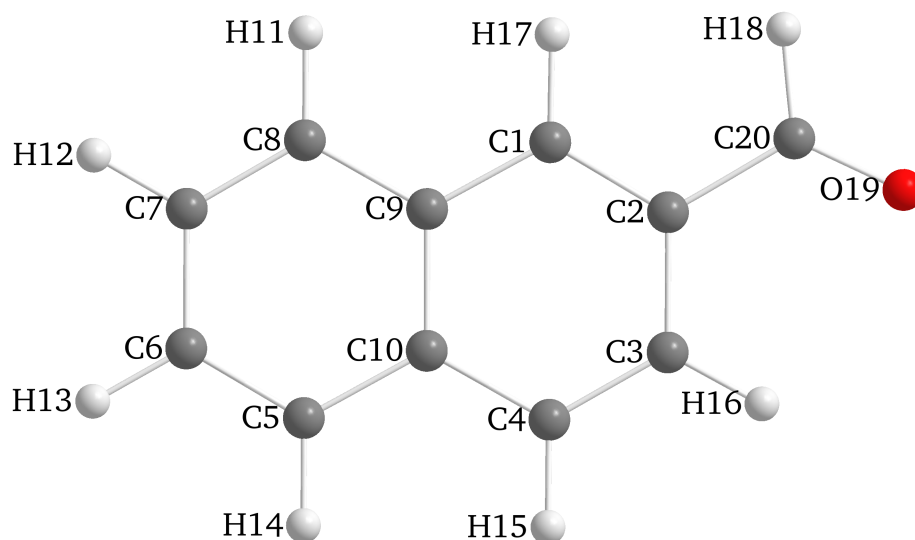


FIGURE 3.2 – Structure du *trans*- $\beta$ -naphhtaldéhyde en MP2/aug-cc-pVQZ.

Les structures des mono-hydrates sont regroupées dans la figure 3.3. Les mono-hydrates sont classés par groupe en fonction de leurs interactions inter-moléculaires :

**Groupe I** : La molécule d'eau agit en tant que donneur de proton et interagit avec le groupe aldéhyde uniquement.

**Groupe II** : La molécule d'eau agit en tant que donneur de proton et interagit avec le groupe aldéhyde et un hydrogène du cycle aromatique.

**Groupe III** : La molécule d'eau agit en tant qu'accepteur de proton et interagit avec l'hydrogène du groupe aldéhyde et un hydrogène du cycle aromatique ou avec deux hydrogènes des cycles.

**Groupe VI** : Ce groupe comprend toutes les structures avec des interactions de type  $\pi$ , c'est-à-dire l'eau se plaçant au-dessus des cycles.

Un seul mono-hydrate a été identifié sur le  $\alpha$ -naphhtaldéhyde, le *cis*- $\alpha$ -I. Par contre, deux mono-hydrates ont été trouvés pour le  $\beta$ -naphhtaldéhyde, le *trans*- $\beta$ -II et le *trans*- $\beta$ -I.

TABLEAU 3.3 – Paramètres moléculaires des isotopologues du *trans*- $\beta$ -naphaldéhyde.

	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$
A / MHz	2792,1039(61)	2809,8662(66)	2788,297(15)	2767,4156(98)
B / MHz	580,827 476(57)	579,175 292(57)	579,655 74(14)	581,080 245(91)
C / MHz	480,975 343(55)	480,363 689(38)	480,059 36(12)	480,409 342(82)
$\Delta_J$ / kHz	[ 0,004 445 35 ]*	[ 0,004 445 35 ]*	[ 0,004 445 35 ]*	[ 0,004 445 35 ]*
$\Delta_{JK}$ / kHz	[ 0,025 237 00 ]*	[ 0,025 237 00 ]*	[ 0,025 237 00 ]*	[ 0,025 237 00 ]*
$\Delta_K$ / kHz	[ 0,191 17 ]*	[ 0,191 17 ]*	[ 0,191 17 ]*	[ 0,191 17 ]*
$\delta_J$ / kHz	[ 0,000 812 90 ]*	[ 0,000 812 90 ]*	[ 0,000 812 90 ]*	[ 0,000 812 90 ]*
$\delta_K$ / kHz	[ 0,025 091 ]*	[ 0,025 091 ]*	[ 0,025 091 ]*	[ 0,025 091 ]*
N	18	14	14	14
RMS / kHz	1,1	0,7	0,9	1,1
	$^{13}\text{C}_5$	$^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_7$	$^{13}\text{C}_8$
A / MHz	2786,3882(45)	2808,4152(87)	2794,3042(72)	2775,4044(55)
B / MHz	577,709 333(42)	573,863 087(61)	574,837 545(58)	578,964 977(44)
C / MHz	478,666 211(30)	476,661 921(44)	476,924 741(41)	479,201 718(34)
$\Delta_J$ / kHz	[ 0,004 445 35 ]*	[ 0,004 445 35 ]*	[ 0,004 445 35 ]*	[ 0,004 445 35 ]*
$\Delta_{JK}$ / kHz	[ 0,025 237 00 ]*	[ 0,025 237 00 ]*	[ 0,025 237 00 ]*	[ 0,025 237 00 ]*
$\Delta_K$ / kHz	[ 0,191 17 ]*	[ 0,191 17 ]*	[ 0,191 17 ]*	[ 0,191 17 ]*
$\delta_J$ / kHz	[ 0,000 812 90 ]*	[ 0,000 812 90 ]*	[ 0,000 812 90 ]*	[ 0,000 812 90 ]*
$\delta_K$ / kHz	[ 0,025 091 ]*	[ 0,025 091 ]*	[ 0,025 091 ]*	[ 0,025 091 ]*
N	18	14	19	17
RMS / kHz	0,7	1,0	0,8	0,7
	$^{13}\text{C}_9$	$^{13}\text{C}_{10}$	$^{13}\text{C}_{20}$	
A / MHz	2804,4880(53)	2801,0438(43)	2802,3318(57)	
B / MHz	580,796 162(47)	580,538 612(39)	574,802 747(45)	
C / MHz	481,320 285(36)	481,041 248(30)	477,134 426(45)	
$\Delta_J$ / kHz	[ 0,004 445 35 ]*	[ 0,004 445 35 ]*	[ 0,004 445 35 ]*	
$\Delta_{JK}$ / kHz	[ 0,025 237 00 ]*	[ 0,025 237 00 ]*	[ 0,025 237 00 ]*	
$\Delta_K$ / kHz	[ 0,191 17 ]*	[ 0,191 17 ]*	[ 0,191 17 ]*	
$\delta_J$ / kHz	[ 0,000 812 90 ]*	[ 0,000 812 90 ]*	[ 0,000 812 90 ]*	
$\delta_K$ / kHz	[ 0,025 091 ]*	[ 0,025 091 ]*	[ 0,025 091 ]*	
N	14	15	15	
RMS / kHz	0,4	0,5	0,7	

N est le nombre de transitions prises en compte dans l'ajustement.

Pour la numérotation des carbones, se référer à la figure 3.2

\* Valeurs issues de l'étude de Goubet *et al.* [112]

Les structures sont présentées dans la figure 3.4. Les résultats de l'analyse spectroscopique peuvent être consultés dans le Tableau 1 sur la page 4 de l'article.

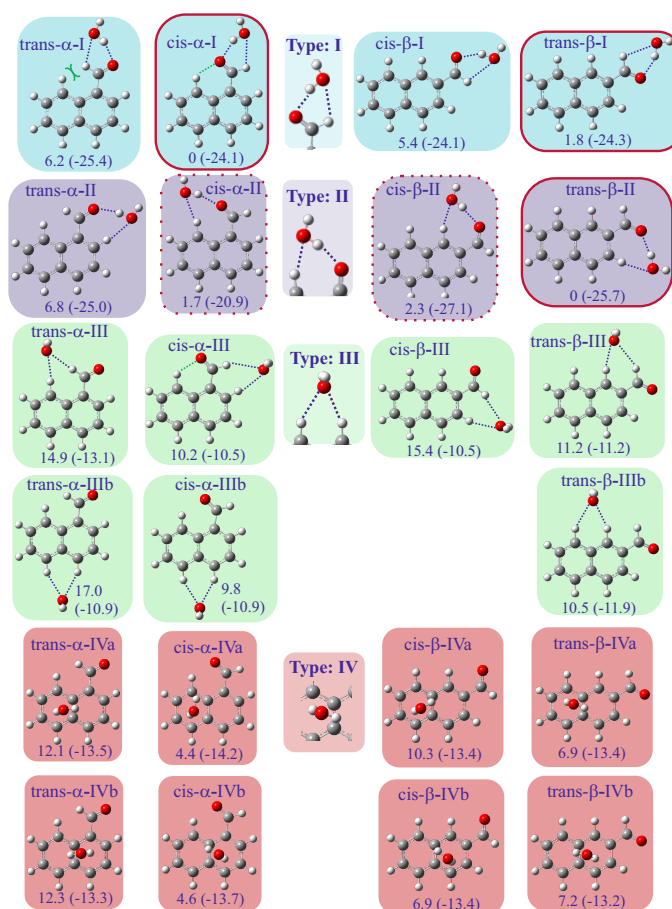


FIGURE 3.3 – Paysage conformationnel des complexes naphaldéhyde-eau, classés par conformation et types d'interaction. Les structures et les énergies sont calculées au niveau théorique MP2/aug-cc-pVTZ, en tenant compte de la correction ZPE. Les énergies relatives sont calculées entre les conformations ayant le même isomère de la sous-unité naphaldéhyde (12 structures à gauche pour  $\alpha$  et 11 structures à droite pour  $\beta$ ). Les valeurs sont exprimées en kJ mol<sup>-1</sup>. Les valeurs entre parenthèses sont les énergies d'hydratation (corrigées de la BSSE).

### 3.5.1 L'énergie d'hydratation

Une manière de quantifier l'énergie de formation d'un complexe hydraté est de regarder l'énergie d'hydratation ou de dissociation, qui revient à déterminer l'énergie d'interaction entre les deux partenaires formant le complexe. Le type d'énergie que l'on prend en compte est l'énergie de Gibbs : elle permet de prendre en compte notamment



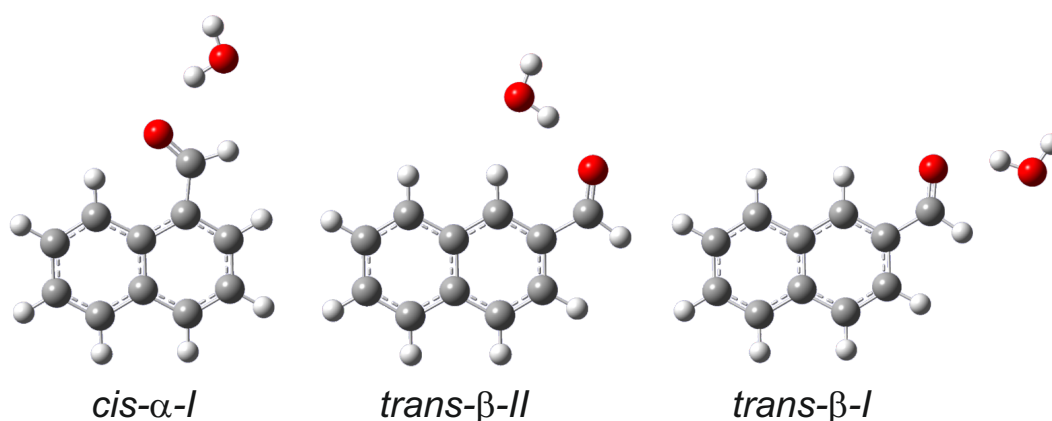


FIGURE 3.4 – Structures des mono-hydrates identifiés

la température et l'entropie du système, caractérisant l'ordre dans la structure. Plus la structure est "bien" répartie, de manière ordonnée, plus l'entropie sera faible. Il est possible de faire le lien avec la chimie où c'est cette variable thermodynamique qui est la variable d'état d'une réaction chimique : si la variation de l'énergie de Gibbs est négative, alors la réaction est possible (de manière naturelle).

Pour la formation d'un complexe, on regarde la variation de l'énergie de Gibbs entre le complexe et chacun des fragments du complexe. Si un complexe AB est formé à partir d'un fragment A et d'un fragment B, alors son énergie de complexation est donnée par la formule suivante :

$$\Delta G = G_{AB} - G_A - G_B \quad (3.1)$$

La méthode dite *counterpoise* introduite par Boys [93] permet de déterminer cette énergie de complexation corrigée de la BSSE, énergie de superposition de base (voir Chapitre 2, partie 2.1.5). Cette méthode est implémentée sur Gaussian 16 et se fait en mettant, sur la ligne des paramètres (celle commençant par #), l'instruction *counterpoise=N* où *N* est le nombre de fragments (2 pour un mono-hydrate, 3 pour des dihydrates, etc). Chaque fragment est défini par un chiffre de 1 à *N* et chaque coordonnée de chaque fragment doit avoir la mention (*Fragment=N*), placée juste après le nom de l'atome du fragment, où *N* est le chiffre associé au fragment en question. Exemple pour la molécule d'eau pour une des structures observées (*cis-α-I*) :

TABLEAU 3.4 – Exemple d’une partie d’un fichier de calcul type *counterpoise* en coordonnées cartésiennes : le cas de la molécule d’eau au sein d’un complexe. Le numéro avant (*Fragment=N*) est le numéro atomique. Les coordonnées cartésiennes sont exprimées en Ångström.

8(Fragment=2)	-5.084197	0.365227	0.000025
1(Fragment=2)	-4.253256	0.867913	-0.000013
1(Fragment=2)	-5.774338	1.032993	-0.000090

Ce type de calculs nous a permis de déterminer l’énergie d’hydratation de chacune des structures. À noter que ce type de calcul, en comparant les résultats de plusieurs structures, permettent de discuter aussi des interactions de type Van der Waals et les énergies impliquées dans ces interactions, si les structures sont issues de la même conformation des partenaires (exemple : entre *trans-β-II* et *trans-β-I* mais pas entre *trans-β-II* et *cis-β-I*).

Un seul monohydrate a été observé expérimentalement pour le  $\alpha$ -naphhtaldéhyde alors que deux ont été observés pour le  $\beta$ -naphhtaldéhyde, en accord avec les calculs (cf Table 1 de l’article). Concernant les structures, le conformère le plus stable du  $\alpha$ -naphhtaldéhyde appartient au groupe **I**, tandis que le conformère le plus stable du  $\beta$ -naphhtaldéhyde appartient au groupe **II**. Les signaux de *cis-α-I* sont moins intenses que les signaux correspondants de *trans-β-II*, bien que les valeurs du moment dipolaire de l’axe *a* soient à peu près les mêmes, suggérant que cette dernière est bien plus présente (en termes de population) dans le jet que le monohydrate *cis-α-I*.

Au sein du deuxième hydrate possible qui peut être formé dans les conditions de refroidissement par jet (*cis-α-II* de type II), la molécule d’eau est placée à proximité de cette liaison intramoléculaire, ce qui conduit à une structure moins stable en raison de la répulsion stérique. L’oxygène de l’aldéhyde de la structure *cis-α* agit déjà comme un accepteur de proton dans une liaison hydrogène intramoléculaire [112], offrant moins de possibilités de former des hydrates en acceptant un proton externe de la molécule d’eau. Dans le cas de la structure  $\beta$ , l’absence de liaisons hydrogène intramoléculaires n’offre aucun obstacle qui empêcherait l’eau de former des liaisons hydrogène avec le groupe aldéhyde et le cycle.

Finalement, les densités électroniques, les énergies d’hydratation, les considérations structurelles ainsi que les données expérimentales tendent toutes à suggérer que le  $\beta$ -naphhtaldéhyde serait plus hydrophile que le  $\alpha$ -naphhtaldéhyde.

### 3.5.2 Planarité

Cette étude s'est penché sur la planarité des conformères trouvés : les calculs n'étaient pas tous d'accord sur le fait que les structures étaient planes. La DFT montrait des structures non-planes tandis que MP2 les donnait planes. Une idée a été d'utiliser le défaut d'inertie  $\Delta I$  qui peut se calculer à partir des moments d'inertie principaux :

$$\Delta I = I_{cc} - I_{aa} - I_{bb} \quad (3.2)$$

Les moments d'inertie sont calculés à partir des constantes de rotation déterminées expérimentalement. Le défaut d'inertie doit être nul si la structure, supposée rigide, est plane. Cependant, il est possible qu'il soit négatif à cause des modes de vibration basses fréquences hors plans. Oka a proposé une méthode pour calculer le défaut d'inertie de l'état fondamental en tenant compte de ces modes [131]. Elle est donnée par l'équation d'Oka :

$$\Delta_0 = -\sum_l \frac{33.175}{\nu_l} + \alpha \sqrt{I_{cc}} \quad (3.3)$$

où  $\nu_l$  est la fréquence du mode de vibration  $l$  exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ . Le premier terme est la contribution de l'ensemble des modes hors plans tandis que le deuxième est la contribution du moment d'inertie selon l'axe  $c$  (on prendra la valeur expérimentale) et  $\alpha$  est une constante purement empirique. Elle est déterminée par régression linéaire à partir des valeurs des constantes de rotation de l'état fondamental et des fréquences des modes de vibration expérimentales en considérant que  $\Delta I = \Delta_0$ . Une structure peut être considérée comme plane si la valeur donnée par l'équation d'Oka correspond à la valeur expérimentale du défaut d'inertie. Cette dernière doit être proche de zéro.

Typiquement, d'après Oka, la contribution du premier mode hors plan est majoritaire devant le reste des contributions et suffit à corriger la valeur du défaut d'inertie. Cependant, dans la communauté, il est fait le choix de prendre un nombre de modes équivalent au nombre de cycles de l'espèce chimique. Seulement, dans notre cas, l'étude est basée sur la rotation pure des molécules et de ce fait, on ne peut pas avoir accès aux valeurs expérimentales des modes. Aucune étude de ce type n'a été réalisée sur notre sujet, donc il n'existe aucune valeur pour les fréquences. On peut alors se poser la question de comment estimer la valeur des fréquences des modes hors plans pour déterminer la valeur du défaut d'inertie.

Une étude a pu mettre en évidence que les valeurs des modes de vibrations données par la DFT était plus proche des valeurs expérimentales que celle données par MP2, en comparant les erreurs systématiques dans l'approximation harmonique [132]. L'idée est de prendre les valeurs de fréquences en B98/aug-cc-pVTZ pour déterminer le défaut d'inertie d'après Oka et le comparer à celui obtenu via nos constantes de rotation. La valeur de  $\alpha$  est prise d'une étude rovibrationnelle de plusieurs CAP en déterminant leurs défauts d'inertie [133]. Le tableau 3.5 résume les données pour la structure *cis*- $\alpha$ -I.

TABLEAU 3.5 – Défaut d'inertie expérimental, valeurs des modes de vibration basse fréquence hors plans données par la DFT et défaut d'inertie donné par la formule d'Oka pour la structure *cis*- $\alpha$ -I.

$\Delta I_0$ <sup>a</sup>	$\nu_{63}$ <sup>b</sup>	$\nu_{61}$ <sup>b</sup>	$I_{cc}$ <sup>a</sup>	$\alpha$	$\Delta_0^{(1)}$ <sup>a,c</sup>	$\Delta_0^{(2)}$ <sup>a,c</sup>
-0.81(63)	26.8	56.6	1408.0589(20)	0.01036(31)	-0.850(12)	-1.436(12)

<sup>a</sup> Exprimé en amu Å<sup>2</sup>

<sup>b</sup> Fréquence exprimée en cm<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Le chiffre entre parenthèses indique le nombre de modes hors plan pris en compte.

Étant donné l'absence de valeurs disponibles dans la littérature, nous avons décidé de prendre les valeurs DFT en supposant qu'elles étaient correctes, du moins proches de la réalité. À titre de test, on peut prendre le chemin inverse depuis l'équation d'Oka (3.3). Au lieu de déterminer le défaut d'inertie à partir des fréquences des modes hors plans, on peut déterminer ces fréquences à partir du défaut d'inertie obtenu expérimentalement. En réalité, ce sera plus une estimation de la valeur des fréquences. En considérant que les deux équations (3.2) et (3.3) sont égales, on peut écrire en fonction des deux premiers modes hors plans  $\nu_a$  et  $\nu_b$  :

$$\Delta I_0 = -\frac{33.175}{\nu_a} - \frac{33.175}{\nu_b} + \alpha\sqrt{I_{cc}} \quad (3.4)$$

L'inconvénient de l'écrire de cette manière est qu'il existe a priori une infinité de solutions nommées couples  $(\nu_a, \nu_b)$  qui satisfont à cette équation. Or, on voudrait avoir une solution qui a une réalité physique, qui par exemple ne se situe pas trop loin des fréquences prédites par calculs. Une approche consiste à évaluer la différence entre  $\Delta I$  et  $\Delta_0$  et à minimiser cette différence en faisant varier  $\nu_a$  et  $\nu_b$ . La deuxième approche donnera le même résultat que la première, mais semble plus simple à traiter. Les solutions sont

données en minimisant l'équation suivante :

$$E = \Delta I_0 - \Delta_0 = -\frac{33.175}{\nu_a} - \frac{33.175}{\nu_b} + \alpha\sqrt{I_{cc}} \quad (3.5)$$

où  $E$  est la différence entre le défaut d'inertie expérimentale  $\Delta I_0$  et le défaut d'inertie donné par l'équation d'Oka  $\Delta_0$ , que l'on peut assimiler à une erreur entre la valeur expérimentale et la valeur théorique. En réalité, cela revient à dire que  $E$  doit être nul. Pour trouver l'estimation des valeurs de  $\nu_a$  et  $\nu_b$ , il faut déterminer le couple  $(\nu_a, \nu_b)$  pour lequel la différence  $E$  est nulle mais qui soit le plus proche possible des valeurs données par la DFT  $(\nu_a^{DFT}, \nu_b^{DFT})$ . Le choix que nous avons fait s'est porté sur la "distance" la plus courte entre  $(\nu_a, \nu_b)$  et  $(\nu_a^{DFT}, \nu_b^{DFT})$ . Le calcul de la distance se fait comme un calcul d'une distance en coordonnées cartésiennes :

$$d = \sqrt{(\nu_a - \nu_a^{DFT})^2 + (\nu_b - \nu_b^{DFT})^2} \quad (3.6)$$

La figure 3.5 représente la simulation des précédentes équations. Cet algorithme a permis d'estimer la valeur possible des modes  $\nu_{63}$  et  $\nu_{61}$  de la structure *cis*- $\alpha$ -I, qui seraient  $47 \text{ cm}^{-1}$  et  $66,7 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. L'écart par rapport à la DFT sur la valeur de  $\nu_{63}$  est plus important que celle sur  $\nu_{61}$  avec 75% et 18% respectivement. Néanmoins, il reste plus petit dans le cas où l'on considère  $\nu_{63}$  fixe pour déterminer  $\nu_{61}$  ainsi que dans le cas contraire en se limitant à la région 0-200  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, si l'on considère la valeur  $\nu_{63}$  comme exacte, alors il n'existe aucune valeur de  $\nu_{61}$  dans cette zone. Dans le cas où  $\nu_{61}$  est fixe,  $\nu_{63}$  aurait une valeur de  $54 \text{ cm}^{-1}$  soit un écart de 101% par rapport à la DFT.

Jusqu'à présent, il était question d'étudier le cas où le nombre de modes choisis était le même que le nombre de cycles, mais une seule étude envisage cette possibilité [134]. En prenant en compte que le premier mode, comme l'a énoncé Oka, on obtient une valeur pour  $\nu_{63}$  de  $27,6 \text{ cm}^{-1}$ , soit un écart de 3%. Ce qui concorde aussi avec la valeur du défaut d'inertie obtenu avec l'équation d'Oka (3.3) avec un seul mode (voir Tableau 3.5). L'écart important sur les valeurs de  $\nu_{63}$  et de  $\nu_{61}$  par rapport à la DFT peut être expliqué par le fait que les fréquences DFT ont été déterminées en utilisant l'approximation harmonique. Dans ce cas, il a déjà été observé un écart de quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  sur les valeurs des modes de basses fréquences avec des mouvements de grandes amplitudes.

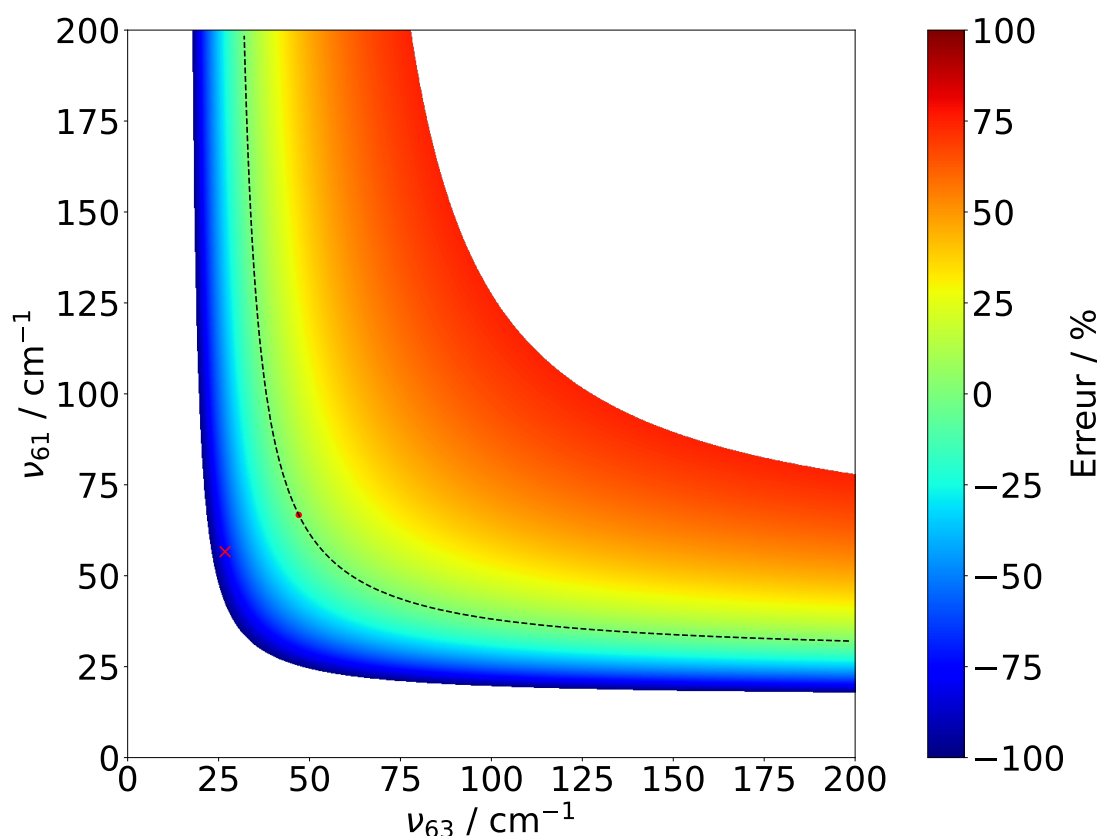


FIGURE 3.5 – Simulation du défaut d'inertie réalisée pour la structure *cis* –  $\alpha$ -I en utilisant la formule d'Oka (voir Équation 3.3). La représentation en couleur indique l'écart entre le défaut d'inertie expérimental et celui prévu théoriquement. Le symbole en forme de croix rouge correspond à la valeur obtenue à partir des fréquences calculées ( $\nu_{63}$ ,  $\nu_{61}$ ), tandis que le point rouge désigne le couple de fréquences ( $\nu_{63}$ ,  $\nu_{61}$ ) qui présente l'erreur minimale, déterminée par la "distance" la plus proche entre les points de la courbe d'erreur nulle (en pointillés noirs) et le point donné par les fréquences calculées.

Évidemment, pour trancher, nous n'avons pas seulement utilisé cet argument. Un ensemble de preuves tend à indiquer une structure planaire des hydrates. Le niveau de calcul le plus élevé (MP2/aug-cc-pVTZ) indique des hydrates planaires. L'utilisation de la seule fréquence la plus basse pour estimer  $\Delta_0$ , comme l'avait initialement indiqué Oka, est clairement en accord avec des structures planaires. En utilisant les deux fréquences les plus basses, les écarts par rapport aux valeurs calculées nécessaires pour correspondre à la planéité sont suffisamment raisonnables pour s'inscrire dans les écarts attendus de

quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  lorsqu'il s'agit de calculs harmoniques de mouvements de grande amplitude à très basse fréquence [132]. Expérimentalement, la non-observation des transitions de type  $c$  (l'axe  $c$  est l'axe perpendiculaire au plan de la molécule) suggère également des structures planaires. Finalement, les constantes expérimentales, en particulier celles de distorsion centrifuge, tendent vers les valeurs MP2, méthode qui indique que les structures sont planes. Pour plus d'informations, le lecteur peut consulter la section 4.3 en page 8-9 de l'article joint ci-après.

Cite this: DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

# The hydration of an oxy-polycyclic aromatic compound: the case of naphthaldehyde<sup>†</sup>

Jordan A. Claus,<sup>a</sup> Celina Bermúdez,<sup>a,b</sup> Valérie Vallet,<sup>a</sup> Laurent Margulès,<sup>a</sup> Manuel Goubet<sup>a‡</sup>

Received Date

Accepted Date

DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

The study of the intermolecular interactions of polycyclic aromatic compounds, considered as important pollutants of the Earth's atmosphere since they are emitted by the partial combustion of fuels, is essential to understand the formation and aging of their aerosols. In this study, the hydration of  $\alpha$ -naphthaldehyde and  $\beta$ -naphthaldehyde isomers was investigated through a combination of Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemical calculations. Monohydrate structures were observed experimentally for both isomers, with two hydrate structures observed for  $\beta$ -naphthaldehyde and only one for  $\alpha$ -naphthaldehyde, consistent with computational predictions. Analysis of the monohydrate structures indicated that the  $\beta$ -isomer exhibits higher hydrophilicity compared to the  $\alpha$ -isomer, supported by electronic densities, hydration energies, and structural considerations. Further computational calculations were conducted to explore the planarity of the naphthaldehyde hydrates. Different levels of theory were employed, some of these revealing slight deviations from planarity in the hydrate structures. Low-frequency out-of-plane vibrational modes were examined, and the inertial defect was used to assess the planarity of the hydrates. The results suggested that the hydrates possess a predominantly planar structure, in agreement with the highest level of computational calculations and the absence of c-type transitions in the experimental spectra. Additionally, calculations were extended to dihydrate structures by attaching two water molecules to the naphthaldehyde isomers. The most stable dihydrate structures were predicted to be combinations of the observed monohydrate positions. However, experimental observation of the most stable dihydrate structures was challenging due to their very low vapour pressure, calling for complementary experiments using laser ablation nozzles.

## 1 Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are emitted in the atmosphere by biogenic and anthropogenic sources,<sup>1</sup> and have a tremendous impact such as disrupting the chemical and physical properties of the atmosphere, as well as on human health. Among VOCs, polycyclic aromatic compounds (PACs) are considered as

a major class of pollutants of the Earth's atmosphere,<sup>2</sup> which are also known as carcinogenic agents.<sup>3,4</sup> Within this class, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have received the most attention with emissions estimated to be between 331 and 818 Gg yr<sup>-1</sup>.<sup>5</sup> However, the importance of oxygenated PAH derivatives (oxy-PAHs) shall not be neglected as they may be almost as abundant as their parent PAHs.<sup>6,7</sup> Both species are emitted by incomplete combustion processes such as residential heating and vehicle exhausts.<sup>8,9</sup> In addition, oxy-PAHs are secondary products from atmospheric reactions on PAHs.<sup>6,7</sup>

PACs are precursors of the so-called secondary organic aerosols (SOAs) which are an intricate mixture composed of molecular aggregates that play a major role in the atmosphere properties: scattering the solar radiation, influencing the Earth's radiative balance and acting as condensation nuclei. The formation SOAs in the atmosphere is a complicated process involving VOCs, ozonolysis, reactions with OH radicals and nitrogen oxides (NOx)<sup>10</sup> as well as photolysis.<sup>11</sup> Factors like humidity and the nature of the precursor influence in the generation of the SOAs. On one side, the relative humidity might alter the chemical composition of

<sup>a</sup> Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers, Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France. E-mail: jordan.claus@univ-lille.fr; valerie.vallet@univ-lille.fr; laurent.margules@univ-lille.fr; manuel.goubet@univ-lille.fr

<sup>b</sup> Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias - I.U. CINQUIMA, Universidad de Valladolid, Valladolid 47011, Spain. E-mail: celina.bermudez@uva.es

<sup>†</sup> Electronic Supplementary Information (ESI) available: enlarged version of Figure 1; full set of calculated relative energies, rotational constants and dipole moment components; calculated Cartesian coordinates of observed monohydrate structures; lists of assigned rotational transitions, with (obs - calc), of observed monohydrates; calculated natural charges on atoms of observed monohydrates and corresponding isolated naphthaldehyde subunits; calculated structures, dipole moment components and relative energies of the most stables dihydrates. See DOI: 10.1039/cxcp00000x/

<sup>‡</sup> Corresponding author



the SOAs<sup>12</sup> and increase the aerosol production.<sup>13</sup> On the other side, the effect of the precursor is mainly observed in the amount of SOAs formed; when the precursor is an oxygenated aromatic compound, the aerosol production yield is enhanced in comparison to other aromatic species such as reduced or heterocyclic aromatic species,<sup>14</sup> most probably because oxy-PAHs vapour pressures are about 10 times lower than their corresponding parent PAH species.<sup>7,15</sup>

Since water is an abundant solvent in the atmosphere present under different states, investigating the hydration of precursors (e.g. oxy-PAHs) is a milestone for understanding the formation of SOAs and all processes connected with this phenomenon. Indeed, intermolecular interactions in SOAs are essential and need to be unveiled through molecular-level investigations. Hydrogen bonds (HB) are relevant for the stabilization of molecular complexes as may occur between precursors and water molecules. The interest in the hydration of PACs is very recent, so that the information remains scarce: investigations on the acenaphthene-water<sup>16</sup>, anthracene-water<sup>17</sup> and pyrene-water<sup>18</sup> complexes conformational landscape has been made recently. Interestingly, there can be up to four water molecules in polar- $\pi$  interactions (located above the aromatic rings) and furthermore, water complexes retain virtually the same structure as the free water cluster. However, in the case of a heterocyclic PAC (i.e. containing one or more atom other than a carbon in its structure), the possible anchoring sites are very varied depending on the solvent.<sup>19</sup> When water is the solvent, it seems that the HB is preferentially formed with the electronegative heteroatom. This behaviour has been observed on a heterocyclic oxy-PAH (dibenzofuran),<sup>20</sup> a partially aromatic oxy-PAH (naphthoquinone),<sup>21</sup> a cyano-PAH<sup>22</sup> and a heterocyclic nitro-PAH.<sup>23</sup> Nonetheless, an interesting slightly different case deserves investigation: the hydration of a homocyclic oxy-PAH which contains a functional group attached to fully aromatic rings. This raises a question about the interaction between the molecule and water: will the water be located above the aromatic rings, similarly to the pure PAH water complexes, or preferentially interacts with the functional group similarly to with hetero-PAH?

Besides its relevance to atmospheric sciences, the exponential growth in the number of publications dealing with hydrogen bonding shows at least that the importance of studying the hydrogen bond is now well established.<sup>24</sup> The particular properties of this type of non-covalent interaction, in terms of structure (asymmetry, non-linearity) and dynamics (strong vibrational couplings, predissociation), impose an experimental and theoretical treatment different from “standard” molecules. Nowadays, spectroscopic studies combining experiment and theory have become a standard. In particular, the spectroscopic observation of a sample in jet-cooled conditions allows to obtain experimental data directly comparable to the same theoretical data thanks to the isolation of the complex in an environment with little or no external interaction and lowering its internal energy to a few degrees Kelvin. It makes it possible to “calibrate” the theoretical approach on the experimental results, giving it sufficient confidence to use/discuss the purely theoretical physico-chemical results (molecular structure, energies, vibrational modes). The in-

terconnections between theory and experiment take place at all stages. (i) Upstream for predictive purposes: the first obstacle in high resolution spectroscopy is undoubtedly the analysis of the spectrum. Indeed, the identification of the observed signals can only be done by comparison with an *a priori* predictive spectrum, which can only be generated from molecular parameters calculated as accurately as possible in the absence of a prior experimental study. (ii) In parallel for a reciprocal support: higher-level calculations, which can be calibrated on available intermediate experimental results, are necessary in more complex cases to permit a thorough analysis, such as the study of excited states, the exploration of a conformational landscape or the presence of large amplitude motions involving the multiplication of signals by tunnel effect. (iii) Downstream in order to estimate the relevance of the theoretical molecular parameters by comparison with the experimental data: once the spectroscopic study has been finalized, the comparison between available theoretical and experimental data makes it possible to calibrate the calculations by pointing out the most appropriate approach. Then, the coherence between theory and experiment allows to use these calculations with enough confidence to interpret the observations.

In this paper, we report the study of naphthaldehyde-water complexes using rotational spectroscopy supported by quantum chemistry calculations. Naphthaldehyde (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O), already studied in a previous paper,<sup>25</sup> is a homocyclic oxy-PAH containing two 6-membered rings with an aldehyde group attached to one of the rings. This results in two non-isoenergetic isomers ( $\alpha$  and  $\beta$ ) and two conformations (*cis* and *trans*) for each isomer, i.e. four structures are possible. Naphthaldehyde is of atmospheric interest given that it has been shown to be among the predominant substances of total oxy-PAHs measured on urban sites.<sup>2</sup>

## 2 Methods

### 2.1 Experimental setup

The pure rotational spectra of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthaldehyde-water complexes were recorded in the 2 GHz–20 GHz frequency range using supersonic jet cavity-based Fourier transform microwave (FP-FTMW) spectrometers already described elsewhere.<sup>26,27</sup> The two samples,  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthaldehyde, were purchased from Merck and TCI chemicals and used without further purification. The reservoir<sup>28</sup> containing the sample was heated at 410 K to vaporize an optimal quantity of the naphthaldehyde. Liquid water was placed in a tube at room temperature before the reservoir. The carrier gas (neon or argon) was flown through at an absolute pressure of about 3 bar. Then, the mixture was injected at a frequency of 1.5 kHz through a Series 9 General Valve pinhole nozzle (1 mm diameter) connected to a vacuum Fabry-Perot cavity, creating a supersonic jet expansion. Molecules were polarized by 2  $\mu$ s-duration microwave pulses. The Free Induction Decay (FID) signals were detected using a heterodyne detection at 30 MHz and digitized at a sampling rate of 120 MHz. A fast Fourier transform of the FID signal allowed to obtain the spectral domain signal, where transitions were observed as Doppler doublets due to the coaxial arrangement of the jet and the Fabry-Perot cavity. The frequency grid, linked to the number of data points, was set to

1.8 kHz representing the line accuracy.

## 2.2 Theoretical calculations

First, a conformational search was made using molecular dynamic Monte-Carlo based-method (MCMC) with extended torsional sampling parameters, aiming to investigate all possible structures. In order to select the obtained structures, electronic structure calculations were performed using Gaussian16 rev C.01 software<sup>29</sup> on the PhLAM laboratory high performance computing cluster. Equilibrium structures of each conformer were optimized using density functional theories (DFT), namely B3LYP<sup>30,31</sup> and B98<sup>32</sup>, with respectively Pople split-valence triple-zeta basis set 6-311++G(d,p)<sup>33</sup> and Dunning's correlation consistent basis set aug-cc-pVXZ (X = T, Q).<sup>34</sup> Structures were also optimized *ab initio* using the second-order Møller-Plesset perturbation theory<sup>35</sup> (MP2) with Dunning's correlation consistent triple zeta basis set aug-cc-pVTZ. DFT and MP2 geometry optimizations were done with the tight convergence option, the tight SCF convergence criterion and the ultrafine integral grid option. Afterward, harmonic frequencies calculations were performed to obtain the zero-point energy (ZPE) corrections, the harmonic vibrational frequencies and the quartic centrifugal distortion constants.

Natural Bond Orbitals (NBO)<sup>36</sup> analysis were performed with the NBO 7 program<sup>37</sup> on the optimized geometries to give further information about the distribution of electronic density in atoms and bonds by transforming the delocalized electronic wave functions into optimized electron pairs, divided in Lewis- and non-Lewis-types. With the aim of unveiling intra- and intermolecular interactions such as HBs, Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)<sup>38-40</sup> were performed with AIMAll program<sup>41</sup> together with Non-Covalent Interactions (NCI)<sup>42</sup>. Since a HB can be seen as a charge transfer between two atoms, the one acting as a proton donor and the other as an acceptor, its strength can be evaluated throughout the stabilization energy (*i.e.*  $E(2)$  in NBO calculations determined by second-order perturbation theory).

In order to quantify as accurately as possible the amount of energy involved in the intermolecular bonds (*i.e.* the hydration energies), basis set superposition error (BSSE) corrections were made using the *counterpoise* method<sup>43</sup> on relevant optimized structures.

## 3 Results

### 3.1 Calculated conformational landscape

The results of the conformational search performed by the quantum chemical calculations indicate that water is attached to naphthaldehyde via HBs, acting either as proton donor or as proton acceptor, or by  $\pi$  interactions. All theoretical results from the calculations performed in this study agree qualitatively (see Table 1 of the Supporting Information). In order to evaluate the influence of long-range electron correlation effects on DFT values, tests calculations including London dispersion were performed at the B3LYP-D3/6-311g++(d,p) level on the two lowest energy conformers of the  $\alpha$ -naphthaldehyde monohydrate. As a result, relative energy, structures and dipole moments get closer to the MP2 values than the ones from the "standard" B3LYP, what we

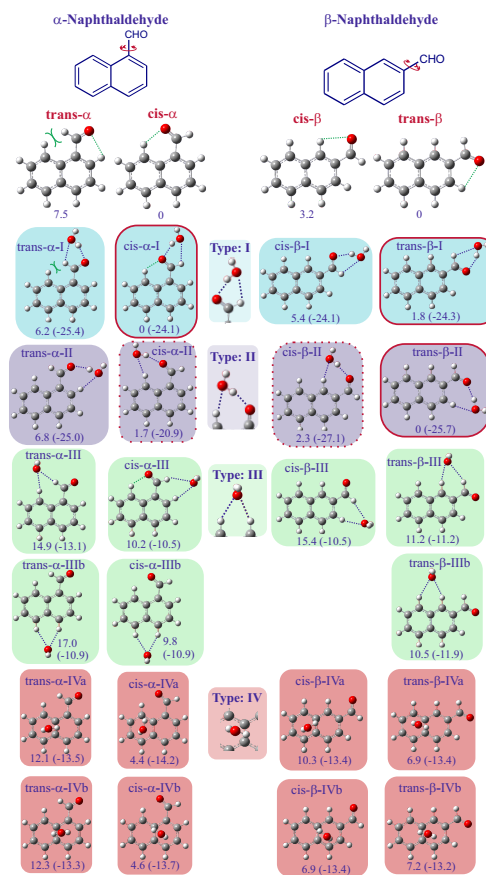


Fig. 1 Conformational landscape of the naphthaldehyde-water complexes, classified by conformation and interaction types. Structures and energies are calculated at MP2/aug-cc-pVTZ level of theory, considering ZPE correction. Relative energies are calculated between conformations with the same isomer of the naphthaldehyde subunit (12 structures at the left for  $\alpha$  and 11 structures at the right for  $\beta$ ). Values are expressed in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Values in parenthesis are the hydration energies (BSSE corrected).

interpret as a correction of DFT calculations without dispersion. Consequently, the following discussions are mostly based on the MP2/aug-cc-pVTZ results which are considered as the most reliable ones. All most favourable structures found have been classified into four groups as a function of the intermolecular bond types that stabilize the complexes (see Figure 1). The first group denoted (I) corresponds to species where water is acting as a proton donor with the carbonyl oxygen and as a proton acceptor with the carbonyl hydrogen. The second group denoted (II) is similar to the first one since water both acts as proton donor and acceptor, but interacting with one hydrogen of the aromatic ring instead of the hydrogen of the aldehyde group. In the third group denoted (III), water only acts as proton acceptor, sharing one or its two lone electron pairs of the oxygen with hydrogen atoms of naphthaldehyde. The last group denoted (IV) contains all complexes where water is linked to naphthaldehyde via  $\pi$  interactions.

Table 1 Rotational, quartic centrifugal distortion constants of all structures determined experimentally compared to the theoretical calculations.

	<i>cis-<math>\alpha</math>-I</i>			<i>trans-<math>\beta</math>-II</i>			<i>trans-<math>\beta</math>-I</i>		
	Experiment	B98 <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	Experiment	B98 <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	Experiment	B98 <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>
A / MHz	1307.4471(12)	1295.3	1317.5	1927.926 84(68)	1950.9	1946.1	2264.510(14)	2369.6	2250.2
B / MHz	494.338 636(70)	489.5	501.9	403.000 865(33)	402.3	408.9	343.330 363(75)	334.7	349.3
C / MHz	358.918 985(34)	355.3	363.4	333.577 804(18)	333.6	337.9	298.269 224(88)	293.3	302.4
$\Delta_J$ / kHz	0.022 42(15)	0.023 96	0.018 65	0.017 218(43)	0.015 697	0.012 197	0.022 58(19)	0.035 16	0.018 58
$\Delta_{JK}$ / kHz	0.3014(18)	0.5385	0.2170	-0.048 04(93)	-0.042 38	-0.017 09	-0.4773(81)	-0.8554	-0.3486
$\Delta_K$ / kHz	-0.104(67)	-0.321	-0.121	0.72(28)	0.70	0.52	[3.15] <sup>†</sup>	7.50	3.15
$\delta_J$ / kHz	0.005 557(81)	0.005 352	0.004 788	0.003 776(28)	0.003 426	0.002 673	[0.004 263] <sup>*</sup>	0.007 926	0.004 263
$\delta_K$ / kHz	0.1820(26)	0.2794	0.1316	0.0659(46)	0.0605	0.0500	[0.054 24] <sup>†</sup>	0.101 44	0.054 24
$\mu_a$ / D	Observed	4.2	3.2	Observed	3.8	3.1	Observed	4.6	3.7
$\mu_b$ / D	Observed	0.8	0.7	Observed	1.4	1.4	Not observed	0.5	0.4
$\mu_c$ / D	Not observed	0.0	0.0	Not observed	0.7	0.0	Not observed	0.0	0.0
N	112	-	-	100	-	-	36	-	-
RMS / kHz	1.6	-	-	0.7	-	-	2.3	-	-

N is the number of transitions included into the fit.

<sup>a</sup> With aug-cc-pVTZ basis set. \* Fixed to MP2/aug-cc-pVTZ level of theory value.

Concerning the  $\alpha$ -naphthaldehyde monohydrate, the most stable structure, *cis- $\alpha$ -I*, belongs to the group I and is stabilized by two HBs between water and the carbonyl group. The next conformer in energy, *cis- $\alpha$ -II*, is around 1.73 kJ mol<sup>-1</sup> higher in energy and is also a *cis- $\alpha$ -naphthaldehyde* conformer but linked to water in a type II interaction (water as a proton donor with the carbonyl oxygen and a proton acceptor with the closest hydrogen of the aromatic ring). All other conformers are too high in energy to be expected experimentally in our jet-cooled conditions.

For the  $\beta$ -naphthaldehyde monohydrate, calculations identified three possible structures within less than 2.5 kJ mol<sup>-1</sup>. The most stable structure, *trans- $\beta$ -II*, belongs to the group II (whereas the most stable structure of the  $\alpha$ -naphthaldehyde monohydrate belongs to the group I). The second structure, *trans- $\beta$ -I*, 1.78 kJ mol<sup>-1</sup> higher in energy, belongs to group I (thus sharing the same HBs as *cis- $\alpha$ -I*). The third structure, *cis- $\beta$ -II* about 2.27 kJ mol<sup>-1</sup> higher than *trans- $\beta$ -II*, also belongs to the group II but its naphthaldehyde subunit is its less stable conformation *cis*.

The most probable anchoring sites for water on naphthaldehyde from these quantum chemistry calculations results will then serve to guide the experimental searches for hydrates signals. Based on the above energetic considerations, only type I and II complexes are expected to be observed under our jet-cooled conditions. In the following subsections, we describe the experimental results for each isomer of naphthaldehyde. Afterward, conformational preferences for the hydration of naphthaldehyde isomers will be discussed.

### 3.2 Monohydrate species of $\alpha$ -naphthaldehyde

The *cis- $\alpha$ -I* conformer is a nearly prolate ( $\kappa = -0.710$ ) asymmetric rotor, with a strong dipole moment along the a-axis ( $|\mu_a| = 3.2$  D), a small dipole moment along the b-axis ( $|\mu_b| = 0.7$  D) and null along the c-axis, which is the axis perpendicular to the aromatic rings plane. The *cis- $\alpha$ -II* conformer is a slightly prolate ( $\kappa = -0.120$ ) asymmetric rotor, with a strong dipole moment along the a-axis ( $|\mu_a| = 3.0$  D), a moderate dipole moment along the b-axis ( $|\mu_b| = 1.4$  D) and a small ( $|\mu_c| = 0.5$  D) along the c-axis, which is the axis perpendicular to the aromatic rings plane.

Thus, scans around the predictions, based on the theoretical constants, for the *a*-type transitions of the *R*-branch were conducted to observe lines corresponding to the characteristic pattern of a nearly prolate species with groups of lines separated of about *B*+*C*. After optimizing the experimental conditions (carrier gas pressure, vaporization temperature and polarisation power), we obtained a set of low intense transitions that follows that pattern. Those lines were fitted to a semi-rigid rotor Watson Hamiltonian in the A-reduction in the *I'* representation<sup>44</sup> using the SPFIT/SPCAT software package<sup>45</sup>. Then, an iterative process of predicting-assigning further lines was followed to include finally up to 112 *a*- and *b*-type transitions in the analysis ( $J_{max} = 20$ ,  $K_{a,max} = 5$ ) reproduced at instrumental accuracy (RMS error of 1.6 kHz). Results of the fit are shown and compared to calculated values in Table 1 and the list of assigned transitions can be found in Table 8 of the Supplementary Information. The good agreement between theoretical and experimental rotational constants clearly indicates that the observed monohydrate corresponds to the *cis- $\alpha$ -I* structure, for which coordinates are provided in Tables 2 and 3 of Supplementary Information.

Further explorations were conducted to find higher energy monohydrates, particularly *cis- $\alpha$ -II*, without success. In order to estimate our detection level, the signal-to-noise ratio (SNR) of the most intense line observed for *cis- $\alpha$ -I* ( $J_{K'_a, K'_c}'' \leftarrow J_{K''_a, K''_c}'' = 19_{0,19} \leftarrow 18_{0,18}$ ) was measured. Then, the ratio between its calculated intensity and the one of the corresponding line for *cis- $\alpha$ -II* (both out of SPCAT program at a rotational temperature of 10 K) has been divided by the measured SNR. This gives an estimate of a factor by which the intensity of the strongest signal of *cis- $\alpha$ -II* must be multiplied in order not to come out of the noise (SNR = 1), *i.e.* it corresponds to an estimation of the maximum relative amount of *cis- $\alpha$ -II* in the jet which is estimated to 1% or less of *cis- $\alpha$ -I*. This result is discussed in subsection 4.1.

### 3.3 Monohydrate species of $\beta$ -naphthaldehyde

The *trans- $\beta$ -II* conformer is a nearly prolate ( $\kappa = -0.912$ ) asymmetric rotor, with a strong dipole moment along the a-axis ( $|\mu_a| = 3.1$  D), a moderate dipole moment along the b-axis

( $|\mu_b|=1.4\text{D}$ ) and a null dipole moment along the c-axis, which is the axis perpendicular to the aromatic rings plane. The *trans*- $\beta$ -I is also a nearly prolate ( $\kappa = -0.952$ ) asymmetric rotor, with a strong dipole moment along the a-axis ( $|\mu_a|=3.7\text{D}$ ), a weak dipole moment along the b-axis ( $|\mu_b|=0.4\text{D}$ ) and a null dipole moment along the c-axis for the same reason. The *cis*- $\beta$ -II conformer is a nearly prolate ( $\kappa = -0.685$ ) asymmetric rotor, with a strong dipole moment along the a-axis ( $|\mu_a|=2.5\text{D}$ ), a medium-to-strong dipole moment along the b-axis ( $|\mu_b|=1.9\text{D}$ ) and a null dipole moment along the c-axis as well.

Following the same steps as for the  $\alpha$ -naphthaldehyde water complex, searches for the *a*-type transitions of the *R*-branch for *trans*- $\beta$ -II structure, which is the most stable complex, were performed until the pattern of lines separated by *B+C* was found. Then, an iteration process of predicting-assigning further lines was conducted until the model reached the experimental accuracy. Up to 100 *a*- and *b*-type transitions were assigned ( $J_{max} = 20$ ,  $K_{a,max} = 4$ ) with an RMS of 0.7 kHz. Results of the analysis are shown in Table 1 and the list of assigned transitions in Table 10 of the Supporting Information. The good agreement between theoretical and experimental rotational constants clearly indicates that the observed monohydrate corresponds to the *trans*- $\beta$ -II structure, for which coordinates are provided in Tables 6 and 7 of Supplementary Information.

Once the signals of the most stable *trans*- $\beta$ -II have been assigned, searches for the two next monohydrates, namely *trans*- $\beta$ -I and *cis*- $\beta$ -II, were conducted following the same procedure. Lines corresponding to *trans*- $\beta$ -I were found. The resulting simulation includes 36 *a*-type transitions ( $J_{max} = 16$ ,  $K_{a,max} = 3$ ) with an RMS of 2.3 kHz. Results of the analysis are shown in Table 1 and the list of assigned transitions in Table 9 of the Supporting Information. Noticeably, a smaller number of transitions and only of *a*-type are included in the fit compared to the other complexes. Indeed, the combination of a lower levels population of this less stable conformation and the weaker dipole moment component along *b*-axis prevents the observation of more than the most intense *a*-type transitions of the *R*-branch. Coordinates of the corresponding structure are provided in Tables 4 and 5 of Supplementary Information.

Further explorations were conducted to find the third possible monohydrate, *cis*- $\beta$ -II, without success. Following the same procedure as for *cis*- $\alpha$ -II, the maximum relative amount of *cis*- $\beta$ -II in the jet is estimated to 4% or less of *trans*- $\beta$ -II.

## 4 Discussion

### 4.1 Hydration of Naphthaldehyde

On the basis of these combined experimental and calculated results, the conformational preference of naphthaldehyde to be hydrated can be discussed.

Looking at the panorama of monohydrate complexes found for naphthaldehyde (see Figure 1), the relative energies between conformers depend on the precursor isomer ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) and on its conformation (*cis*, *trans*). Water will preferentially bind to naphthaldehyde via a combination of two intermolecular HBs, one where water acts as a proton acceptor and the other as a proton

donor, corresponding to species of groups I and II. Relative stabilities within these two groups are discussed hereafter. Groups III (where water is doubly proton acceptor) and IV ( $\pi$  interactions) species are calculated too high in energy to be expected and are indeed not observed: below roughly 4 and 6.5  $\text{kJ mol}^{-1}$  above the most stable structure depending on the isomer, only groups I and II structures are present. For all structures of the naphthaldehyde unit, group III monohydrates are by far the highest in energy ( $> 10\text{kJ mol}^{-1}$ ) so that water acting as a proton acceptor through only its oxygen atom is the less probable hydration process. It is confirmed by the fact that this group displays the lowest values of binding energies ( $< -12\text{kJ mol}^{-1}$ ). Group IV monohydrates are more stable than Group III but are still less probable than group I and II when the naphthaldehyde unit is in its most stable conformation. In any case, all group IV structures are at least 4  $\text{kJ mol}^{-1}$  higher in energy than the most stable ones. Here again, it is confirmed by the fact that this group displays binding energy values almost 2 times smaller than those of groups I and II. These results contrast with the observed species for the monohydrate complexes of pure PAHs,<sup>16</sup> where the complexes are mainly stabilized by  $\pi$  interactions. Therefore, it seems obvious that the presence of an electronegative functional group alters the preference of the intermolecular interactions: the solvent molecule (water here) is not anymore preferentially placed above the aromatic plane but, instead, is placed within the aromatic plane around the functional group.

Within group I, the energy difference between *cis*- $\alpha$ -I and *trans*- $\alpha$ -I (6.23  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) is relatively close to that found between the two conformations of bare  $\alpha$ -naphthaldehyde (7.54  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).<sup>25</sup> This is even more evident for the  $\beta$ -structures of this group (3.59  $\text{kJ mol}^{-1}$  compared to 3.23  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). It is in agreement with the roughly equivalent values of the binding energies within this group (around -24  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). This may suggest that the stabilization of these monohydrates is mostly due to the conformational landscape of the bare precursors. This is not the same for group II, where energy differences between hydrates are 5.11  $\text{kJ mol}^{-1}$  and 2.27  $\text{kJ mol}^{-1}$  for  $\alpha$  and  $\beta$  isomer, respectively, suggesting that the stabilization process involved within hydration is affecting more the higher energy conformers than the most stable ones of the precursors, *i.e.* intermolecular HBs are stronger when water binds to the less stable conformation. It is clear for the both isomers where the binding energy in *trans*- $\alpha$ -II is 4  $\text{kJ mol}^{-1}$  larger than in *cis*- $\alpha$ -II while it is 1.4  $\text{kJ mol}^{-1}$  larger in *cis*- $\beta$ -II than in *trans*- $\beta$ -II. Such an effect can go up to a structural modification where the conformation of the flexible parent molecule is not the most stable one within the most hydrate.<sup>46</sup> However, in the present cases, the naphthaldehyde subunits are rigid enough to keep their most stable conformations in the most favourable monohydrates.

Finally, the experimental results call for caution regarding the calculation methods.<sup>21</sup> In the case of  $\beta$ -naphthaldehyde where two monohydrates are predicted within less than 2  $\text{kJ mol}^{-1}$ , namely *trans*- $\beta$ -I and *trans*- $\beta$ -II, experiments clearly point toward the latter being the most stable structure. This is in agreement with the prediction at the MP2/aug-cc-pVTZ level. Although the energy difference between these two conformers changes signifi-

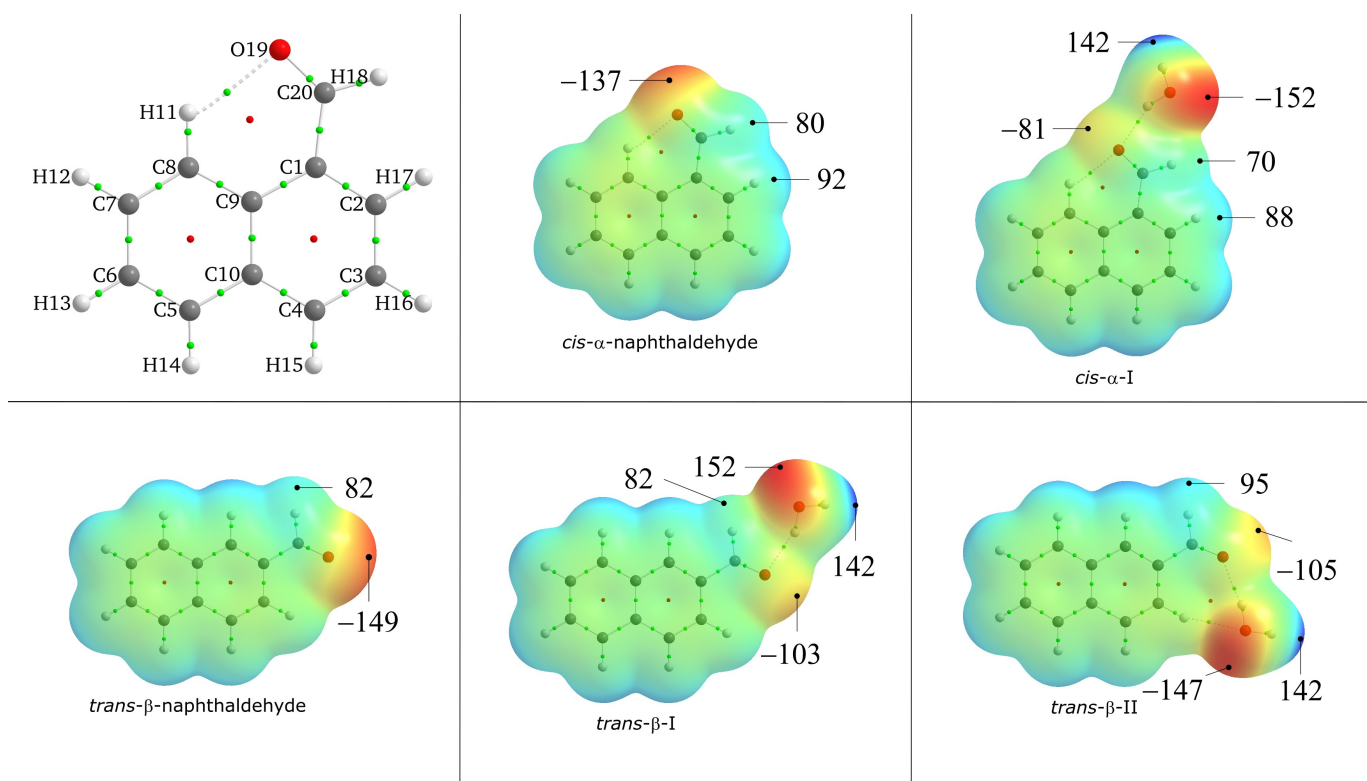


Fig. 2 Molecular electrostatic potentials mapped on the 0.001  $E_h$  isodensity surface calculated at the MP2/aug-cc-pVQZ level of theory for *cis-α*-naphthaldehyde, *trans-β*-naphthaldehyde and their complexes. Values are expressed in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

cantly from MP2 to B98 levels ( $1.79 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively), the agreement is still qualitatively good with experiments. However, the stability order is reversed with an even more reduced energy difference (less than  $-0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Therefore, the use of several quantum chemical methods, including *ab initio* if computational cost permits it, seems mandatory to check coherence of the predictions.

#### 4.1.1 The *cis-α*-naphthaldehyde monohydrate.

The presence of an intramolecular H-bond between O19 and H11 and its relevance in the stabilization of this conformer was already pointed out using NBO calculations in a previous study.<sup>25</sup> It is undoubtedly evidenced here by the QTAIM analysis that identifies a Bond Critical Point (BCP) between O19 and H11 and a Ring Critical Point (RCP) of a six-membered ring consisting of H11-C8-C9-C1-C20-O19 closed by the HB. According to the NBO calculations on *cis-α-I* structures, intermolecular interactions can be explained in terms of about 98% of Lewis structure and about 2% of non-Lewis structure. In other words, these values demonstrate that a charge delocalization in the intermolecular HB stabilizes the structure. Top part of Figure 2 compares the molecular electrostatic potential in *cis-α*-naphthaldehyde and its hydrate. The red zone around O19 oxygen is shifted towards the O22 oxygen of the water molecule, indicating a negative charge transfer to the water molecule. Indeed, the O19 oxygen loses almost half its initial electrostatic potential: the electrostatic value of  $-137 \text{ kJ mol}^{-1}$  goes down to  $-81 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Another impact caused by the water molecule is the modification of not only the

O19 oxygen charge but also each atom charge of the aromatic rings (see Table 11 in the Supplementary Information), in particular ring carbons: C9 carbon (bridge atom) charge is 18 times larger within the hydrate than in the unhydrated molecule; C5, C6 and C7 atoms are also highly impacted even if these atoms do not belong to the ring where the functional group is attached to. Conversely, charges on the functionalized ring carbons are slightly modified by the presence of the water molecule. Concerning all hydrogen atoms, their charges change by a few percents only, except H18 (aldehyde group H) with a charge increase of 26%, as it is expected to be the H atom the most affected by the HB. Regarding intermolecular HBs, calculations reveal a relatively strong principal bond ( $E(2)$  of about  $34.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) between O19 aldehyde oxygen and H21 water hydrogen. However, no weak secondary HB between O22 water oxygen and H18 aldehyde hydrogen is evidenced by NBO and QTAIM calculations through the presence of a BCP, even by setting the CP connectivity search options to “Complex” in AIMAll. The long distance between these atoms (263.5 pm at MP2/aug-cc-pVTZ level of theory) most probably results in an interaction weaker than the NBO threshold of  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

The monohydration energy of *cis-α*-naphthaldehyde, corrected from BSSE, is estimated to  $-24.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  in *cis-α-I*. The monohydration energy in the next conformer *cis-α-II* is estimated to  $-20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . This relatively large energy difference of  $3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicates that the second hydrate is less likely to be formed, which is in agreement with the experimental observation



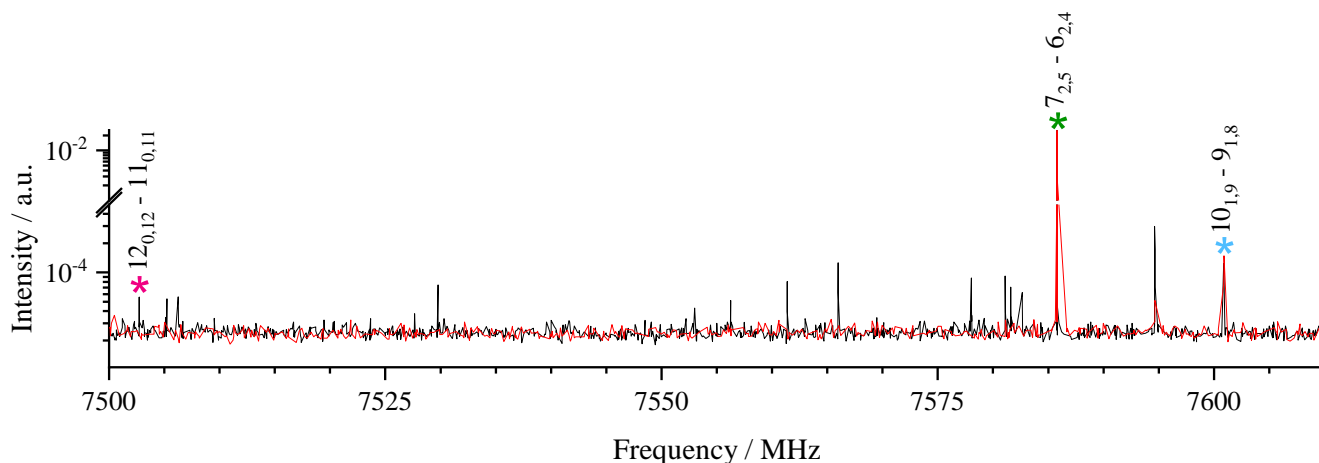


Fig. 3 Part of a low resolution scan of  $\beta$ -naphthaldehyde-water complexes, using neon (black curve) and argon (red curve): *trans*- $\beta$ -naphthaldehyde is marked with a green asterisk, *trans*- $\beta$ -II with a blue asterisk and *trans*- $\beta$ -I with a pink asterisk. The assignment ( $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J''_{K''_a, K''_c}$ ) is used. Unmarked signals are assigned to  $^{13}\text{C}$  isotopologues of  $\beta$ -naphthaldehyde.

of the *cis*- $\alpha$ -I only.

#### 4.1.2 The *trans*- $\beta$ -naphthaldehyde monohydrates.

Changing the position of the aldehyde group creates a completely different environment around the functional group (such as the absence of an intramolecular HB) and gives more flexibility regarding the conformational landscape: the most stable monohydrates of  $\alpha$  and  $\beta$  isomers do not share the same intermolecular interactions. In the most stable monohydrate of  $\beta$ -naphthaldehyde, *trans*- $\beta$ -II, unlike for the  $\alpha$ -monohydrate, QTAIM analysis reveals two intermolecular HBs as evidenced by two BCPs and also a RCP of a seven-membered ring consisting of O19-C20-C2-C3-H16 of naphthaldehyde and O22-H21 of water closed by the two HBs. For the second monohydrate, *trans*- $\beta$ -I, similarly to the  $\alpha$ -monohydrate, the QTAIM analysis reveals only one HB between O19 oxygen and H21 hydrogen (see bottom part of Figure 2). The monohydration energy of *trans*- $\beta$ -naphthaldehyde, corrected from BSSE, is estimated to  $-25.7$  and  $-24.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  in *trans*- $\beta$ -II and *trans*- $\beta$ -I, respectively. The presence of a noticeable secondary HB clearly explains why the type II structure is more stable than the type I structure in the case of the  $\beta$ -monohydrate. However, the close hydration energy values (difference of only  $1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), contrarily to the larger difference for  $\alpha$ -monohydrates, indicate that the two types of monohydrates are likely to be formed, which is in agreement with the observation of both conformers in our jet experiment. The same energy difference is also observed by taking NBOs involved in HBs, implying that the structure changes are purely steric.

#### 4.1.3 Hydration of $\alpha/\beta$ comparison

As shown previously, only one monohydrate was experimentally observed for  $\alpha$ -naphthaldehyde whereas two were observed for  $\beta$ -naphthaldehyde, in agreement with the calculations. In addition, signals of *cis*- $\alpha$ -I are observed less intense than the corresponding ones of *trans*- $\beta$ -II, although a-axis dipole moment values are roughly the same. The aldehyde oxygen of the *cis*- $\alpha$  structure already acts as a proton acceptor in an intramolecu-

lar HB,<sup>25</sup> offering fewer possibilities to form hydrates by accepting an external proton from the water molecule. Besides, in the second energetically possible hydrate that can be formed in the jet-cooled conditions (*cis*- $\alpha$ -II of type II), the water molecule is placed nearby this so-called intramolecular bond, which conducts to a less stable structure due to steric repulsion. Still regarding structures, the most stable conformer for  $\alpha$ -naphthaldehyde belongs to the group I while the most stable conformer for  $\beta$ -naphthaldehyde belongs to the group II. Here again, the absence of an intramolecular hydrogen bonds in the  $\beta$  structure offers no “obstacle” which would prevent water for forming hydrogen bonds with aldehyde group and ring.

Electronic densities, hydration energies and structural considerations all tend to suggest that  $\beta$ -naphthaldehyde would be more hydrophilic than  $\alpha$ -naphthaldehyde.

#### 4.2 Conformer selective expansion conditions

As already observed,<sup>47</sup> the most favourable *trans*- $\beta$ -II is observed with neon and argon as carrier gases whereas the slightly higher in energy *trans*- $\beta$ -I is observed only with neon (see Figure 3). In such a case, a relaxation effect in the supersonic expansion is considered at first. Indeed, the higher is  $Z$  of the carrier gas, the more efficient is the relaxation within the conformational landscape. However, relaxation occurs only if the interconversion barrier between conformers is low enough, typically a few hundreds of wavenumbers.<sup>48</sup> Calculations were performed in order to find the transition state (TS) between the two conformers and determine the barrier height. Quadratic synchronous transit (QST)<sup>49</sup> as implemented in Gaussian16 failed to converge to a TS structure, most probably because interconversion involves two or more internal motions, preventing the calculation of a fully relaxed barrier height. Several attempts on relaxed coordinate scans were made on different coordinates (C20-O19-O22 in-plane, for both structures; C2-C20-O19-O22 out-of-plane) and calculation methods (DFT, *ab initio*), in order to determine the barrier, also without success. Therefore, only an estimation of the

barrier (unrelaxed) can be given, which oscillates between 5.4 and 7.9 kJ mol<sup>-1</sup> for the first coordinates and between 4.8 and 6.5 kJ mol<sup>-1</sup> for the second coordinates. However, those values need to be taken with caution since, as already mentioned, inter-conversion may involve two or more internal motions. These barrier values are in contradiction with a conformational relaxation within a supersonic expansion.<sup>48</sup> Then, a more probable explanation is the better ability of Ne to form high energy HB complexes than Ar. This might be due to either a better energy transfer to Ne than Ar within the three-body collisions process stabilizing complexes at the nozzle exit or to the solvation of precursors by Ar<sup>50</sup> preventing the formation of high energy complexes.

In any case, the number of observed lines, their relative intensities and the carrier gas effect clearly indicate that the energetically most favourable conformer is *trans*- $\beta$ -II, in agreement with *ab initio* calculations at the MP2 level.

### 4.3 Planarity of monohydrates

Calculations raised the question of planarity of naphthaldehyde hydrates. In the following, the case of the hydrated  $\alpha$  isomer is discussed but the same trends were observed for the  $\beta$  isomer hydrates. The DFT calculations (B3LYP and B98) with aug-cc-pVTZ basis sets and MP2 *ab initio* calculations using the cc-pVTZ basis set showed that water is slightly out of plane with its free hydrogen forming a torsional angle that roughly ranges from 10° to 30° with the rings plane. In contrast, MP2 calculations with the aug-cc-pVTZ basis set indicate that the equilibrium structure is planar. Intermolecular vibrational modes thus need to be investigated. Calculations display three low-frequency modes below 100 cm<sup>-1</sup>. From the DFT/aug-cc-pVTZ and MP2/cc-pVTZ levels of theory at planarity, one of these frequencies has a negative value, corresponding to the aldehyde hydrogen out-of-plane motion. Consequently, coordinate scans along this motion using these levels of theory were calculated. MP2/aug-cc-pVTZ calculation results in one minimum which is planar, whereas all DFT calculations and MP2/cc-pVTZ give two symmetric and iso-energetic non-planar minima (see Figure 4).

To split the difference, we used the inertial defect to probe the planarity. For a rigid planar molecule, its inertial defect is equal to zero but it can be negative at zero point in some cases by taking into account low frequency out-of-plane vibrational modes, such as here with a value of -0.81(63) amu Å<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup>. Thus, a value of the zero point inertial defect  $\Delta_0$  can be computed using Oka's formula<sup>51</sup>:

$$\Delta_0 = -\sum_l \frac{33.175}{\nu_l} + \alpha \sqrt{I_{cc}}. \quad (1)$$

The first term takes into account out-of-plane vibrational modes whereas the second, through  $\alpha$ , is empirical and depends on the type of molecule through the c-axis moment of inertia  $I_{cc}$ .

According to the most recent  $\alpha$  value for a PAC<sup>52</sup> and the calculated frequencies of the two lowest out-of-plane modes,  $\nu_{63} = 26.8$  cm<sup>-1</sup> and  $\nu_{61} = 56.6$  cm<sup>-1</sup> (B98/aug-cc-pVTZ), Equation 1 gives an inertial defect of -0.850(12) amu Å<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup> using only the lowest mode and -1.436(12) amu Å<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup> if both modes are

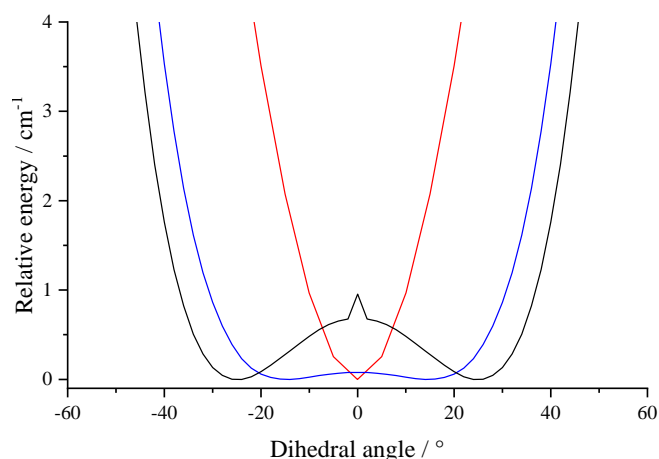


Fig. 4 Scans from calculations along the dihedral angle C-O-O-H defining the position of the free H atom of water with respect to the symmetry plan of naphthaldehyde in *cis*- $\alpha$ -I structure: red = MP2/aug-cc-pVTZ, blue = B3LYP/aug-cc-pVTZ and black = B98/aug-cc-pVTZ.

taken into account. The use of only the lowest frequency mode clearly offers better agreement with the experimental value but the use of a number of modes equal to the number of rings deserves to be considered. Uncertainties on the zero point inertial defect are difficult to estimate since there is no experimental frequency values in the literature (here we used the uncertainty of  $\alpha$ <sup>52</sup> and of our  $C$  rotational constant). However, a study showed, by comparing systematic errors on attributed vibrational modes, that DFT calculations give values closer to experimental ones than the MP2 level of theory in the harmonic approximation.<sup>53</sup> To estimate uncertainties related to out-of-plane low frequency values,  $\Delta_0$  using Equation 1 can be plotted as a function of the lowest out-of-plane frequency values around their B98/aug-cc-pVTZ values. Figure 5 shows the error between the experimental inertial defect and its assumed value using  $\alpha$ ,<sup>52</sup> and our values of  $I_{cc}$  and the two lowest calculated frequencies. The black dashed curve represents all couples of ( $\nu_{63}, \nu_{61}$ ) values that give a null error and the red cross stands for the couple ( $\nu_{63}, \nu_{61}$ ) given by the B98/aug-cc-pVTZ calculation. Assuming that DFT calculations give the right value of  $\nu_{63}$ , there is no possible value for  $\nu_{61}$  that retrieves to the black dashed curve in the range of 0 cm<sup>-1</sup>-200 cm<sup>-1</sup>. Conversely, if  $\nu_{61}$  is fixed to its DFT value,  $\nu_{63}$  value would be equal to 54 cm<sup>-1</sup> for a null error. By determining the minimum distance from calculated frequencies (red cross) to the null error curve (dash line), the closest point (red dot) coordinates are ( $\nu_{63} = 47$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{61} = 66.7$  cm<sup>-1</sup>).

Finally, a body of evidences tends to point toward a planar structure of the hydrates. The highest level of calculation (MP2/aug-cc-pVTZ) indicates planar hydrates. The use of only the lowest frequency to estimate  $\Delta_0$ , as initially stated by Oka, clearly agrees with planar structures. Using the two lowest frequencies, deviations from calculated values needed to correspond to planarity are reasonable enough to fall within expected deviations of few tens of cm<sup>-1</sup> when dealing with harmonic calcula-

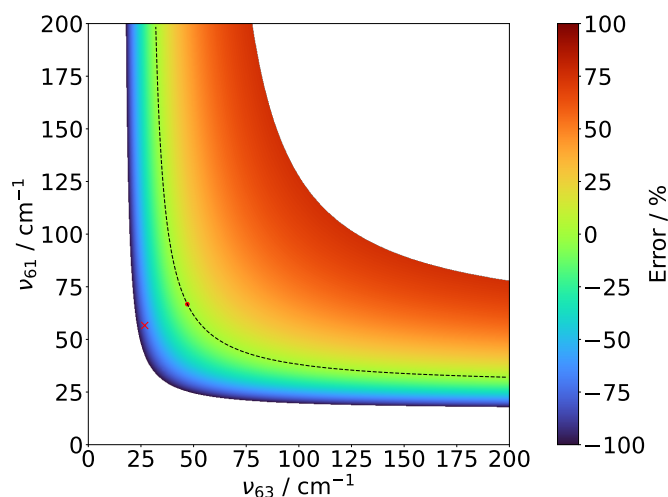


Fig. 5 Simulation of inertial defect on *cis* -  $\alpha$ -I structure based on Oka's formula (see Equation 1). Colormap represents error between experimental and theoretical inertial defect. The red cross stands for the value given by the calculated values of  $(\nu_{63}, \nu_{61})$  and the red dot stands for the couple of  $(\nu_{63}, \nu_{61})$  which gives the minimal error, obtained via the closest "distance" from the calculated frequencies.

tions of very low frequency large amplitude motions.<sup>53</sup> Experimentally, the non observation of c-type transitions also suggests planar structures.

#### 4.4 Formation of larger hydrates

Using the same method as for monohydrates, calculations were performed to predict the attachment of two or more water molecules to the naphthaldehyde isomers. The lowest energy structures correspond to a mix between the three first groups: resulting combinations are between I and II or between II and III but there are no structures combining I and III nor belonging to group IV ( $\pi$  interactions with the rings). The dihydrate structures calculated to be the most stable for both isomers are I and II combinations, so that the positions I and II are preferred as for monohydrates and in agreement with the case of naphthoquinone.<sup>21</sup> The most favourable structures and their relative energies can be found in Tables 14 and 15 of the Supporting Information. Attempts to observe experimentally the most stable dihydrate for each isomer, namely *cis*- $\alpha$ -I-II and *trans*- $\beta$ -I-II, were unsuccessful. Due to its very low vapour pressure (expected to be around  $1 \mu\text{bar}$  at 300K for both conformers), thermal vaporization of the sample is most probably not sufficient to extract dihydrates signals from the noise, calling for complementary experiments using a laser ablation nozzle.

## 5 Conclusions

In this study, insights into the structural preferences and hydrophilic properties of  $\alpha$ -naphthaldehyde and  $\beta$ -naphthaldehyde is provided from the comprehensive investigation of the hydration behavior of these polycyclic aromatic compounds using a combination of experimental and computational methods.

The experimental observation of monohydrate structures for

both isomers, along with their agreement with computational predictions, confirms the existence of stable hydrates. The presence of an electronegative functional group clearly alters the anchoring of water, which binds preferentially to the functional group rather than to the aromatic rings via a  $\pi$  interaction. The fact that two hydrate structures were observed for  $\beta$ -naphthaldehyde while only one was observed for  $\alpha$ -naphthaldehyde suggests that the  $\beta$ -isomer exhibits higher hydrate formation propensity. This is supported by the analysis of electronic densities, hydration energies, and structural considerations, which all point towards a higher hydrophilicity of the  $\beta$ -isomer compared to the  $\alpha$ -isomer.

In addition, computational calculations were employed to investigate the planarity of the naphthaldehyde monohydrates. Although slight deviations from planarity were observed in the low-level calculated structures, the analysis of low-frequency out-of-plane vibrational modes and the inertial defect indicated that the hydrates predominantly adopt a planar structure. This finding is consistent with the absence of c-type transitions in the experimental spectra, further supporting the planar nature of the hydrates.

The exploration of dihydrate structures by attaching two water molecules to the naphthaldehyde isomers revealed the most stable configurations, which were found to be combinations of the observed monohydrate positions. However, experimental detection of these dihydrates proved challenging due to their very low vapour pressure. Future experiments utilizing laser ablation nozzles may offer a promising way to overcome this challenge and facilitate the observation of dihydrate structures, enabling further investigation of their properties and interactions.

The present study, combining experimental and computational approaches at the molecular level, paves the way for further investigations into the hydration behavior of volatile organic compounds such as these oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons. For example, studies of isomer selective hygroscopic properties<sup>54</sup> of their aerosols could deepen our understanding of the formation and aging of secondary organic aerosols.

## Author Contributions

Conceptualization: M.G.; Data Curation: all authors; Formal Analysis: J.A.C, C.B., V.V.; Funding Acquisition: L.M., M.G.; Investigation: all authors; Methodology: M.G, C.B., V.V.; Project Administration: L.M., M.G.; Software: all authors; Supervision: L.M., M.G.; Validation: all authors; Visualization: J.A.C., C.B.; Writing – Original Draft: J.A.C., C.B.; Writing – Review & Editing: all authors.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

This work is supported by the CaPPA project and by the CPER ECRIN funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA 11-LABX-0005-01, the I-SITE ULNE/ANR-16-IDEX-0004 ULNE, the Regional Council Hauts-de-France and the European Funds for Regional Economic Development (FEDER).



## Notes and references

- 1 J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E. J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y. Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger and D. R. Worsnop, *Science*, 2009, **326**, 1525–1529.
- 2 S. Tomaz, P. Shahpoury, J. L. Jaffrezou, G. Lammel, E. Perraudin, E. Villenave and A. Albinet, *Sci. Total Environ.*, 2016, **565**, 1071–1083.
- 3 H. C. A. Brandt and W. P. Watson, *Ann. Occup. Hyg.*, 2003, **47**, 349–378.
- 4 R. G. Harvey, *Polycyclic hydrocarbons and cancer*, Elsevier, 1982, vol. 70, pp. 386–393.
- 5 H. Shen, Y. Huang, R. Wang, D. Zhu, W. Li, G. Shen, B. Wang, Y. Zhang, Y. Chen, Y. Lu, H. Chen, T. Li, K. Sun, B. Li, W. Liu, J. Liu and S. Tao, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**, 6415–6424.
- 6 M. Tsapakis and E. G. Stephanou, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 8011–8017.
- 7 I. J. Keyte, R. M. Harrison and G. Lammel, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9333–9391.
- 8 K. Ravindra, R. Sokhi and R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, 2008, **42**, 2895–2921.
- 9 G. Karavalakis, V. Boutsika, S. Stournas and E. Bakeas, *Sci. Total Environ.*, 2011, **409**, 738–747.
- 10 V. Perraud, E. A. Bruns, M. J. Ezell, S. N. Johnson, Y. Yu, M. L. Alexander, A. Zelenyuk, D. Imre, W. L. Chang, D. Dabdub, J. F. Pankow and B. J. Finlayson-Pitts, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2012, **109**, 2836–2841.
- 11 A. Hodzic, S. Madronich, P. S. Kasibhatla, G. Tyndall, B. Aumont, J. L. Jimenez, J. Lee-Taylor and J. Orlando, *Atmos. Chem. Phys.*, 2015, **15**, 9253–9269.
- 12 L. Jia and Y. Xu, *Aerosol Sci. Technol.*, 2014, **48**, 1–12.
- 13 M. Tajuelo, A. Rodríguez, M. T. Baeza-Romero, A. Aranda, Y. Díaz-de Mera and D. Rodríguez, *Atmos. Res.*, 2019, **230**, 104631.
- 14 A. Akherati, Y. He, M. M. Coggon, A. R. Koss, A. L. Hodshire, K. Sekimoto, C. Warneke, J. De Gouw, L. Yee, J. H. Seinfeld, T. B. Onasch, S. C. Herndon, W. B. Knighton, C. D. Cappa, M. J. Kleeman, C. Y. Lim, J. H. Kroll, J. R. Pierce and S. H. Jathar, *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**, 8568–8579.
- 15 B. Yuan, W. W. Hu, M. Shao, M. Wang, W. T. Chen, S. H. Lu, L. M. Zeng and M. Hu, *Atmos. Chem. Phys.*, 2013, **13**, 8815–8832.
- 16 A. L. Steber, C. Pérez, B. Temelso, G. C. Shields, A. M. Rijs, B. H. Pate, Z. Kisiel and M. Schnell, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 5744–5750.
- 17 E. Rossich Molina, B. Xu, O. Kostko, M. Ahmed and T. Stein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 23106–23118.
- 18 H. Leboucher, A. Simon and M. Rapacioli, *J. Chem. Phys.*, 2023, **158**, 114308.
- 19 R. Knochenmuss, R. K. Sinha and S. Leutwyler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2020, **71**, 189–211.
- 20 D. Bernhard, M. Fatima, A. Poblitzki, A. L. Steber, C. Pérez, M. A. Suhm, M. Schnell and M. Gerhards, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 16032–16046.
- 21 S. Baweja, S. Panchagnula, M. E. Sanz, L. Evangelisti, C. Pérez, C. West and B. H. Pate, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13**, 9510–9516.
- 22 K. Egashira, Y. Ohshima and O. Kajimoto, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 1131–1139.
- 23 D. Loru, A. L. Steber, P. Pinacho, S. Gruet, B. Temelso, A. M. Rijs, C. Pérez and M. Schnell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 9721–9732.
- 24 E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1619–1636.
- 25 M. Goubet, M. A. Martin-Drumel, F. Réal, V. Vallet and O. Pirali, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 4484–4495.
- 26 S. Kassi, D. Petitprez and G. Wlodarczak, *J. Mol. Struct.*, 2000, **517**, 375–386.
- 27 M. Tudorie, L. H. Coudert, T. R. Huet, D. Jegouso and G. Sedes, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 074314.
- 28 S. Kassi, D. Petitprez and G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.*, 2004, **228**, 293–297.
- 29 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian~16 Revision C.01*, 2016.
- 30 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5656.
- 31 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- 32 H. L. Schmider and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 9624–9631.

- 33 L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 7764–7776.
- 34 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007–1023.
- 35 C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618–622.
- 36 E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1429–1437.
- 37 E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis and F. Weinhold, *NBO 7.0*, 2018.
- 38 R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.*, 1985, **18**, 9–15.
- 39 R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 893–928.
- 40 R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, 1994.
- 41 T. A. Keith, *AIMAll (Version 19.10.12)*, TK Gristmill Software, 2019, aim.tkgristmill.com.
- 42 E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498–6506.
- 43 S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553–566.
- 44 J. K. G. Watson, in *Vibrational spectra and structure*, ed. J. R. Durig, Elsevier Amsterdam, 1977, vol. 6, pp. 1–89.
- 45 H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **148**, 371–377.
- 46 E. M. Neeman and T. R. Huet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 2179–2185.
- 47 M. Goubet, R. A. Motiyenko, F. Réal, L. Margulès, T. R. Huet, P. Asselin, P. Soulard, A. Krasnicki, Z. Kisiel and E. A. Alekseev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1719–1728.
- 48 R. S. Ruoff, T. D. Klots, T. Emilsson and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 3142–3150.
- 49 C. Peng and H. B. Schlegel, *Isr. J. Chem.*, 1993, **33**, 449–454.
- 50 A. Moudens, R. Georges, M. Goubet, J. Makarewicz, S. E. Lokshtanov and A. A. Viganin, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 204312.
- 51 T. Oka, *J. Mol. Struct.*, 1995, **352-353**, 225–233.
- 52 S. Chawananon, O. Pirali, M. Goubet and P. Asselin, *J. Chem. Phys.*, 2022, **157**, 064301.
- 53 A. Cuisset, G. Mouret, O. Pirali, P. Roy, F. Carrier, H. Nouali and J. Demaison, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 12516–12525.
- 54 W. Ahmad, C. Coeur, A. Tomas, T. Fagniez, J.-B. Brubach and A. Cuisset, *Appl. Opt.*, 2017, **56**, E116–E122.

### 3.6 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, l'identification dans la région 2-20 GHz des mono-hydrates du Naphthaléhyde, un oxy-HAP, a été présentée. Cette étude révèle les préférences structurales et les propriétés hygroscopiques des molécules mères. Cette investigation repose sur une approche combinée de techniques expérimentales et computationnelles poussées. Les carbones 13 du *trans*- $\beta$ -naphthaldéhyde ont également été identifiés et pourront être exploités pour déterminer la structure d'équilibre dans son état fondamental. Elle pourra aussi être comparée à celle du *cis*- $\alpha$ -naphthaldéhyde une fois que l'attribution aura été correctement faite..

En perspective de ce travail, l'analyse millimétrique (au-delà de 75 GHz) est en cours sur le *trans*- $\beta$ -naphthaldéhyde sur les spectres précédemment enregistrés à l'ISMO (Paris-Saclay) et au PhLAM. Concernant le *cis*- $\alpha$ -naphthaldéhyde, le spectre doit être enregistré pour compléter les gammes spectrales manquantes. L'idée est de poursuivre les analyses pour pouvoir les comparer avec l'étude de Goubet *et al.* [112] et de compléter leur étude. L'étude du nitronaphtalène et du phthalide (Figure 3.6), deux CAP issus de la réaction du naphthalène avec le radical OH dans l'atmosphère, et de leurs hydrates, peuvent être réalisées dans le but de comprendre leur chimie de l'atmosphère. Ces études pourront être comparées à celle-ci puisque le nitronaphtalène possède une structure similaire au naphthaldéhyde et le phthalide qui lui n'est pas homo-cyclique et donc les interactions au sein d'un complexe de Van der Waals seraient différentes du naphthaldéhyde.

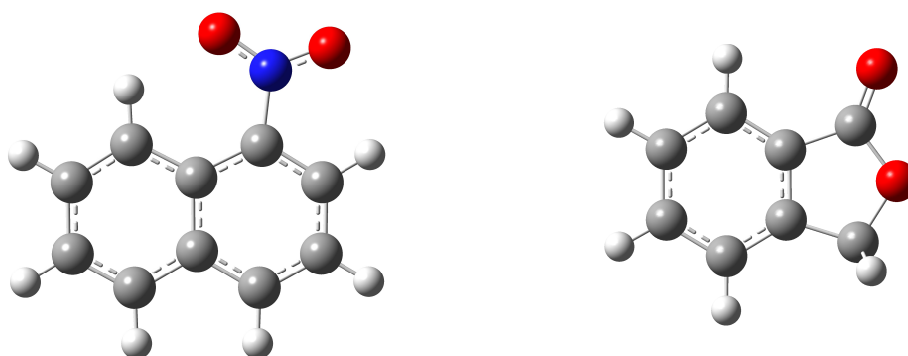


FIGURE 3.6 – Structure du  $\alpha$ -nitronaphtalène (à gauche) et du phthalide (à droite).



# Développement instrumental d'un injecteur pulsé à décharge

## 4.1 Contexte et intérêt

Malgré les nombreux travaux de spectroscopie sur des types de molécules variées, il existe toujours un nombre de transitions inconnues dans les observations enregistrées par les radiotélescopes (ALMA, NOEMA, HERSCHEL, GOTHAM, QUIJOTE, ...) ainsi que dans les relevés atmosphériques [135] : soit les modèles ne rendent pas compte de toutes les contributions au sein d'une bande d'absorption, soit des transitions ne sont pas prises en compte dans ces modèles.

Les modélisateurs utilisent en majorité les bases de données spectroscopiques (JPL, CDMS, GEISA, HITRAN), elles-mêmes alimentées des données obtenues en laboratoire, où l'attribution des transitions est, en règle générale, plus simple. En particulier, on y trouve la contribution des données micro-ondes (dites centimétriques) et (sub-) millimétriques jusqu'au térahertz (GEISA et HITRAN sont plutôt des bases de données infrarouges), qui relèvent d'une importance majeure ces dernières décennies : plus de 300 espèces ont été détectées dans le milieu interstellaire grâce à celles-ci, allant de la "simple" molécule diatomiques aux molécules plus imposantes telles que les molécules aromatiques comme le benzène [136] ou l'indène, deux espèces détectées avec le programme GOTHAM [137]. On retrouve dans cette liste des dérivés cyano de HAP dont les détections ont été récemment publiées [138, 139]. Ces découvertes ont été

initiées en 1984 où il a été proposé que les HAP et leurs dérivés (fonctionnalisés, cations, déshydrogénés, etc..) soient les espèces porteuses de signaux encore non identifiés dans une grande variété d'objets astrophysiques [140-142]. Jusqu'à ce jour, les plus grandes espèces découvertes sont le fullerène de Buckminster  $C_{60}$  [143] et son cation [144] ainsi que le fullerène  $C_{70}$  [143].

Les transitions qui n'ont pas été attribuées jusqu'à présent peuvent être des espèces que l'on n'a pas encore envisagées, des espèces déjà étudiées en laboratoire dont les isotopologues et états vibrationnels excités n'ont pas fait l'objet d'étude, mais aussi des espèces déjà proposées et connues, mais dont le spectre n'a été étudié. Parmi ces espèces, on retrouve en particulier les radicaux dont la présence a déjà été confirmée comme le radical méthyl  $CH_3$  [145], le radical butadiynyle  $C_4H$  [146]. Il y a plusieurs intérêts à les étudier en laboratoire :

- Le premier est de connaître leurs spectres pour pouvoir identifier leurs signatures.
- Le deuxième est de pouvoir comprendre la formation de ces radicaux, leur durée de vie, leur impact sur la chimie du milieu interstellaire ainsi que leur annihilation.

Que ce soit au niveau de l'astrochimie ou de la chimie de l'atmosphère, leur présence donne de nouvelles possibilités quant à la formation de nouvelles espèces. Par exemple, il a été montré que le benzène pouvait être formé dans des processus de combustion par recombinaison du radical propargylique  $H_2CCCH$  [19, 21]. Ce type de réaction (voir la partie sur l'effet de résonance de spin) est supposé être un mode privilégié de formation de HAP [156]. En particulier, on retrouve une forte concentration d'espèces radicalaires dans ce type de milieu tel que les flammes d'hydrocarbures [20], favorisant la production de HAP et d'espèces plus larges.

Un autre point important à souligner concernant les radicaux est leurs études au sein de complexes de Van der Waals : elles présentent un intérêt structurel (dû à l'anisotropie électronique des structures) et permettent de déterminer les interactions au sein de ces édifices, qui peuvent être comparées avec le complexe de l'espèce mère. Dernièrement, les études se sont focalisées sur des complexes impliquant des espèces radicalaires et des gaz rares, mais uniquement sur des petits radicaux [147, 148]. En réalité, cet intérêt est issu de la proposition faite par R. Criegee, qui proposa l'idée suivante : les intermédiaires réactionnels que sont ces complexes jouent un rôle prépondérant dans la nature des produits issus de l'ozonolyse d'alcènes [22]. Depuis, l'importance de la caractérisation de ces intermédiaires dits "Criegee" est bien établie, notamment en physico-chimie

de l'atmosphère où ils sont suspectés de perturber le budget de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [149] et de produire de nombreux précurseurs d'AOS [150]. Les complexes de Van der Waals de radicaux ont également un intérêt en astrochimie : leurs études permettent d'obtenir des informations quant à la formation (par collision à trois corps par exemple) dans le milieu interstellaire, qui peuvent à leur tour initier des réactions chimiques. Une étude a montré que la formation de HAP était possible dans un milieu à faible température à partir de complexes de Van der Waals [151].

Comme on a pu le voir précédemment, l'étude en laboratoire d'espèces radicalaires, qui sont des espèces à couche électronique ouverte, est d'une importance majeure. Cependant, pour les étudier, il faut les produire, mais aussi les détecter : contrairement aux espèces à couche fermée, les radicaux sont généralement instables et ont des durées de vie très courtes, ce qui rend leurs études bien plus complexes. Le but est de créer un dispositif capable de générer des radicaux et de les "confiner" assez longtemps afin de les étudier sur les SIMO ainsi que sur le spectromètre à dérive de fréquence. Dans ce chapitre, le développement de ce dispositif sera présenté ainsi que ses caractéristiques. Ce projet a fait l'objet d'un stage de Master 2, Theresa Farah, que j'ai eu en partie l'opportunité d'encadrer.

## 4.2 Les espèces à couche ouverte

La dénomination "à couche ouverte" pour des espèces radicalaires fait référence à la couche de valence qui est, dans ce cas, ouverte. Une couche de valence est dite "fermée" si l'orbitale électronique la plus externe d'un atome est complètement remplie d'électron. Cela signifie que la couche de valence contient le nombre maximal d'électrons qu'elle peut accueillir et confère à l'espèce une grande stabilité. De ce fait, une espèce à couche ouverte a sa couche de valence partiellement dépeuplée. On parle alors d'électrons non appariés.

Elle est alors réactive et, en général, possède un déficit d'hydrogène et donc au moins un électron non apparié, de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ , dans sa représentation de Lewis. L'état du radical est dit redox et est intermédiaire entre les états propres des anions et des cations. Un radical possède une seule couche ouverte ayant un électron singulier ( $|N_\alpha - N_\beta| = 1$ ), un diradical en possède deux ( $|N_\alpha - N_\beta| = 2$ ), etc... avec  $N_\alpha$  et  $N_\beta$  le nombre des électrons ayant des orientations de spin dans le sens de l'axe de quantification ou dans le sens

opposé. Ceci augmente donc la multiplicité du spin ( $2S + 1$ ) et a pour effet d'augmenter son instabilité ainsi que sa réactivité.

La stabilité d'un radical est un critère important que l'on cherche à comprendre, car il détermine, en fonction de sa durée de vie, les espèces les plus probables que l'on pourra détecter. Un radical peut être très instable et donc de durée de vie assez courte à l'état libre. D'autres peuvent être plus stables et moins réactifs avec l'environnement qui les entoure [152]. Parmi les effets qui favorisent la stabilité, on peut citer les suivants :

**L'effet d'hyperconjugaison :** Il s'agit du recouvrement partiel entre des orbitales entièrement occupées d'une liaison et des orbitales vides ou partiellement vides d'une autre liaison voisine. Une redistribution de la densité des électrons peuplant ces orbitales aura lieu pour former une orbitale finale plus stable en énergie [153]. Les groupes alkyl ( $C_xH_y-$ ) sont des donneurs importants d'électrons qui peuvent stabiliser l'atome de carbone du radical ayant une couche semi-fermée. Les radicaux tertiaires seront plus stables que les radicaux secondaires qui seront eux-mêmes plus stables que les radicaux primaires, représentés dans la Figure 4.1 [154].

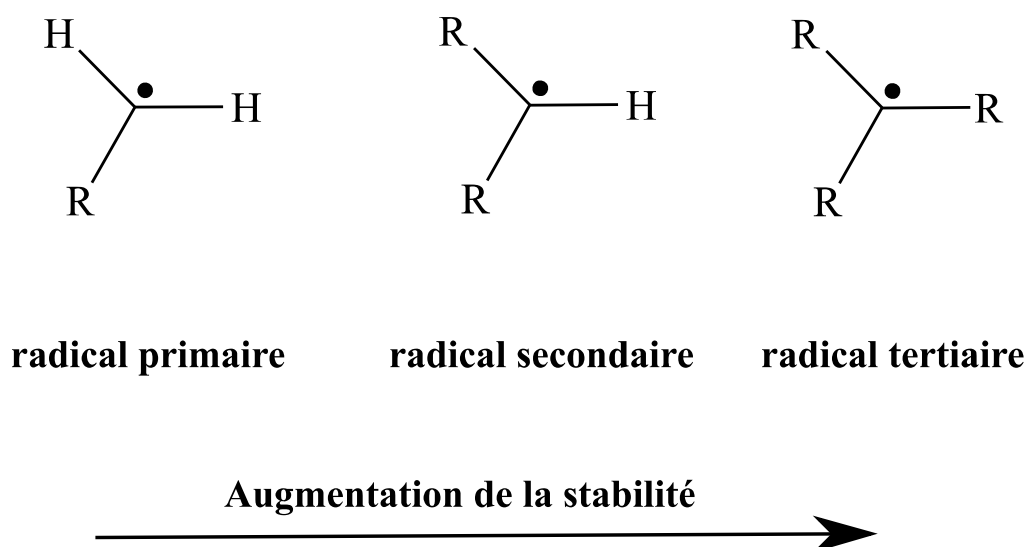


FIGURE 4.1 – Stabilité du groupe alkyl. L'électron non apparié est représenté par le point noir. R représente  $C_xH_y$ .

**L'effet de rupture homolytique :** Lorsque l'on rompt une liaison covalente interato-



mique, les deux électrons qui servaient à la liaison se partagent entre les deux atomes liés, donnant naissance à deux radicaux libres. Dans le cas de l'ablation d'hydrogène, la liaison C-H avant formation du radical possède différentes propriétés dépendant de la molécule initiale. Après élimination du -H, le radical formé sera plus stable dans le cas d'une liaison C-H initialement moins forte par rupture homolytique [153].

**L'effet de résonance de spin des électrons :** Dans certains cas, un effet de délocalisation de la densité de spin de l'électron non apparié sur le reste des atomes de la structure apparaît. Cet effet entre en résonance avec le reste de la densité, ce qui induit une meilleure stabilité du radical. Dans le cas du radical phenoxy (issue du phénol), par effet de résonance de spin, quatre structures de résonance sont possibles dans lesquelles le spin occupe une position différente sur le cycle aromatique. Ce qui a pour effet d'affecter le reste de la structure électronique ainsi que la géométrie du radical (Figure 4.2) [155].

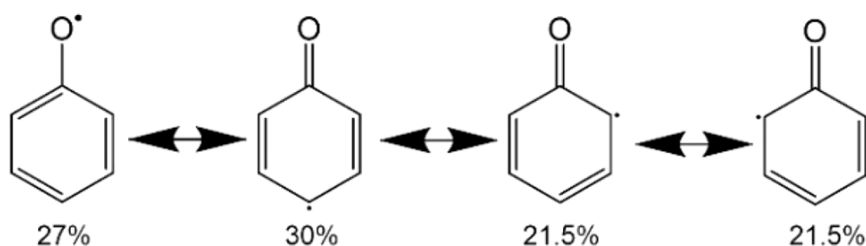


FIGURE 4.2 – Position de résonance de spin de l'électron non apparié dans le phenoxy radical. L'électron non apparié est représenté par le point noir.

Les radicaux stabilisés grâce à cet effet, appelés radicaux stabilisés par résonance (RSR) sont en particulier présents en grande concentration dans les flammes d'hydrocarbures [20]. Ils sont très réactifs, mais seulement avec eux-mêmes et très peu avec le reste, ce qui donne lieu à des réactions RSR-RSR spontanées et supposées être un mode privilégié de formation de HAP [156]. C'est notamment le cas de la formation du benzène par recombinaison du radical propargylique  $H_2CCCH$  [19, 21] dont le sujet a été évoqué un plus haut dans ce chapitre. À ce titre, les RSR bénéficient d'une attention importante.

### 4.3 Matériels et méthodes

La production de radicaux à partir d'un précurseur moléculaire peut se faire selon différents processus :

- Par pyrolyse : La production de radicaux par pyrolyse consiste à chauffer extrêmement fort le milieu (de l'ordre de plusieurs centaines de Kelvin). La haute température aura donc pour effet de créer des fragments dont des espèces radicalaires.
- Par décharge radio-fréquence ou haute tension : Cette technique consiste à créer une décharge grâce à deux électrodes connectées à un générateur haute tension. La haute tension, de l'ordre de 1 kV, va induire une décharge du gaz moléculaire, créant un plasma. Une fragmentation (dépendant de la molécule étudiée, du gaz porteur et de la puissance de la décharge) de ces composants aura lieu, induisant la création de produits de décharge ainsi que d'espèces instables variées. Concernant la décharge radio-fréquence (RF), elle consiste à créer un courant RF dans une bobine à l'aide d'un générateur RF. Un plasma se formera lorsque les précurseurs traverseront la bobine.
- Par ablation d'hydrogène : L'ablation d'hydrogène consiste à "décharger" préalablement du fluor ou de chlore et créer ainsi un atome halogène monovalent capable de se combiner avec un hydrogène provenant de la molécule mère pour former le HX, X = F ou Cl. Cette technique a la particularité d'être plus sélective que la décharge classique, puisqu'elle ne produit moins de fragments. Cependant, elle peut créer des espèces intermédiaires à base de chlore ou fluor. Cette technique est souvent couplée à une décharge micro-onde.
- Par photolyse : Cette technique consiste à utiliser un laser (typiquement impulsionnel) ou une lampe pour fragmenter les molécules de l'espèce mère.

Notre premier choix s'est porté sur la décharge haute tension, car en termes de développement et d'adaptation à notre système, elle reste relativement plus simple à mettre en place et la plus utilisée dans d'autres laboratoires sur des dispositifs de type SIMO (FP-FTMW) [157-161]. À notre connaissance, il n'existe pas de dispositif d'injection, pouvant chauffer les précurseurs, permettant de générer un plasma à partir de molécules condensables dans la gamme micro-onde, ce qui en fait une première dans le domaine.

### 4.3.1 Le système d'injection

Le but était de créer un système d'injection qui puisse être compatible avec le reste des instruments présents au PhLAM. On a donc repris, comme base, le système d'injection "classique" présenté dans le Chapitre 2 partie 2.3.6 et de le modifier afin de pouvoir y incorporer les électrodes nécessaires à la génération de la décharge. Cela permet de créer un plasma en aval de la vanne pulsée [157] et adaptable sur le porte-échantillon chauffé. Ainsi, on profite des avantages de l'injecteur classique. Le premier modèle se servait de connecteurs haute tension BNC. Seulement, malgré l'utilisation de joints, il y avait des fuites qui rompaient le vide de la cavité. Ce problème a été réglé en utilisant des connecteurs girafes (baptisés ainsi par le mécanicien qui l'a conçu, G. Dekyndt). La figure 4.3 représente l'état actuel de l'injecteur à décharge.

L'injecteur est composé de la même base que l'injecteur présenté dans le Chapitre 2 : le corps de l'injecteur (a). Une pièce intermédiaire (b) repose sur celui-ci, servant de passage pour les câbles reliant les électrodes (f) aux connectiques insérées dans les connecteurs girafes (j). Les connectiques intègrent des joints afin de bien isoler de l'extérieur. Ces connecteurs sont reliés à la pièce intermédiaire (b) par des vis et un joint (c) est placé entre deux pour assurer l'étanchéité. Vient ensuite un assemblage de deux pièces en téflon (PTFE) appelées séparateurs isolants (*spacers*) et des deux électrodes en cuivre (f). Ils ont pour rôle, comme leur nom l'indique, de séparer, mais aussi d'isoler l'assemblage du reste de l'injecteur qui est en inox. Ils permettent de placer la première électrode (en amont) à une certaine distance de la pièce intermédiaire (b) et de séparer les deux électrodes, qui sont placées à 1 cm l'une de l'autre. Cet assemblage est placé dans la tête de l'injecteur en téflon (g). La tête (g) est reliée au corps (a) par des vis assez longues, traversant la pièce intermédiaire (b). Une pièce en inox (h) est placée sur la tête pour éviter de déformer le téflon en serrant les vis. Des joints toriques (d) sont placés entre la tête, la pièce intermédiaire et le corps. Un dernier joint torique (i) est placé sur la tête (g) et sert à faire l'étanchéité une fois que l'injecteur est inséré dans la cavité. Pour faire le lien avec l'injecteur classique, sa tête est insérée dans un insert en téflon, lui-même inséré dans la cavité. La tête de ce nouvel injecteur s'insère directement dans la cavité, remplaçant l'insert en téflon. Concernant son fonctionnement, il est similaire à l'injecteur classique présenté dans le Chapitre 2 partie 2.3.6.

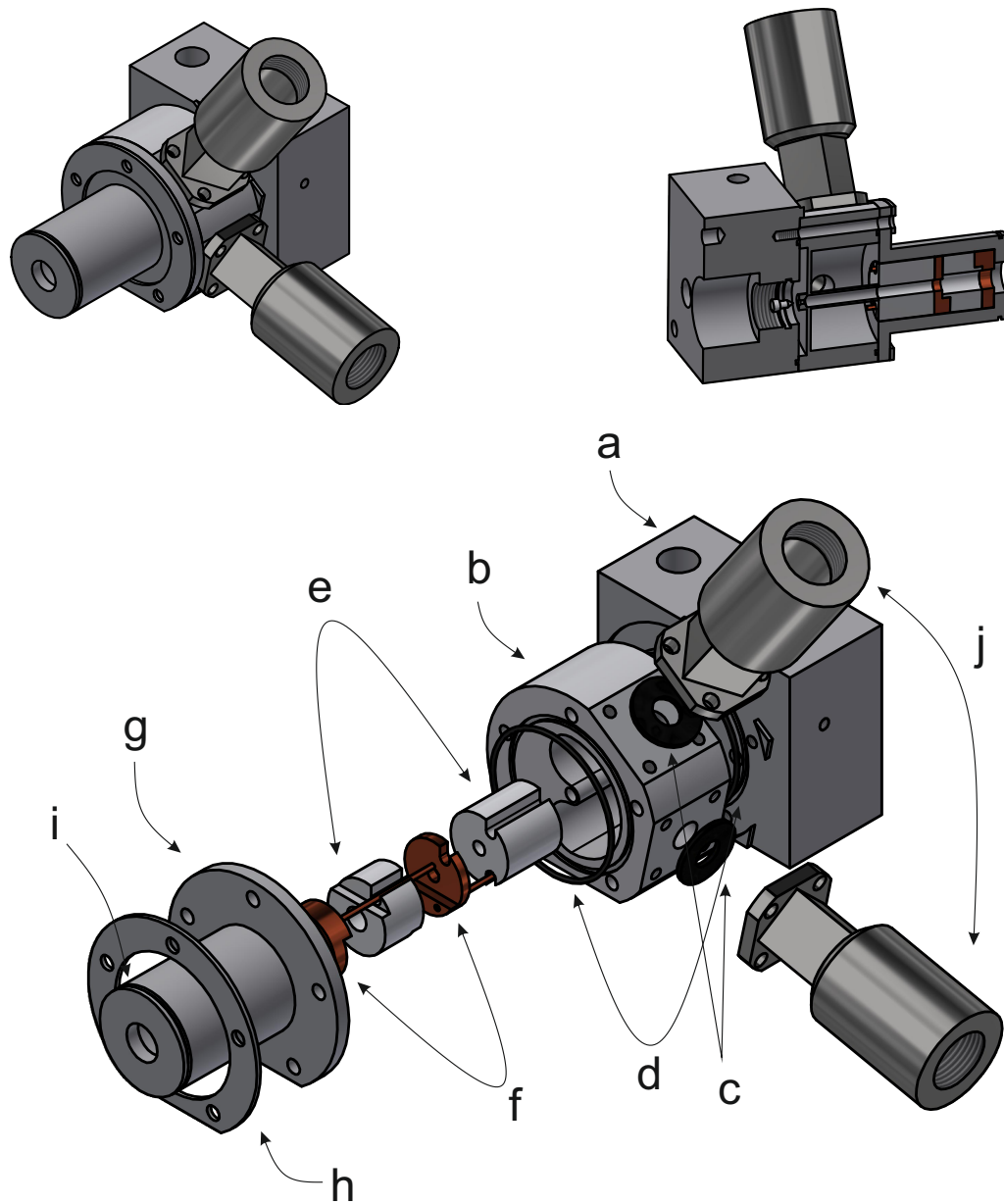


FIGURE 4.3 – Plan de l'injecteur à décharge (inspiré du design de l'équipe de McCarthy [157]) dans son état de développement actuel : vue assemblée (en haut à gauche), vue coupée (haut à droite) et vue éclatée. Corps de l'injecteur (a), pièce intermédiaire (b), joints (c), joints toriques (d), séparateurs en téflon (e), électrodes en cuivre (f), tête de l'injecteur en téflon (g), pièce en inox (h), joint torique (i), connecteurs girafes (j). Crédit : G. Dekyndt

### 4.3.2 Génération de la haute tension

La génération de la haute tension nécessaire à la décharge se fait grâce à un générateur d'impulsion haute tension (HT) "fait maison" composé de résistances de ballast, présentes pour la sécurité. Ce générateur est alimenté par une alimentation de puissance HT (Technix SR-1.5-R-300), reliés par des câbles HT. Cette alimentation délivre une puissance de 1,5 kW au maximum pour une tension maximale de 1,5 kV et un courant maximal de 200 mA. Elle possède deux modes de fonctionnement :

- Le mode OCL (*Over Current Limitation*) limite le courant de sortie à la valeur de consigne si celui-ci l'atteint, ce qui permet de ne jamais dépasser une certaine valeur de courant.
- Le mode OCP (*Over Current Protection*) arrête le générateur si le courant de sortie atteint sa valeur de consigne.

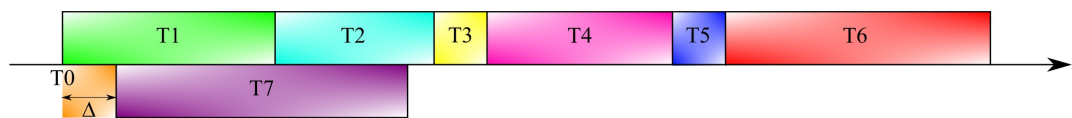
L'alimentation sera utilisée en mode OCL. Le générateur d'impulsion HT reproduit le signal que l'on lui donne en élevant sa tension, son amplitude, à la tension donnée par l'alimentation de puissance HT. Ce qui signifie que l'on peut lui fournir tout type de signal (sinusoïdal, carré, triangulaire, etc...), de durée choisie. La principale contrainte est l'amplitude de ce signal qui doit être entre 3 et 10 V, en considérant l'adaptation en impédance ( $50 \Omega$ ). Le signal est généré par un générateur de fonction arbitraire (AWG : *Arbitrary Waveform Function*) de Siglent (SDG 1032X) avec 30 MHz de bande passante, qui a remplacé un autre AWG qui ne pouvait pas être synchronisé avec le reste de la séquence temporelle (voir 4.3.3). Le signal, une fois amplifié, est alors envoyé par des câbles HT à l'injecteur via les connecteurs girafes. Un câble sert de phase où l'on peut modifier la polarité (+ ou -) en fonction de notre choix et le second de masse. Cela permet de choisir quelle électrode sera la masse et laquelle sera la phase.

### 4.3.3 Synchronisation temporelle

Pour des raisons de simplicité et de sécurité par rapport aux composants électroniques, nous avons d'abord décidé d'expérimenter avec le nouvel injecteur uniquement sur les SIMO. On va alors se synchroniser sur la séquence temporelle du SIMO et déterminer quand peut-on déclencher la décharge et pendant combien de temps. La Figure 4.4 reprend la séquence temporelle déjà présentée auparavant en incluant les deux paramètres liés à la décharge :  $\Delta$  étant le délai (en  $\mu\text{s}$ ) entre l'instant zéro  $T_0$  donné par le début de l'injection

et le début de la décharge, et  $T_7$  la durée (en  $\mu\text{s}$ ) de la décharge.

Évidemment, il n'est pas possible de mettre n'importe quelle valeur pour ces deux paramètres : ils sont limités par les paramètres déjà en place sur le dispositif expérimental. Le tableau donne les amplitudes de chaque paramètre ainsi que leur nom. On peut déjà fixer une condition : pour éviter tout problème avec la branche de détection, la somme du délai et de la durée de décharge doit être plus petite que les paramètres précédant la détection, soit  $\Delta + T_7 < T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5$ . Du point de vue de l'électronique, la synchronisation de ce système se fait uniquement via l'AWG. Il est relié à l'horloge au rubidium 10 MHz afin de garder la stabilité en phase. Le signal de synchronisation envoyé à l'AWG (*trigger*) est donné par le même signal qui permet de déclencher le IOTA ONE, responsable de l'injection, que l'on récupère à sa sortie. Sinon, quand cela est possible niveau logiciel, on prendra le signal donné par le logiciel Lab-View, permettant de contrôler le délai directement.



Variable	Durée
$T_1$ : Durée d'injection	300 – 1500 $\mu\text{s}$
$T_2$ : Temps de vol	0 – 800 $\mu\text{s}$
$T_3$ : Durée du pulse micro-onde	1 – 3 $\mu\text{s}$
$T_4$ : Délai d'hétérodyne	0 – 200 $\mu\text{s}$
$T_5$ : Post-trigger	1 – 20 $\mu\text{s}$
$T_6$ : Détection	1 – 2185 $\mu\text{s}$
$\Delta$ : Délai	à optimiser
$T_7$ : Durée de décharge	à optimiser

FIGURE 4.4 – Séquence temporelle de l'injecteur à décharge. NB : Le terme délai d'hétérodyne ne réfère pas au phénomène physique du même nom.

#### 4.3.4 Formation du plasma

Le plasma se forme à partir d'un premier électron germe présent dans le milieu déchargé, qui sera accéléré sous l'effet du champ électrique induit par les électrodes. Cet électron entrera en collision avec le reste des molécules de l'échantillon et cédera une partie de son énergie cinétique. Ce qui aura pour effet de soit ioniser les molécules, entraînant la libération d'électrons secondaires pouvant induire un phénomène d'avalanche, soit par l'instabilité de la molécule et la rupture de ses liaisons intramoléculaires, formant des fragments. Il y a donc un mélange d'électrons libres, d'ions et de fragments : c'est ce que l'on appelle un plasma. Le plasma sera entretenu tant qu'il y aura des collisions au sein du milieu entre les molécules (et atomes) et les électrons libres, mais aussi tant qu'il y aura un champ électrique fourni par les électrodes. Les ions produits vont être aussi accélérés et vont entrer en collision avec la cathode. Dans le cas où leur énergie cinétique est plus importante que le travail d'extraction des électrons du métal, il y aura aussi libération d'un nombre assez important d'électrons de la cathode, responsables de la formation d'un plasma dense. Les molécules étudiées étant diluées dans un gaz porteur, il est donc nécessaire, pour favoriser l'effet d'avalanche causant la formation du plasma, d'appliquer une différence de potentiel entre les bornes des électrodes capables d'ioniser ce même gaz afin de générer un arc électrique. Il y aura aussi création d'un courant de décharge important ainsi qu'une émission lumineuse notamment des UV. A priori, il n'y aura pas de risque, car la tête est en téflon, ce qui les absorbera.

On appelle tension de claquage la tension nécessaire pour créer ce phénomène de décharge. La tension de claquage propre d'un élément gazeux dépend de la distance entre les électrodes ainsi que de sa pression et donc des conditions thermodynamiques appliquées. Plus la pression augmente, plus le libre parcours moyen entre les molécules diminue, induisant un nombre important de collisions. De même, la distance séparant les deux électrodes affectera l'amplitude du champ électrique, favorisant l'accélération des électrons pour un plus grand transfert d'énergie et des collisions plus fréquentes et intenses. Cette tension est donnée par la loi de Paschen :

$$V_c(pd) = \frac{Bpd}{C + \ln(pd)} \quad \text{avec} \quad C = \ln(A) - \ln \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right) \right] \quad (4.1)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes propres au gaz porteur dépendant de la section efficace

d'ionisation, de la température et de l'énergie d'ionisation des atomes du gaz,  $\gamma$  est le second coefficient de Townsend correspondant au taux moyen d'ionisations secondaires pouvant avoir lieu. Dans notre cas, on travaillera avec  $d = 1$  cm donc la pression est le paramètre principal affectant la tension de claquage [162]. En considérant l'argon comme gaz, on a alors :  $A = 1064 \text{ bar}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ,  $B = 13\,680 \text{ V bar}^{-1} \text{ mm}^{-1}$  et  $\gamma = 0.01$ . Pour donner une idée de la tension de claquage nécessaire, avec une pression de 0,05 bar, cela nous donne une valeur de 1440 V pour une distance entre les électrodes de 1 cm. Pour une pression de 0,0005 bar, on a une tension de 480 V. Sachant qu'en réalité, la pression dans un écoulement supersonique est assez complexe à mesurer, on peut juste l'estimer. Dans tous les cas, on verra par la suite que la tension est largement suffisante pour créer un plasma. En plus, nous sommes limités par l'alimentation de puissance HT qui ne peut délivrer que 1500 V au maximum.

### 4.3.5 Protocole expérimental

Jusqu'à présent, le dispositif a été présenté ainsi que ses caractéristiques, mais il n'en est rien concernant ses performances ainsi que sa zone de fonctionnement pour créer des radicaux. Ceci pose la problématique suivante : déterminer les paramètres pour lesquels le dispositif est capable de créer des radicaux et/ou des produits de décharge, c'est-à-dire déterminer les valeurs de délai pour la décharge ainsi que sa durée, la tension, le courant de décharge, mais aussi la pression du gaz porteur utilisé.

Pour ce faire, il faut prendre comme exemple une étude déjà réalisée pour être certain de l'attribution des transitions. Pour des raisons naturelles, il serait trop complexe de démarrer par une molécule encore jamais étudiée, bien plus que dans le cas classique d'une espèce stable : non seulement il faudra filtrer les transitions appartenant au précurseur, mais aussi, il y aura l'ensemble des produits de décharge via les recombinaisons et la fragmentation et l'ensemble des radicaux qui peuvent en découler. Une difficulté a été de déterminer quel précurseur nous allions utiliser. Dans le domaine micro-onde, l'étude des radicaux est en plutôt plein développement et il existe assez peu d'études a contrario du domaine millimétrique : la plupart des radicaux sont de tailles assez petites (maximum 10 atomes) et leurs spectres s'en retrouvent décalés vers les hautes fréquences, au-delà de notre gamme spectrale. C'est le cas, par exemple, des radicaux du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), de l'acétaldéhyde ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) et de l'acétonitrile ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ) qui étaient nos premiers choix,



notamment, car il est possible de s'en procurer relativement facilement (contrairement au benzène), mais aussi facile à évaporer, simplifiant les conditions expérimentales.

En effet, notre choix s'est porté sur l'étude de McCarthy *et al.* [163] intitulé "Exhaustive Product Analysis of Three Benzene Discharges by Microwave Spectroscopy", sur la décharge du benzène, notamment en présence de "contaminants" tels que le dioxygène et du diazote. L'étude était dans notre gamme spectrale, ce qui correspondait à nos critères, mais se procurer du benzène est compliqué à cause de sa dangerosité. Nous avons alors décidé de substituer le benzène ( $C_6H_6$ ) par du toluène ( $C_7H_8$ ), qui était déjà à notre disposition malgré sa dangerosité, mais dont l'étude micro-onde était déjà connue. Évidemment, par la différence de structure par la substitution d'un hydrogène par un groupe méthyle  $-CH_3$ , on ne s'attend pas à trouver exactement les mêmes résultats que cette étude, mais une partie des résultats devraient être les mêmes à cause du cycle aromatique, qui représente la majorité des deux structures. On cherchera donc à détecter des produits étant détectés en premier lieu lors de la décharge du benzène, susceptibles d'être détectés par décharge du toluène.

Pour ce faire, on injecte environ 0.2 mL de toluène liquide dans notre injecteur en prenant les précautions nécessaires. On place l'ensemble dans l'insert du SIMO. On cherchera d'abord à optimiser l'injecteur sur une transition connue du toluène comme on le ferait pour une espèce stable (voir Chapitre 3). Puis, on cherchera à détecter des produits de décharge et radicaux à partir de l'étude de McCarthy en faisant varier les paramètres si nécessaire pour les détecter. Une fois trouvés, des séries de mesures seront effectuées pour déterminer la zone de fonctionnement de l'injecteur ainsi que la reproductibilité des mesures. Pour rappel, l'alimentation haute tension sera en mode OCL.

## 4.4 Résultats et discussions

La première étape est de déterminer les conditions expérimentales optimales pour le toluène. Ces conditions serviront de référence pour la suite de nos expériences, à l'exception de la puissance qui est reliée au moment dipolaire. Dans un premier temps, on considérera par la suite que ces conditions sont stables et donc définitives, jusqu'à trouver des nouvelles espèces. Le signal de référence que l'on a choisi de prendre est la  $3_{13} \leftarrow 2_{12}$  à la fréquence de 12 292,115 MHz. Le tableau 4.1 présente les conditions

expérimentales.

<b>Fréquence :</b>	12 292,115 MHz
<b>Intensité :</b>	$4 \cdot 10^{-2}$ (SIMO1) $5 \cdot 10^{-1}$ u.a. (SIMO2)
<b>Puissance intra-cavité :</b>	-16 dBm
<b>Durée d'injection :</b>	650 $\mu$ s
<b>Durée d'hétérodyne :</b>	40 $\mu$ s
<b>Temps de vol :</b>	320 $\mu$ s
<b>Fréquence d'injection :</b>	1,5 Hz
<b>Pression :</b>	3 bar (Argon)
<b>Sensibilité :</b>	500 mV

TABLEAU 4.1 – Paramètres expérimentaux pour le signal du toluène. A noter que l'intensité est celle en basse résolution (8192 points soit 32 kHz entre chaque point) sans moyennage.

Le type de spectre obtenu est celui représenté par la Figure 4.5. Le spectre a été enregistré à température ambiante à 65536 points, ce qui nous donne une résolution de 2 kHz. La fréquence centrale correspond bien à la fréquence donnée par le modèle que nous avons pris comme référence [164]. Le rapport Signal-sur-Bruit (SNR) est d'environ 100, ce qui montre la présence d'une bonne quantité de toluène dans notre jet. En effet, plus il y a de molécules de toluène dans le jet, plus il y a de chance de former des espèces instables et des fragments lorsque la décharge sera allumée.

Lorsque la décharge est allumée, le signal du toluène ne varie que de 10%. Ce qui veut dire qu'une fraction des molécules présentes dans le jet subissent la décharge. Autrement dit, l'ensemble des produits formés par la décharge ne représentera que 10% au maximum des espèces présentes dans le jet. De ce fait, on peut s'attendre à ce que leurs signaux soient en général faibles comparé à ceux du toluène et donc, difficile à identifier.

Nous avons réussi à détecter des produits stables formés par recombinaison ainsi que des radicaux instables. Les résultats seront présentés dans les sections suivantes.

#### 4.4.1 Détection de produits de décharge

##### Le but-1-en-3-yne

Le but-1-en-3-yne ou vinyl acétylène (voir Figure 4.7) est une espèce stable de formule chimique  $C_4H_4$  est un alcène et aussi un alcyne. Il est le premier produit de décharge

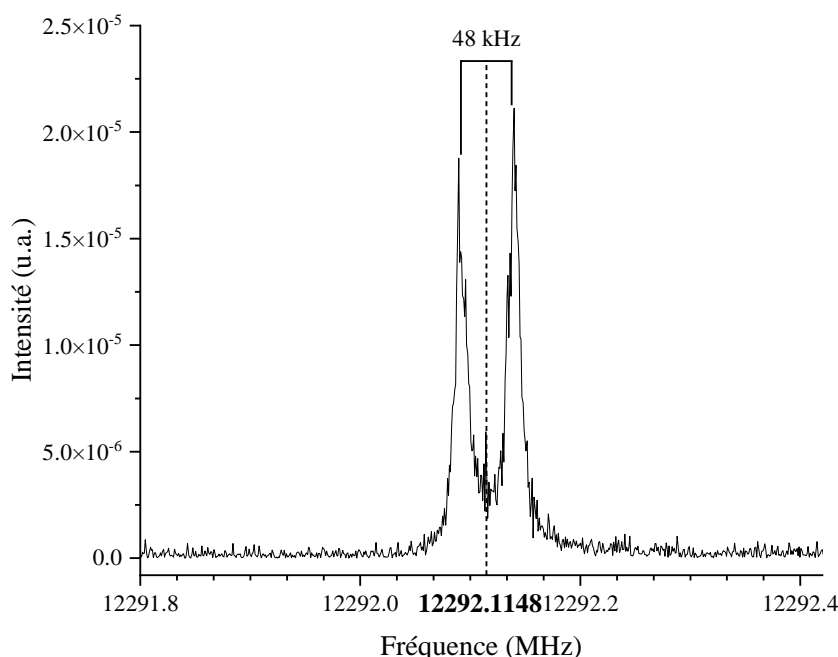


FIGURE 4.5 – Enregistrement de la transition  $3_{13} \leftarrow 2_{12} (J''_{K'_a K'_c} \leftarrow J'_{K'_a K'_c})$  du toluène à 12292.115 MHz réalisé sur le SIMO1 avec une résolution 2 kHz après moyennage sur 100 acquisitions.

que nous avons détecté. Les transitions détectées sont la 9074.703 et 18 146,5455 MHz [163, 165]. Ces deux transitions ont été observées sur les deux SIMO, sauf pour la dernière où la fréquence ne permettait pas d'être observée, compte tenu des caractéristiques du SIMO2. Les conditions expérimentales lors de sa première détection figurent dans le Tableau 4.2.

À la suite de cette détection ont été réalisées des séries de mesures dans le but de déterminer l'influence de chacun des paramètres, c'est-à-dire la tension de la décharge, sa durée, le délai, mais aussi l'influence des paramètres déjà existants tels que la durée d'injection, le post-trigger ou encore, le temps de vol. Le but était aussi de déterminer les conditions optimales pour sa détection. Chaque enregistrement a été accumulé 100 fois pour augmenter le SNR et enlever toutes variations indésirables du signal. Les tableaux attestant des mesures de l'intensité du signal en fonction des paramètres expérimentaux

<b>Fréquence :</b>	9074,703 MHz
<b>Intensité :</b>	$1.7 \cdot 10^{-3}$ u.a.
<b>Puissance intra-cavité :</b>	-10 dBm
<b>Durée d'injection :</b>	800 $\mu$ s
<b>Durée d'hétérodyne :</b>	42 $\mu$ s
<b>Temps de vol :</b>	400 $\mu$ s
<b>Fréquence d'injection :</b>	1,5 Hz
<b>Pression :</b>	3 bar (Argon)
<b>Sensibilité :</b>	200 mV
<b>Durée de la décharge :</b>	825 $\mu$ s
<b>Délai de la décharge :</b>	15 $\mu$ s
<b>Tension de décharge :</b>	1400 V
<b>Courant limite de décharge :</b>	50 mA

TABLEAU 4.2 – Paramètres expérimentaux pour le signal du but-1-en-3-yne. A noter que l'intensité est celle en basse résolution (8192 points soit 32 kHz entre chaque point) sans moyennage.

sont présentés dans l'annexe A.

Nous avons pu remarquer est que la décharge est sensible à la variation de tension et nécessite qu'une tension de seuil soit atteinte (tension de claquage) afin de déclencher la décharge et donc la formation de l'arc. Pour une valeur de courant limite de 20 mA et d'une tension de décharge de 1000 V, avec une durée de décharge de 700  $\mu$ s pour une durée d'injection 800  $\mu$ s, on a une intensité du signal maximale. La durée de la décharge semble être corrélée, comme on pouvait s'y attendre : si la décharge se produit quasiment aussi longtemps que l'injection, il y aura plus de fragments et de radicaux. On peut aussi remarquer que le délai n'a presque pas d'influence sur l'intensité du signal détecté. Il faudra monter autour de 70  $\mu$ s pour commencer à voir des effets sur les signaux. Il en est de même pour le post-trigger mais pour une raison différente : si l'on regarde la séquence temporelle (Figure 4.4), le post-trigger vient après la durée d'hétérodynage et avant la détection. Le post-trigger peut alors être considéré, en partie, comme un temps d'hétérodynage, juste pour décaler temporellement la détection. En l'augmentant, cela décale juste la détection et donc, l'intensité du signal va diminuer à cause de la décroissance temporelle du signal. Nos résultats montrent également que la décharge est très peu sensible aux variations du temps de vol. En effet, une fois la durée d'injection dépassée, il n'y a plus de gaz circulant et donc il n'y a pas formation d'arc et donc pas

plus d'espèces ne sont créées.

Il est important de souligner qu'au-delà de 1200  $\mu\text{s}$  de durée de décharge pour 800  $\mu\text{s}$  de durée d'injection et 400  $\mu\text{s}$  de temps de vol, des perturbations apparaissent dans le signal temporel. En regardant uniquement les paramètres et dans le cadre de cette étude, la durée de décharge et donc la durée d'injection (par corrélation) semble être le paramètre à prendre en compte. Il s'agit de créer une décharge assez longue pour fragmenter le plus de molécules possibles sans susciter des perturbations dues aux interférences avec le système de détection. En reprenant notre condition  $\Delta + T_7 < T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5$ , que l'on avait mise en place surtout pour protéger la branche de détection, on peut alors la réduire à  $\Delta + T_7 < T_1 + T_2$ .

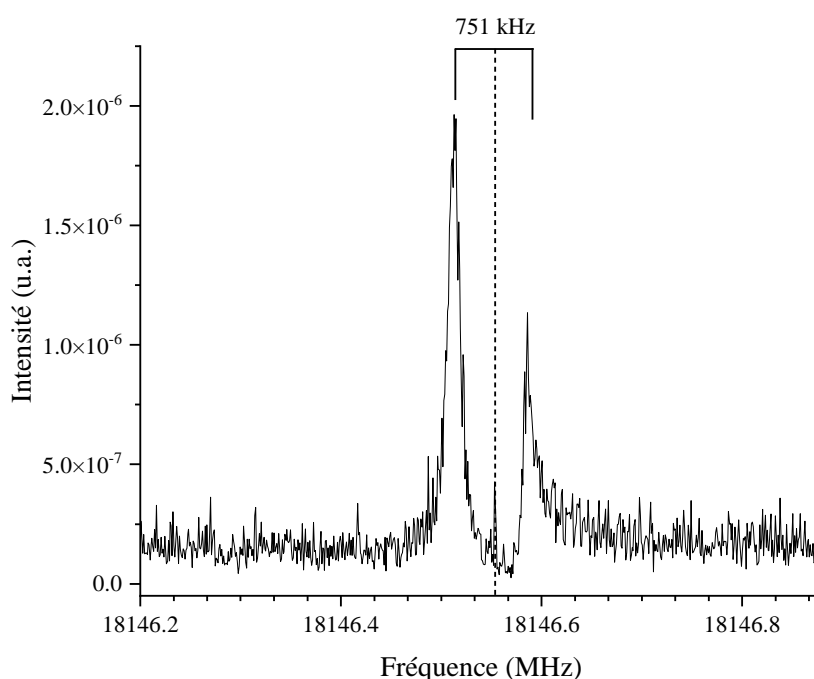


FIGURE 4.6 – Enregistrement de la transition  $2_1 \leftarrow 1_0$  ( $N''_{j''} \leftarrow N'_{j'}$ ) du but-1-en-3-yne à 18 146,5455 MHz réalisé sur le SIMO1 avec une résolution 2 kHz après moyennage sur 100 acquisitions.  $V_d = 1000$  V,  $I_{lim} = 50$  mA,  $\Delta = 100$   $\mu\text{s}$ ,  $T_1 = 650$   $\mu\text{s}$ ,  $T_2 = 400$   $\mu\text{s}$ ,  $f = 1$  Hz et  $T_7 = 700$   $\mu\text{s}$ ,  $P = 3$  bar avec une sensibilité de 100 mV.

La Figure 4.6 montre une des deux transitions observées du but-1-en-3-yne à haute résolution (65536 points, 2 kHz) enregistré à température ambiante. En terme d'intensité,

le signal est plus faible que celui du toluène, d'un facteur 10, montrant que cette espèce est moins présente dans le jet (les deux espèces ont presque les mêmes moments dipolaires (0,38 D pour le toluène et 0,43 D pour le but-1-en-3-yne). Finalement, le rapport SNR est environ égal à 10, ce qui semble concorder avec la première observation faite sur le toluène lorsque la décharge était allumée.

Il est tout de même important de souligner que des perturbations de grande amplitude et interférences sur le signal temporel détectées sur le SIMO2, ainsi que l'oxydation des électrodes et la position de l'injecteur ont induit des difficultés à fixer des conditions optimales définitives. En effet, quelques mesures effectuées dans les conditions précédentes montraient une absence de toute signature du but-1-en-3-yne en particulier sur le SIMO2.

### Autres produits de décharge détectés

Suite à l'observation du but-1-en-3-yne, de nombreuses tentatives, notamment sur le SIMO1, ont eu lieu afin de trouver d'autres produits : certaines ont été fructueuses. En adoptant un branchement correct de la haute tension sur les électrodes (voir Partie 4.4.1), des durées de décharge plus longues ont pu être utilisées sans avoir de perturbations et d'interférence avec la détection. Les conditions expérimentales sont les suivantes : une injection de durée 800  $\mu$ s avec un taux de répétition de 1,5 Hz, un temps de vol de 400  $\mu$ s, une tension de 1300 V, un courant de 160 mA et une durée de décharge de 1100  $\mu$ s. Dans ces conditions, nous avons pu voir les flashes lumineux de la décharge à travers le téflon, montrant son bon fonctionnement. Le Tableau 4.3 regroupe l'ensemble des transitions détectées ainsi que le nom des molécules associées.

Fréquence MHz	Molécule	Formule chimique	Puissance dBm	Transitions (N'', J'' - N', J')
12987.156	2-ethynylcyclopenta-1,3-diène	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	-8.2	4, 4 - 3, 3
13612.1801	5-ethenylidenecyclopenta-1,3-diène	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	-13.81	4, 4 - 3, 3
14753.9998	Cyclohexa-1,3-dien-5-yne	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-12.97	2, 2 - 1, 1
15081.41	Penta-1,2-dien-4-yne	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	-13.76	3, 3 - 2, 2
17091.7448	Prop-1-yne	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	-9.26	1, 1 - 0, 0
18343.1493	Cyclopropa-1.2-diène	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	-17.38	1, 0 - 1, 1

TABLEAU 4.3 – Liste des transitions des autres produits de décharge détectés.

La Figure 4.7 montre les structures de l'ensemble des produits de décharge présentés dans ce chapitre.

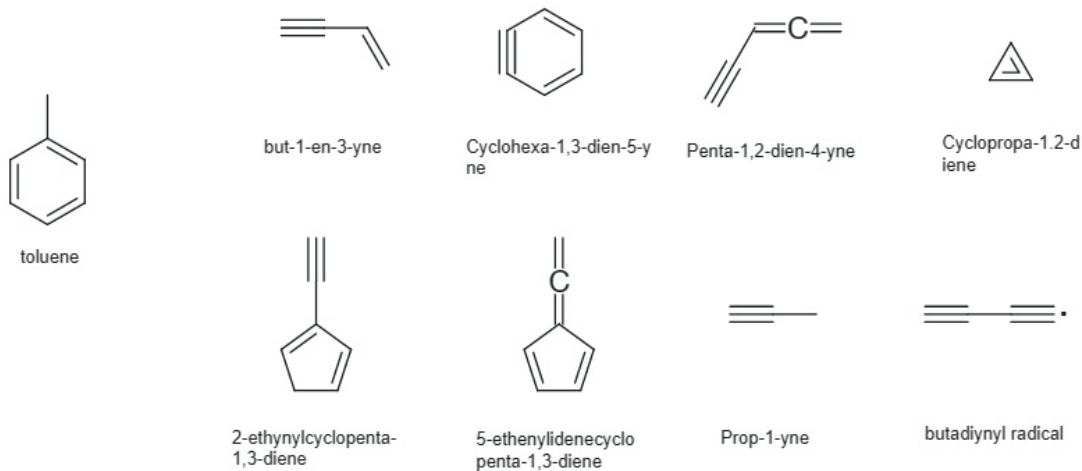


FIGURE 4.7 – Structures de l'ensemble des espèces détectées.

### Problèmes de perturbations et branchement des électrodes

Les signaux parasites qui apparaissaient constamment sur les SIMO, notamment le SIMO2 ont été observés à plusieurs reprises. Ces parasites apparaissent indépendamment de la fréquence choisie, elles sont plus fréquemment rencontrées en travaillant sur l'antenne haute fréquence HF que l'antenne basse fréquence BF du SIMO2. Ces perturbations ne sont pas liées à un problème de synchronisation entre l'AWG donnant le signal périodique de la décharge et le IOTA-ONE déclenchant l'injection car elles persistent en appliquant le signal de déclenchement via les commandes numériques de l'interface LabView plutôt qu'avec le IOTA-ONE.

Le rayon et l'épaisseur du miroir du SIMO2 étant plus large par comparaison au SIMO1, la mise en contact de l'injecteur avec les parois de ce miroir le fait jouer le rôle d'une seconde masse. Il faudra donc en travaillant sur le SIMO2 ne brancher qu'un seul câble à haute tension sur les électrodes, le miroir étant la masse du système. Cela est un effet majoritaire pour diminuer les effets de perturbations. Concernant le SIMO1, elle doit nécessairement être branchée.

De même, une étude qui illustre la durée de décharge maximale que l'on peut

appliquer en fonction des différentes durées d'injection sur le SIMO2 pour éviter l'effet de perturbation figure dans l'annexe B.

### Détection du radical C<sub>4</sub>H

La première détection d'une transition d'un radical correspond à la transition 9497,613 MHz propre au radical butadinyl C<sub>4</sub>H. La liste des paramètres ayant permis sa détection est présentée dans le tableau 4.4.

<b>Fréquence :</b>	9497,613 MHz
<b>Intensité :</b>	$7 \cdot 10^{-2}$ u.a.
<b>Puissance intra-cavité :</b>	-10 dBm
<b>Durée d'injection :</b>	700 $\mu$ s
<b>Temps de vol :</b>	400 $\mu$ s
<b>Fréquence d'injection :</b>	1,5 Hz
<b>Pression :</b>	5 bar (Argon)
<b>Sensibilité de la gamme spectrale :</b>	100 mV
<b>Durée de la décharge :</b>	400 $\mu$ s
<b>Délai de la décharge :</b>	0 $\mu$ s
<b>Tension de décharge :</b>	1000 V
<b>Courant limite de décharge :</b>	50 mA

TABLEAU 4.4 – Paramètres de détection du C<sub>4</sub>H

Le spectre correspondant à cette mesure est illustré dans la figure 4.8. Le SNR est de l'ordre de 10, comme le premier produit détecté, le but-1-en-3-yne, nous confortant dans la première observation faite sur le toluène. Cependant, nous avons été contraints de le mesurer avec une résolution spectrale plus faible et augmenter le nombre d'acquisitions. Si la mesure avait été faite avec la même résolution, il aurait été alors impossible de distinguer les composantes Doppler. Cela peut être causé par un défaut de stabilité du système, entraînant une irrégularité de l'intensité du signal du radical. Un travail d'optimisation des paramètres expérimentaux similaire à celui réalisé sur le but-1-en-3-yne a été réalisé et présenté dans la partie B en Annexes.

Il a pu être remarqué que la détection du radical C<sub>4</sub>H dépendait de la pression. En augmentant la pression, l'intensité du signal augmente aussi. Ceci implique qu'une pression plus élevée favorise la formation du radical. L'explication qui peut être donnée est la suivante : l'augmentation de la pression favorise la diminution du libre parcours



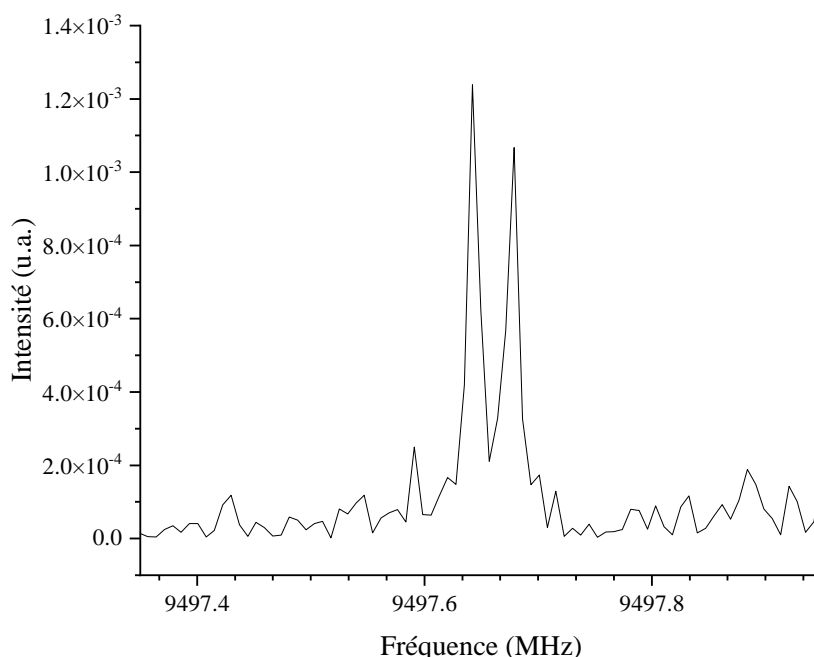


FIGURE 4.8 – Enregistrement de la transition  $2_1 \leftarrow 1_0$  ( $N''_{j''} \leftarrow N'_{j'}$ ) du butadynyl à 9497,613 MHz réalisé sur le SIMO2 avec une résolution 16 kHz après moyennage sur 100 acquisitions.  $V_d = 1500$  V,  $I_{lim} = 50$  mA, délai = 15  $\mu$ s,  $T_1 = 800$   $\mu$ s,  $T_2 = 400$   $\mu$ s,  $f = 1$  Hz et  $T_7 = 1000$   $\mu$ s,  $P = 5$  bar avec une sensibilité de 100 mV.

moyen entre les atomes et molécules composant le gaz, et de ce fait, favorise les collisions, créant un milieu plus propice à la formation de radicaux. L'ensemble des mesures qui ont suivi ont été réalisées à une pression de 5 bar d'argon.

Le temps de vol idéal est de l'ordre de 600  $\mu$ s. Ceci témoigne de la stabilité du  $C_4H$  capable de rester environ 600  $\mu$ s après sa formation sans recombinaison. La durée d'injection optimale est entre 700 et 800  $\mu$ s. Quant à la tension, l'intensité varie que très peu en fonction de celle-ci. Contrairement au cas du but-1-en-3-yne, le temps de vol a plus d'impact sur la variation d'intensité du signal, indiquant une plus grande sensibilité au regard de ce paramètre. Ceci peut être corrélé à la durée de vie du radical ainsi que sa formation au sein du plasma dans le jet.

Une difficulté à reproduire le signal du  $C_4H$  s'est imposée pendant une bonne partie du développement. L'oxydation des électrodes peut être une des causes de la non-

reproductibilité occasionnelle des mesures. L'utilisation du SIMO1 avec de plus longues périodes de décharge sans perturbations a favorisé plus de consistance dans la détection.

### Détection du radical C<sub>5</sub>H et autres tentatives

En plus du radical C<sub>4</sub>H, une détection du radical C<sub>3</sub>H et du radical C<sub>5</sub>H a eu lieu avec une plus longue durée d'injection et un temps de décharge de l'ordre de 1 ms. Nous n'avons pas détecté le reste des radicaux figurant sur la liste de l'article [163].

Suite à cela, nous avons tenté de créer et de produire des composés oxygénés en contaminant notre ligne d'injection. Nous avons placé des gouttelettes d'eau avant l'injection comme on le ferait pour créer des complexes hydratés (voir Chapitre 3). Un mélange de toluène-eau et d'argon va alors être déchargé et une possible formation de produits oxygénés, notamment avec des groupes fonctionnels de type alcool qui seraient privilégiés. Encore une fois, nous nous sommes inspirés de l'étude de McCarthy *et al.* [163] où il a été observé des produits oxygénés et azotés, venant de la contamination par leur bouteille de Néon qui contient des produits atmosphériques. Ils ont aussi poussé l'étude en faisant un pré-mélange dioxygène-néon et azote-néon avant l'injection. Nos essais de détection de ces composés ainsi que d'autres alcools dont le phénol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, le bezenol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O, l'alcool benzylique (ou toluénol) C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O et le radical phénoxy C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O susceptibles de se former n'ont donné lieu à aucun résultat. Bien après les tests, nous avons appris que l'étude sur le radical phénoxy avait été rétractée : les données fournies ne correspondaient pas à cette structure [166]. Il reste toujours la possibilité de le détecter. Il est aussi possible que l'utilisation du dioxygène offre un meilleur rendement vis-à-vis de la production d'espèces oxygénées.

Des tests ont également été réalisés avec du chlore : nous avons fait un mélange à partir du mélange cristal (He-Cl<sub>2</sub>) dilué à 20% dans de l'argon pour une pression totale de 5 bar. Les résultats préliminaires suggèrent que l'utilisation du chlore facilite la détection des composés détectés jusqu'à présent : il est moins difficile d'optimiser les signaux et leurs intensités semblent légèrement plus grandes. Ce résultat était escompté : la présence de chlore va permettre, en plus de fragmenter, faire de l'ablation d'hydrogène. Néanmoins, la recherche de composés chlorés n'a rien donné jusqu'à présent.

## 4.5 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, le développement instrumental d'un injecteur pulsé à décharge pouvant être chauffé au PhLAM a été présenté, qui, à notre connaissance, n'existe pas dans la gamme micro-onde, ce qui en fait une première dans le domaine. Ce travail préliminaire permettra l'étude d'espèces instables dans la gamme micro-onde à l'avenir.

Nous avons réussi à détecter plusieurs produits de décharge tel que le prop-1-yne ( $C_3H_4$ ) mais aussi deux radicaux, le radical  $C_4H$  et le radical  $C_5H$ , ce qui offre de belles perspectives quant à l'utilisation prochaine de cet injecteur. L'utilisation du mélange cristal ( $He, Cl_2$ ), dilué dans de l'argon, semble augmenter les signaux du butadiynyle  $C_4H$  et du  $C_5H$ , du moins faciliter sa production et donc sa détectabilité. Cependant, les recherches doivent être approfondies sur d'autres espèces afin de confirmer le résultat.

Plusieurs difficultés ont été rencontrées pendant le développement, sans compter la conception des différents modèles. Ce manuscrit pourra servir à garder trace de ces difficultés afin d'être transmis aux prochains utilisateurs. Le premier problème a été l'oxydation des électrodes en cuivre : plus l'injecteur est utilisé, plus elles s'oxydent, ce qui peut contraindre à un nettoyage plus fréquent. Avec la décharge, le courant circulant entre les deux électrodes ainsi que le jet de particules créées vont induire leur oxydation. Ceci se traduit visuellement par le dépôt de couches noircies et de verts de gris sur leur surface. Cette oxydation inhibe la capacité des électrodes à décharger. Il est donc nécessaire de les entretenir correctement. Le deuxième problème est les perturbations détectées par la branche de détection : le miroir du SIMO2 (qui est plus épais) joue le rôle de masse et donc la décharge ne se fait pas toujours entre les deux électrodes. La masse doit être alors déconnectée pour le SIMO2 mais ne doit surtout pas l'être pour le SIMO1 où son retrait vient créer ces perturbations. Elles semblent être plus présentes dans certains cas, notamment dans l'utilisation de l'antenne HF du SIMO2. La présence de perturbation pourrait venir de certains paramètres qui auraient une valeur trop grande comme la durée de la décharge. Dernièrement, aucune perturbation n'a été détectée, en particulier avec l'utilisation du mélange cristal. Néanmoins, il faudra pousser les mesures, peut-être définir une zone de fonctionnement plus restreinte, avant de pouvoir utiliser l'injecteur sur le Spectromètre à Dérive de Fréquence, qui est l'une des prochaines étapes. La moindre perturbation pourrait endommager ses composants électroniques. La dernière difficulté a été la reproductibilité des expériences : il était possible d'avoir les signaux de

référence comme le toluène et certains produits de décharge un jour, mais ne plus les avoir le jour suivant, bien que les paramètres de l'injecteur soient les mêmes. En effet, la stabilité des radicaux créés est essentielle à prendre en compte, et de plus, ils auront tendance à se recombinaison pour donner lieu à des produits plus stables. La détection de radicaux reste ainsi un point critique à approfondir.

En guise de perspectives, une liste de pistes peut être faite afin d'améliorer les performances du dispositif expérimental :

- Dans un premier temps, la mise en place d'une cage de Faraday pourrait permettre de stabiliser les conditions et d'améliorer les performances. Elle permettrait de compenser le champ gravitationnel terrestre, ce qui aurait pour effet d'empêcher l'apparition d'un dédoublement des transitions dû à l'effet Zeeman magnétique.
- L'une des difficultés majeures, surtout lorsque le dispositif sera utilisé sur le Spectromètre à Dérive de Fréquence, est la création d'un nombre important d'espèces différentes, ce qui résulte de spectres très denses en transitions, compliquant énormément l'analyse. Des méthodes existent pour la simplifier. Parmi celles-ci, on peut citer l'application d'un champ magnétique qui induit par effet Zeeman une levée de dégénérescence des transitions de ces espèces à couches ouvertes [167], et donc capables de distinguer la signature propre aux radicaux, qui se traduira généralement par un dédoublement des transitions de ces espèces. Expérimentalement, cela peut être mis en place en équipant les spectromètres d'une bobine de cuivre, ou autrement appelé bobine d'Helmholtz, alimentée par un courant. D'autres méthodes existent, mais sont plus compliquées à mettre en place, comme le développement de méthode de résonance multiple entre des niveaux d'énergie propre aux radicaux [168] et l'utilisation d'un spectromètre de masse à temps de vol TOF-MS capable de sonder les espèces créées selon leur masse et leur abondance [155].
- Décrite plus tôt, l'utilisation de l'ablation d'hydrogène, qui est plus sélective, permettra une meilleure détection de radicaux. Cela pourra être fait en déchargeant préalablement les molécules de chlore et, par formation de chlore atomique, on privilégie l'ablation d'hydrogène. Dans ce cas et contrairement à ce que l'on a fait auparavant en mélangeant le mélange cristal, il n'y aura pas de fragmentation. Dans ce cas, il faudra alors deux injecteurs a priori. Un injecteur, celui à décharge présenté ici, qui s'occupera de créer du chlore atomique. Ces derniers seront

envoyés dans un deuxième injecteur pendant que celui-ci injecte un précurseur que l'on souhaite étudier (idéalement sur le côté de l'injecteur). L'ablation d'hydrogène favorisera la formation d'un type de radical en abondance et donc une meilleure détection de ses propres transitions en évitant la congestion par des signaux parasites venant de la formation d'autres molécules.

- Dans le cas d'étude d'ions, il faudra veiller à brancher correctement les électrodes : le champ électrique créé va induire une force sur les ions, pouvant les faire ralentir si elles sont branchées dans le mauvais sens (à savoir quelle électrode joue le rôle de masse).

Concernant les perspectives court/moyen termes, un essai sur le Spectromètre à Dérive de Fréquence pourra être réalisé quand les conditions seront stables. Le spectre pourra alors être comparé à ceux réalisés par McCarthy *et al* afin de déterminer les performances de l'injecteur, mais aussi pour déterminer si d'autres produits sont formés. En utilisant les cavités, nous avons probablement raté des transitions du fait que nous n'avons pas réalisé de balayages en fréquence. De même, une voie d'ouverture possible sera de tenter d'étudier le spectre du fameux radical benzyl, dérivant du toluène par ablation d'un hydrogène de son groupe méthyle  $\text{CH}_3$ . Dans le cas d'une nouvelle étude, il est conseillé d'établir une prédiction théorique en partant des méthodes DFT ou bien CCSD et CCSD(T), sur lesquels il est mieux de s'appuyer dans le cas d'espèces à couche ouverte, contrairement aux méthodes *ab initio*. À terme, ce projet aura pour but d'approfondir notre compréhension des mécanismes de dissociation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des conditions similaires à celles que l'on trouve dans les environnements interstellaires. Il permettra de mieux comprendre les processus chimiques dans les environnements interstellaires, ce qui pourrait avoir des implications pour la détection de nouvelles espèces dans l'espace.

D'autres développements instrumentaux, pouvant aussi bien être implantés sur les SIMO que sur le Spectromètre à Dérive de Fréquence, sont en cours au PhLAM, notamment un système de désorption par laser [169] qui remplacera le système de chauffage actuel. On aura ainsi la possibilité de créer des radicaux à partir d'espèces dont la tension de vapeur est très faible (généralement solides) dans les conditions standards, telles que des HAP à trois cycles et plus. Parmi les méthodes de production de radicaux présentées, la photolyse laser [170] fait partie des développements. L'utilisation de lasers pour produire des radicaux est plus coûteuse, plus complexe et moins polyvalente, mais présente

quelques avantages par rapport à un plasma. La fluence laser bien connue combinée à des informations quantitatives, par exemple les sections efficaces d'absorption des précurseurs, peut être utilisée pour cibler les radicaux produits. De plus, les précurseurs peuvent être choisis de manière à limiter la production d'espèces "indésirables" et les réactions secondaires.

Un autre projet en lien avec ce chapitre est le développement du double injecteur déjà mentionné auparavant. L'utilisation de dihydrogène ( $H_2$ ) et de dioxygène ( $O_2$ ) permettront de créer  $H_3^+$  et de l'ozone  $O_3$  pour l'étude de HAP protonés ainsi que la réactivité avec l'ozone respectivement. La première partie est plus d'intérêt astrophysique puisque  $H_3^+$  a déjà été détecté dans le milieu interstellaire, pouvant être une voie de formation pour les HAP protonés. Il est également lié au projet de l'ablation laser : les HAP sont de grosses molécules et vont être de plus en plus difficile à vaporiser. Il est aussi question de se pencher sur le cas du naphthalène. La deuxième est liée à l'étude des intermédiaires de Criegee [22] dont leur caractérisation est d'une importance capitale pour la physico-chimie de l'atmosphère.

## Projets complémentaires

Ce chapitre est consacré à l'ensemble des projets auxquels j'ai également participé durant ma thèse.

### 5.1 Étude d'acides dicarboxyliques et de leurs hydrates

Le premier projet auquel j'ai pu participer, dans les premiers mois de thèse, est centré sur les acides dicarboxyliques et les kétoacides pour leur intérêt atmosphérique. Ce projet fait partie de l'ANR DYNAAMIX (*The DYNAMics of Aggregates of Acids probed by infrared two-dimensional spectroscopy in cryogenic Matrix*) porté par Wutharath CHIN (CR à l'ISMO, Paris-Saclay). Le PhLAM est l'un des partenaires au travers de Manuel GOUBET. Le projet vise à déterminer la signature spectroscopique de petits clusters d'acides carboxyliques en mesurant leurs spectres vibrationnels (étude en matrices cryogéniques) dans le domaine de l'IR (ISMO) et rotationnels en phase gazeuse dans le domaine des micro-ondes (PhLAM). Mon rôle était de mesurer le spectre de l'acide malonique puis ceux des complexes de cette molécule et de les analyser.

#### 5.1.1 Intérêt de l'étude

Les acides dicarboxyliques et les kétoacides ont la particularité de s'agréger facilement, notamment à cause de leurs fonctions polaires, formant aussi bien des agrégats à l'échelle moléculaire, que de gros aérosols. Ceci explique le fait qu'ils soient les acides les plus abondants dans les aérosols atmosphériques. Ces acides, dans le cas où ils sont

dans un régime de particules de petites tailles (taille-diamètre inférieur à 3 nm), réagissent avec des précurseurs de nucléation tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  pour former des noyaux de condensation. C'est pourquoi ces acides sont considérés comme de bons candidats d'embryons de nucléation pour la formation d'aérosols.

L'intérêt de l'étude est de pouvoir apporter des informations très précises sur ces systèmes à l'échelle moléculaire, études s'avérant peu nombreuses. Le but est de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques intervenant dans les mécanismes d'agrégation des acides en se focalisant plus particulièrement sur le rôle joué par les liaisons hydrogène par l'étude d'oligomères (agrégats) et de complexes hydratés. Les effets de taille, de micro-solvatation, de composition chimique (rapport carbone/oxygène) pourront être examinés afin d'évaluer les changements induits par le milieu sur les propriétés de structure, stabilité, effet de complexation, etc. Ceci n'étant pas correctement pris en compte dans les modélisations. Il est essentiel de répondre à ces problématiques afin de mieux comprendre les implications du milieu environnant sur la composition des aérosols. Les résultats seront comparés aux travaux théoriques de la littérature portant sur les clusters.

Les systèmes étudiés seront des acides dicarboxyliques (oxalique, malonique, succinique, phtalique et glutarique) et des kétoacides (glyoxylique et pyruvique). Pour ma part, mes travaux se sont focalisés sur l'acide malonique ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ) présenté dans la Figure 5.1.

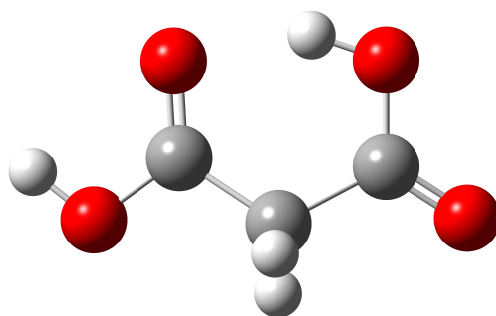


FIGURE 5.1 – Structure de l'acide malonique en MP2/cc-pVQZ.



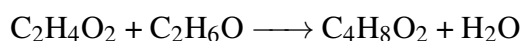
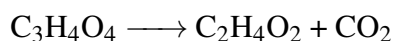
### 5.1.2 Méthodes

Concernant la démarche expérimentale, elle est similaire à celle présentée dans le Chapitre 3, partie 3.3. L'échantillon, sous forme de poudre blanche, a été acheté chez Sigma. Il est placé dans l'injecteur, qui est chauffé en deçà de 135 °C, température à laquelle l'acide malonique se décompose. L'étude est réalisée sur les SIMO. Des balayages sont réalisés en fonction des prédictions basées sur des calculs de chimie quantique. Ces calculs ont été réalisés par Rodolphe POLLET (CEA).

### 5.1.3 Résultats et discussion

Les premières tentatives, réalisées par Manuel GOUBET, ont initié l'étude. Cependant, aucune d'entre elles ne correspondait à l'acide malonique (déduit par tentative d'attribution des transitions) mais une majorité à l'acide acétique ( $C_2H_4O_2$ ), son produit de dégradation. Pourtant, la température de chauffe (110 °C) était bien en dessous de la température seuil de dégradation. L'expérience montre que le produit se dégrade déjà à cette température, soit de 110 °C. Néanmoins, certaines transitions, par comparaison avec les bases de données (JPL, CDMS), restaient inconnues.

De nouvelles tentatives de ma part ont été réalisées en optimisant les conditions expérimentales en limitant l'intensité des signaux appartenant à l'acide acétique (100 °C). Finalement, même si d'autres signaux ont été découverts, aucun d'entre eux n'appartiennent à l'acide malonique. En réalité, tous les signaux observés depuis le début de l'étude appartiennent à l'acétate d'éthyle ou éthanoate d'éthyle ( $C_4H_8O_2$ ) (Figure 5.2), qui peut se produire à partir d'acide acétique et d'éthanol ( $C_2H_6O$ ), éthanol que l'on utilise pour nettoyer les injecteurs et qui peut rester sous forme de trace. Finalement, j'ai pu observer une corrélation entre l'évolution du signal de l'éthanol et celui de l'acétate d'éthyle. Les réactions se produisant dans le système sont les suivantes :



Seuls l'acide acétique, l'acétate d'éthyle et l'eau (son dimère) étaient observables, le dioxyde de carbone étant centrosymétrique. Dans les conditions des dernières tentatives, l'acide malonique n'a jamais été observé : vu la température à laquelle étaient faites les expériences et de sa faible volatilité (pression de vapeur saturante inférieur à 1 Torr), une trop faible quantité d'acide malonique était vaporisée et une majorité était décomposée

avant même d'être injectée, laissant peu de chance d'observer l'acide malonique. Les premières tentatives étaient plus favorables à sa vaporisation, mais en augmentant sa décomposition.

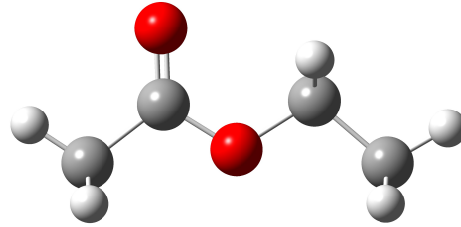


FIGURE 5.2 – Structure de l'acétate d'éthyle en B3LYP(GD3BJ)/6-311++G(d,p).

#### 5.1.4 Conclusion et perspectives

L'acide malonique, un acide dicarboxylique, a fait l'objet d'une analyse expérimentale. Cependant, les résultats indiquent que l'acide malonique n'a pas été observé dans les conditions expérimentales. Au lieu de cela, les signaux obtenus ont été attribués à l'acétate d'éthyle, qui peut se former à partir de l'acide acétique et de l'éthanol présent en faible quantité. Les réactions chimiques dans le système ont été identifiées, montrant que l'acide malonique n'a pas pu être observé en raison de sa faible volatilité et de sa décomposition, même à faible température.

L'éthanol, utilisée notamment lors du nettoyage des injecteurs, était, jusqu'à lors, considéré comme inerte au sein des expériences réalisées sur les SIMO du fait sa faible concentration dans l'injecteur. Il servait aussi à calibrer l'injecteur, les transitions de l'éthanol étant bien connus depuis longtemps. Finalement, ce que montre cette étude sur l'acide malonique, l'éthanol n'est pas si inerte que cela, même dans ces proportions. Cette étude a servi d'exemple et depuis lors, des précautions supplémentaires sont prises.

Pour ces types de systèmes, difficile à vaporiser et/ou pouvant se dégrader sous l'effet de la chaleur, l'utilisation de l'ablation laser peut s'avérer comme bien plus efficace que nos systèmes d'injection. La mise en place de ce système est prévue à l'avenir, notamment dans le cas de l'étude d'espèces à couche ouverte, mais il pourra tout à fait être utilisé pour des systèmes "stables" (voir Chapitre 3).

Néanmoins, il reste d'autres molécules dans ce projet à étudier ainsi que leurs complexes.

## 5.2 Étude des nitro-méthoxyphénols, nitro-diméthoxyphénols et leurs hydrates

Cette étude a été le sujet de stage de Master 2 et de début de thèse de Colwyn BRAC-QUART. J'ai eu l'opportunité de participer à son encadrement ainsi que de travailler avec lui. Je présenterai dans cette partie les résultats à ce stade.

### 5.2.1 Intérêt de l'étude

L'intérêt de ces molécules provient de leurs observations dans des aérosols produits en chambre de simulation (CHARME, LPCA) à partir du guaiacol. Les réactions chimiques entre le guaiacol (ou méthoxyphénol) ( $C_7H_8O_2$ ), et le radical nitrate ( $NO_3$ ) [171] et le radical hydroxyle (OH) ont été étudiées [172]. Les expériences ont été menées dans l'obscurité, à pression atmosphérique, à température ambiante et à faible humidité. Les concentrations initiales de différents composés, tels que le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ), l'ozone ( $O_3$ ) pour la synthèse de  $NO_3$ ,  $CH_3ONO$  pour la synthèse de radicaux hydroxyle (OH) et le guaiacol lui-même, ont été contrôlées et les rendements d'aérosols organiques formés ont été mesurés. Il a été observé que le guaiacol était complètement consommé au cours de ces réactions pour former ces aérosols, et que ces aérosols étaient principalement constitués de nitro-(di)méthoxyphénols. Le même comportement a été observé sur le syringol (ou diméthoxyphénol) [173].

Une autre étude s'est penchée sur l'hygroscopicité de ces aérosols, récupérés sur des filtres, avec le support de la spectroscopie ATR-FTIR sur la ligne AILES (B) au synchrotron SOLEIL [174]. Les principaux résultats que l'on peut tirer de cette étude est que les AOS issues du guaiacol seraient hydrophobes et ceux issus du syringol seraient hydrophiles, via l'observation d'un comportement différent des bandes de vibration en fonction de l'humidité relative.

L'objectif de nos travaux est d'établir un lien entre les propriétés hygroscopiques des aérosols observées dans les études présentées auparavant et la microsolvatation des nitro-(di)méthoxyphénols à l'échelle moléculaire.

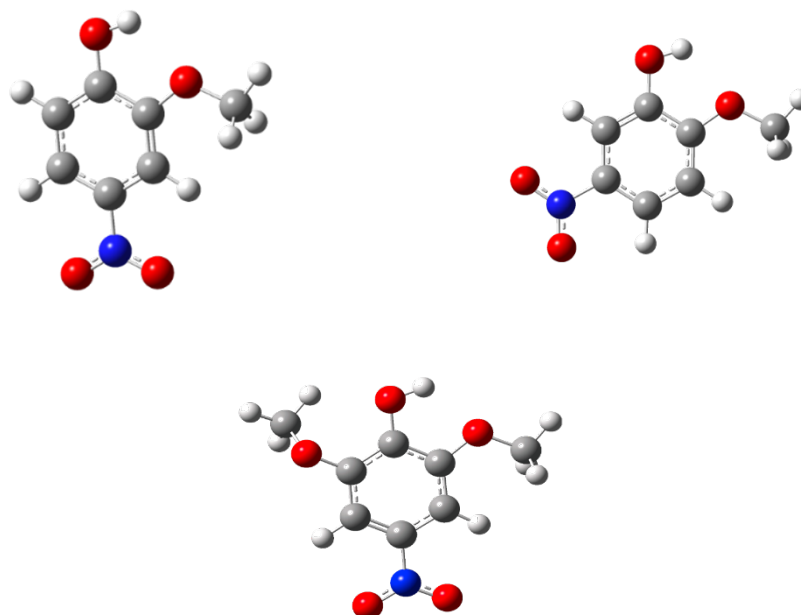


FIGURE 5.3 – Structures du 4-nitroguaiacol (en haut à gauche), du 5-nitroguaiacol (en haut à droite) et du 4-nitrosyringol (en bas) en MP2/aug-cc-pVTZ.

### 5.2.2 Matériels et méthodes

Concernant la démarche expérimentale, elle est similaire à celle présentée dans le Chapitre 3, partie 3.3, en partie pour la recherche des hydrates des espèces précédemment citées. Les informations sur les produits utilisés sont disponibles dans le Tableau 5.1. Les échantillons ont été placés dans l'injecteur, qui est chauffé à 130 °C pour le 4-nitroguaiacol et à 135 °C pour le 5-nitroguaiacol. Pour le 4-nitrosyringol, la température qui semble être adaptée est de 150 °C. Pour les hydrates, les recherches ont été réalisées en ajoutant 5 à 10 °C par rapport aux espèces parentes, pour compenser l'effet endothermique de la complexation.

L'étude est réalisée sur les SIMO. Des balayages sont réalisés en fonction des prédictions basées sur des calculs de chimie quantique. Le néon a été utilisé comme gaz porteur avec 2 à 4 bar de pression, pour distinguer au mieux la structure hyperfine.

En ce qui concerne les calculs de chimie quantique, le Tableau 5.2 répertorie l'ensemble des calculs réalisés jusqu'à présent.

TABLEAU 5.1 – Listes des produits utilisés pour cette étude.

Espèce	Nom IUPAC	Formule	Fournisseur	Pureté	État
4-nitroguaiacol	2-methoxy-4- 4-nitrophénol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N	TCI	98%	Solide
5-nitroguaiacol	2-methoxy-5- 5-nitrophénol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N	TCI	98%	Solide
4-nitrosyringol	2,6-dimethoxy- 4-nitrophénol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N	Synthèse	-	Solide

TABLEAU 5.2 – Méthodes et bases utilisées pour optimiser les structures des nitro-(di)méthoxyphénols et leurs complexes, ainsi que les types de calculs effectués.

Méthode	Base	Type de calcul
B3LYP (D3) <sup>a</sup>	6-311++G(d,p)	opt, freq
B98	aug-cc-pVTZ	opt, freq, NBO*
MP2	aug-cc-pVTZ	opt, freq, NBO*, counterpoise*

<sup>a</sup> La dispersion a été pris uniquement en compte pour les hydrates.

\* En cours de réalisation

### 5.2.3 Résultats et discussion

#### Les nitroguaiacols

Les conformations possibles des nitroguaiacols proviennent des configurations possibles des groupes fonctionnels -OH (hydroxyle) et -OMe (methoxyle) attachées au cycle (voir Figure 5.3). Un scan relaxé 2D de coordonnées (Figure 5.4) autour des liaisons C-O a été réalisé sur chacune des structures. Chaque coordonnée est incrémentée de 5°. Le niveau de calculs que nous avons choisi est B3LYP/6-311++G(d,p) pour des raisons de temps de calculs.

La position (0,0) correspond à la conformation *cis* des 4- et 5-nitroguaiacol où les groupes hydroxyle et méthoxyle sont strictement dans le plan du cycle aromatique. Cette configuration est le minimum global pour chacune des deux structures et est représentée dans la Figure 5.3. Un minimum local est observable lorsque le groupe hydroxyle est tourné de 180° vis-à-vis de la position d'origine définie par le minimum global, correspondant à la conformation *trans*. Cependant, l'énergie de ce minimum

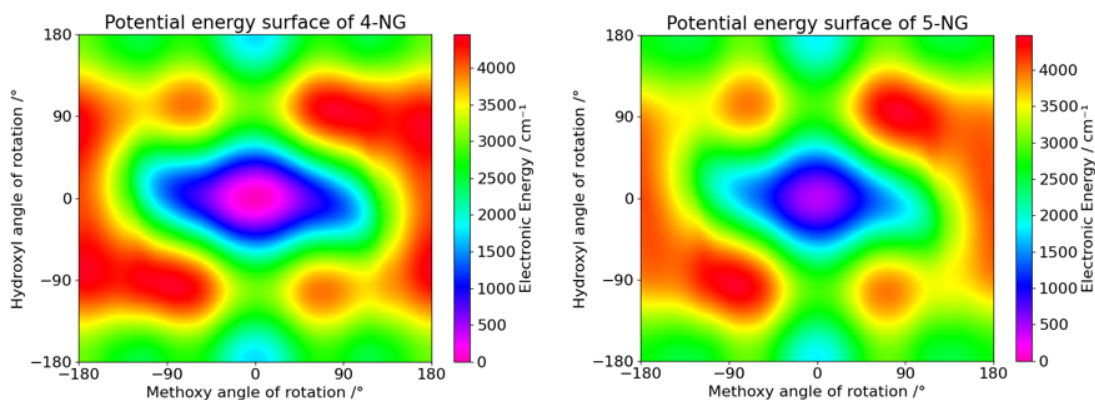


FIGURE 5.4 – Scan relaxé 2D des groupes fonctionnels -OH (hydroxy) et -OMe (methoxy) sur le 4- (à gauche) et 5-nitroguaiacol (à droite).

local est situé à  $2000\text{ cm}^{-1}$  soit  $24\text{ kJ mol}^{-1}$  au-dessus du *cis*. Nous avons alors seulement considéré la conformation *cis*. Par considération structurale, cette différence d'énergie peut être expliquée par la présence d'une potentielle liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupe OH et le groupe OMe.

Expérimentalement, le conformère *cis* du 4-nitroguaiacol a été identifié sur la gamme spectrale 3-18 GHz incluant 309 transitions observées à partir du spectre simulé grâce aux calculs de chimie quantique. L'ajustement des paramètres moléculaires est présenté dans le Tableau 5.3.

Il en est de même pour le conformère *cis* du 5-nitroguaiacol. Le conformère *cis* du 5-nitroguaiacol a été identifié sur la gamme spectrale 3-18 GHz incluant 172 transitions observées à partir du spectre simulé grâce aux calculs de chimie quantique. L'ajustement des paramètres moléculaires est présenté dans le Tableau 5.4.

Ce qui a pu être constaté expérimentalement est que le 5-nitroguaiacol semble être moins volatil. Les spectres mesurés ont un SNR plus faible que le 4-nitroguaiacol, suggérant que la position du groupe fonctionnel  $\text{NO}_2$  sur le cycle a son importance.

TABLEAU 5.3 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge du 4-nitroguaiacol comparés aux calculs de chimie quantique.

	B98 <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	Expérience
A / MHz	1595,6	1598,2	1594,051 63(26)
B / MHz	669,0	672,8	668,706 530(29)
C / MHz	472,8	474,9	472,802 930(17)
Distorsion centrifuge	5 calculées	5 calculées	5 ajustées
Constantes quadrupolaires nucléaires	3 calculées	3 calculées	2 ajustées <sup>†</sup>
$\mu_a$ / D	5,2	4,4	Observée
$\mu_b$ / D	1,1	1,4	Observée
$\mu_c$ / D	0,0	0,0	-
N	-	-	309
RMS / kHz	-	-	1,8

N est le nombre de transitions prises en compte dans l'ajustement.

<sup>a</sup> Avec la base aug-cc-pVTZ.

<sup>†</sup> Fixée à la valeur B98/aug-cc-pVTZ.

TABLEAU 5.4 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge du 5-nitroguaiacol comparés aux calculs de chimie quantique.

	B98 <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	Expérience
A / MHz	2132,8	2139,6	2132,236 20(65)
B / MHz	562,9	559,5	559,719 292(30)
C / MHz	446,6	444,8	444,904 227(14)
Distorsion centrifuge	5 calculées	5 calculées	5 fixes <sup>*</sup>
Constantes quadrupolaires nucléaires	3 calculées	3 calculées	2 ajustées <sup>†</sup>
$\mu_a$ / D	7,0	6,5	Observée
$\mu_b$ / D	2,1	2,2	Observée
$\mu_c$ / D	0,0	0,0	-
N	-	-	172
RMS / kHz	-	-	2,3

N est le nombre de transitions prises en compte dans l'ajustement.

<sup>a</sup> Avec la base aug-cc-pVTZ. <sup>\*</sup> Fixée à la valeur MP2/aug-cc-pVTZ.

<sup>†</sup> Fixée à la valeur B98/aug-cc-pVTZ.

### Le nitrosyringol

Des tentatives ont déjà été réalisées afin d'enregistrer des spectres, mais aucun résultat n'est satisfaisant pour le moment. L'une des possibilités est que le produit a été synthétisé en laboratoire et cette première synthèse était une tentative pour savoir s'il était possible de le faire. A priori, ce serait le cas, mais il est possible que la synthèse n'ait pas donné un produit assez pur, contenant encore du syringol, produit servant à sa synthèse. La deuxième hypothèse est que le produit semble s'oxyder à la lumière naturelle, rendant sa manipulation plus compliquée. Il est possible qu'avec le temps et avec les différentes ouvertures, le produit se soit décomposé bien plus vite que nous le pensions. Néanmoins, d'autres synthèses et mesures sont prévues.

### Les hydrates des nitroguaiacols

Après avoir appliqué la même démarche que pour les hydrates du naphthaldéhyde, nous avons obtenu plusieurs structures. Nous avons retenu seulement quatre structures par considération énergétique. Elles sont présentées dans les Figures 5.5 et 5.6.

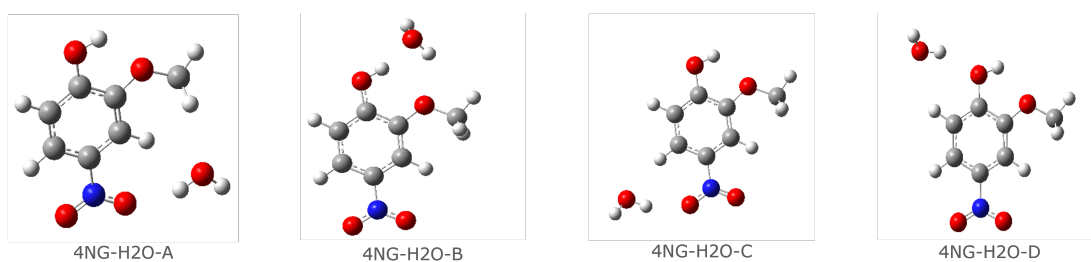


FIGURE 5.5 – Structures des hydrates possibles pour le 4-nitroguaiacol.

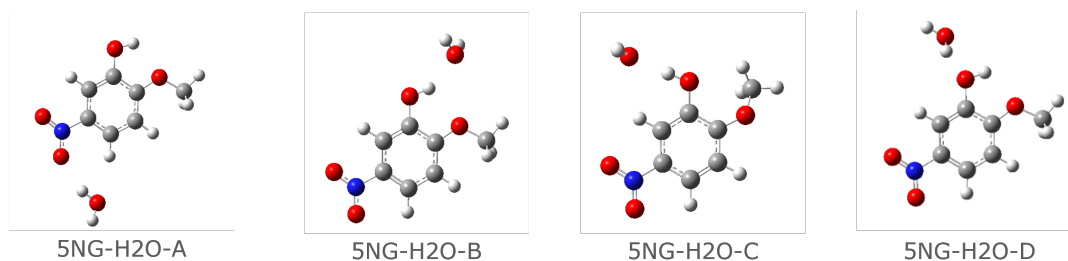


FIGURE 5.6 – Structures des hydrates possibles pour le 5-nitroguaiacol.



Les structures ont été nommées et classées en fonction des interactions intra-et inter-moléculaire, que l'on retrouve chez les deux espèces. Les énergies relatives ainsi que les énergies d'hydratation sont présentées dans le Tableau 5.5. La première observation que l'on peut faire sur ces calculs est que dans les structures les plus stables (groupe A) de chaque isomère, la molécule d'eau vient se placer entre le groupe NO<sub>2</sub> et le groupe méthoxy. Ainsi, la liaison hydrogène intra-moléculaire n'est pas affectée. Elle joue alors un rôle important quant à la stabilisation de la structure. Concernant le groupe B, la molécule d'eau vient se placer à ce niveau et donc vient modifier l'environnement électronique local. Cette modification semble être plus favorable dans le cas du 5-nitroguaiacol que son autre isomère lorsque l'on porte attention aux énergies relatives (2,3 vs 2,9 kJ mol<sup>-1</sup>).

Complexe hydraté	4NG-H2O-A	4NG-H2O-B	4NG-H2O-C	4NG-H2O-D
Energie relative / kJ mol <sup>-1</sup>	0,0	2,9	7,9	8,9
Energie d'hydratation / kJ mol <sup>-1</sup>	-27,17	-28,51	-19,35	-17,89
Complexe hydraté	5NG-H2O-A	5NG-H2O-B	5NG-H2O-C	5NG-H2O-D
Energie relative / kJ mol <sup>-1</sup>	0,0	2,3	4,8	6,6
Energie d'hydratation / kJ mol <sup>-1</sup>	-20,65	-23,66	-34,90	-14,46

<sup>a</sup> Correction ZPE incluse.

<sup>b</sup> Correction BSSE incluse.

\* Calculée en MP2/aug-cc-pVTZ.

TABLEAU 5.5 – Paysage conformationnel et énergies d'hydratation des hydrates du 4- et 5-nitroguaiacol

D'après le paysage conformationnel et les énergies d'hydratation de l'ensemble des structures, il y aura a priori deux hydrates possibles pour le 4 et trois pour le 5-nitroguaiacol, en considérant les structures avec une énergie relative en deçà de 5 kJ mol<sup>-1</sup>.

À l'heure actuelle, un hydrate a été identifié pour le 4-nitroguaiacol, le 4NG-H2O-A, sur la gamme spectrale 3-18 GHz incluant 23 transitions observées sur le spectre simulé à partir des calculs de chimie quantique. L'ajustement des paramètres moléculaires est présenté dans le Tableau 5.6. Les conditions expérimentales ne permettent pas de résoudre la structure hyperfine du complexe hydraté du 4-nitroguaiacol observé. L'éclatement des transitions (en raison de la présence d'un azote, atome possédant une structure hyperfine, responsable de cet éclatement) est plus faible que la molécule mère et l'intensité des

raies de l'hydrate sont 10 à 100 fois inférieures à celle de la molécule mère.

TABLEAU 5.6 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de l'hydrate du 4-nitroguaiacol, le 4-NG-H<sub>2</sub>O-A, comparés aux calculs de chimie quantique.

	B98 <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	Expérience
A / MHz	913,8	929,5	913,56(47)
B / MHz	627,6	636,4	631,71(23)
C / MHz	374,5	380,7	374,959 76(15)
Distorsion centrifuge	5 calculées	5 calculées	1 ajustée
Constantes quadropolaires nucléaires	2 calculées	2 calculées	2 fixes <sup>†</sup>
$\mu_a$ / D	3,0	2,2	Observée
$\mu_b$ / D	2,2	2,3	-
$\mu_c$ / D	0,4	0,2	-
N	-	-	23
RMS / kHz	-	-	6,3

N est le nombre de transitions prises en compte dans l'ajustement.

<sup>a</sup> Avec la base aug-cc-pVTZ. \* Fixée à la valeur MP2/aug-cc-pVTZ.

<sup>†</sup> Fixée à la valeur B98/aug-cc-pVTZ.

La difficulté à former des hydrates de nitroguaiacol n'est pas inattendue. L'étude de l'hygroscopicité des AOS formés à partir de l'oxydation des guaiacols et du syringol [175] ont montré que les AOS issues du guaiacol étaient hydrophobes et que les AOS du syringol étaient plus hydrophiles. À ce jour, il n'est pas injustifié de penser que la liaison intra-moléculaire des nitroguaiacols représente un site d'hydratation occupé, empêchant la formation d'hydrate. Quant à lui, le syringol possède un deuxième groupe méthoxy qui peut servir de site d'hydratation libre sur lequel une molécule d'eau peut venir s'attacher.

## 5.2.4 Conclusion et perspectives

Les résultats actuels de l'étude sur les nitrométhoxyphénols et leurs microsolvation ont été présentés dans cette partie. Les nitroguaiacols ont été identifiés sans ambiguïté, ainsi que l'hydrate du 4-nitroguaiacol. Cependant, malgré la difficulté à le former, son analyse doit être approfondie au maximum afin d'améliorer la simulation.

Des tentatives afin de trouver les hydrates du 5-nitroguaiacol sont en cours. Une fois trouvés, et que l'on sera certain de ne pas former un deuxième hydrate sur le 4-

nitroguaiacol, une comparaison pourra être faite entre nos résultats, notamment sur les énergies d'hydratation, mais aussi sur des calculs NBO. D'autres tentatives doivent être réalisées sur l'analyse du nitrosyngol, ainsi que sur ses hydrates. Finalement, une comparaison avec nos travaux et ceux des études précédentes sera faite pour essayer de faire le lien entre l'hygroscopicité et la microsolvatation. L'analyse millimétrique des 4- et 5-nitroguaiacol est prévue afin d'étendre nos analyses.

Ce projet entre dans le cadre d'une collaboration entre le LPCA (Dunkerque) et le PhLAM visant à mêler les analyses de microsolvatation faite au PhLAM avec les mesures effectuées au LPCA en chambre de simulation atmosphérique. Ce faisant, des analyses plus complètes peuvent découler de cette collaboration. Le but étant à terme de compléter les analyses déjà effectuées au PhLAM et de les réaliser en chambre de simulation pour comparaison et vice-versa. En effet, certains produits que l'on étudie ont été observés dans l'atmosphère ou en chambre de simulation.

## 5.3 Étude rovibrationnelle du furfural

J'ai eu l'opportunité de participer à l'étude du furfural par spectroscopie rovibrationnelle. Des mesures extrêmement précises et sensibles ont été réalisées en utilisant deux sources de laser à cascade quantique (QCL) centrées respectivement à 6 et 10  $\mu\text{m}$ , qui ont été couplées à l'instrument SPIRALES [176], par Sathapana CHAWANANON et Pierre ASSELIN (MONARIS, Sorbonne Universités). Des mesures à large bande dans l'infrarouge (IR) moyen ont été effectuées à l'aide du dispositif JET-AILES installé au synchrotron SOLEIL pour couvrir les zones manquantes (zones non couvertes par SPIRALES). Ma contribution au projet est sur cette dernière partie. L'utilisation de ces deux approches expérimentales complémentaires ont permis de réduire la densité élevée des transitions rovibrationnelles dans la plage de l'IR moyen, résultant des séquences de bandes chaudes. Ces approches ont permis d'obtenir des données essentielles pour caractériser les transitions rovibrationnelles du 2-furfural sur une large gamme spectrale.

### 5.3.1 Intérêt de l'étude

Le furfural (FF, Figure 5.7), également connu sous le nom de furaldéhyde ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ ), constitue un dérivé du furane et appartient à la catégorie des composés aromatiques

oxygénés à cinq membres. Il est connu pour être un polluant primaire et secondaire dans l'atmosphère, et son origine provient à la fois de sources biogéniques et anthropogéniques. Le furfural est principalement généré par combustion de la biomasse, laquelle constitue une importante source de substituants à l'état de traces dans l'atmosphère. Ces composés sont formés lors du processus de pyrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose présentes dans la biomasse [177].

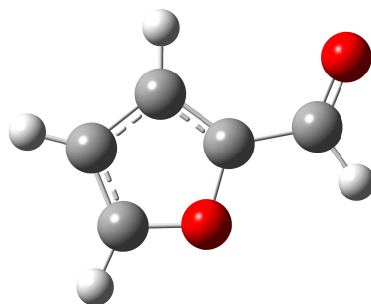


FIGURE 5.7 – Structure du furfural en MP2/aug-cc-pVTZ.

Des expériences en laboratoire ont révélé que lors de la combustion, des taux d'émission élevés de furfural sont observés [178]. De plus, il a été suggéré qu'il pourrait être un COV d'une grande importance pour les systèmes d'alerte incendie [179]. Les furfurals, qui sont aisément générés lors de processus de combustion, sont rapidement décomposés par les réactions atmosphériques. Leur oxydation dans l'atmosphère est principalement initiée par la photolyse ou par des réactions avec des radicaux hydroxyles (OH) [180] pendant la journée, ainsi qu'avec des radicaux nitrate (NO<sub>3</sub>) pendant la nuit [181]. Ces processus d'oxydation conduisent à la formation d'AOS, dont l'impact sur le climat, à travers leur contribution directe ou indirecte au forçage radiatif, reste encore mal compris. Il convient de noter que les furfurals sont largement utilisés dans l'industrie (en tant que solvant dans la pétrochimie, fabrication de résines...) [182], et la majeure partie des émissions de FF provient clairement de sources d'origine humaine. Pour toutes ces raisons, il est essentiel de surveiller directement les concentrations de furfural dans l'atmosphère ou dans des chambres de simulation atmosphérique afin d'identifier leurs diverses sources et de caractériser leur réactivité et leur capacité à générer des AOS.

Les études spectroscopiques antérieures consacrées au furfural en phase gazeuse se sont principalement focalisées sur l'isomère ortho (2-FF). Elles ont utilisé une analyse

vibrationnelle dans différentes régions spectrales, notamment l'infrarouge lointain avec un interféromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'infrarouge moyen avec un spectrophotomètre Raman [183], et la région des ultraviolets lointains (VUV) avec un spectromètre de photo-absorption basé sur un synchrotron [184]. Des analyses à haute résolution du furfural ont été menées dans le domaine des micro-ondes pour 2-FF [185] et 3-FF [186] à l'aide de la spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier (FTMW) couplé à un jet supersonique (comme les SIMO). Motiyenko *et al.* [185] ont étendu leur analyse jusqu'à la gamme millimétrique. Ils ont attribué et analysé le spectre de l'état fondamental pour les conformères *trans* et *cis*, en se concentrant principalement sur le *trans*-2-FF, qui est le conformère le plus stable.

L'objectif de l'étude est de déterminer les paramètres rovibrationnels des conformères *trans* et *cis* du 2-FF sur une plage très étendue de fréquences infrarouges (IR). Cette étude se concentre spécifiquement sur la région de l'IR moyen.

### 5.3.2 Matériels et méthodes

Cette étude a fait l'objet d'un article [187] déjà paru, disponible à la fin de ce chapitre. Pour cette partie, je ne détaillerai que le dispositif utilisé au synchrotron SOLEIL, placé sur la ligne AILES A. Pour ce qui est des calculs théoriques, je vous invite à lire cet article. Concernant le dispositif SPIRALES, les détails sont dans l'article de Asselin *et al.* [176].

Jet-AILES [188] est un dispositif de jet supersonique (Figure 5.8) installé sur la ligne de lumière infrarouge AILES du synchrotron SOLEIL, profitant des avantages de la technique FTIR grâce à un interféromètre Bruker (IFS125HR). Cette technique offre une large bande spectrale, ici limitée à 200 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  par la source Global placée dans l'interféromètre. Pour la gamme de l'infrarouge lointain que l'on situe en dessous de 600  $\text{cm}^{-1}$ , le rayonnement synchrotron émis sur la ligne AILES permet d'obtenir des spectres avec un SNR jusqu'à 16 fois supérieur par rapport aux sources internes du spectromètre, pour des acquisitions à la résolution maximale. Les molécules sont introduites dans un jet supersonique continu grâce à une fente (on parle ici de *slit jet*). Les conditions d'expansion sont contrôlées par des fentes de différentes longueurs (3, 6 ou 9 cm) et largeurs (de 10 à 120  $\mu\text{m}$ ). Ces conditions (pression résiduelle, pression de sortie, température du jet) permettent d'observer différentes tailles de complexes allant

des complexes à liaison hydrogène aux gros agrégats.

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 (dans l'approximation où le jet est non divergent et parfaitement perpendiculaire). Les deux miroirs M1 (plan) et M2 (toroïdal) servent à focaliser le faisceau au centre de l'expansion. Le faisceau récupéré dans le compartiment détecteur est focalisé par les deux miroirs M3 (toroïdal) et M4 (plan) et dirigé soit vers un détecteur photovoltaïque (pour le moyen infrarouge) soit vers un bolomètre (pour le lointain infrarouge). 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 5.8). L'enceinte d'expansion est maintenue sous vide par un groupe de pompage de débit d'aspiration d'environ  $1800 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Ainsi, la détente des échantillons est possible jusqu'à  $30 \text{ L min}^{-1}$ .

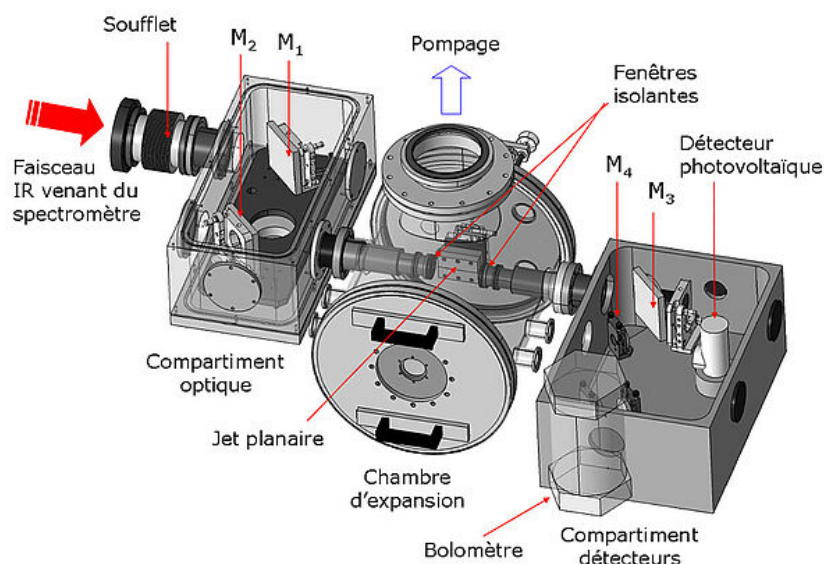


FIGURE 5.8 – Schéma descriptif du dispositif JET AILES installé sur la ligne AILES A du synchrotron SOLEIL. Crédit : J. Courbe.

Concernant l'injection, il est possible de contrôler et de mélanger des vapeurs provenant d'échantillons en phase gazeuse, liquide ou solide, au gaz porteur. La quantité de vapeur injectée à travers le jet est contrôlée à l'aide d'un mélangeur à évaporation (Bronkhorst CEM W303A-22-K) alimenté par un flux de gaz porteur (Ar, He, Ne) de 2

à  $100 \text{ L min}^{-1}$  contrôlé par un débitmètre gazeux (Bronkhorst modèle F-202AV) et un flux massique de la molécule d'étude de  $10$  à  $1000 \text{ g h}^{-1}$  produit par débitmètre liquide (Bronkhorst mini CORI-FLOW, modèle M13). La pression de stagnation et la pression résiduelle sont mesurées à l'aide de manomètres à capacitance MKS Bakeable Baratron 5000 Torr modèle 615A et MKS Baratron 100 Torr modèle 626A, respectivement.

### 5.3.3 Conclusion et perspectives

Le contexte ainsi que les méthodes expérimentales de l'étude rovibrationnelle du furfural ont été présentés. Cette étude combine l'association de deux techniques de spectroscopie haute résolution dans l'infrarouge moyen refroidies par jet, l'une basée sur une source synchrotron (dispositif JET-AILES) et l'autre basée sur des sources QCL (dispositif SPIRALES), ainsi que le support de calculs de champs de force anharmoniques de chimie quantique. Cette association a permis de mesurer, de résoudre et d'attribuer sept bandes rovibrationnelles pour le conformère *trans* et deux bandes supplémentaires pour le conformère *cis* du 2-furfural. L'étude dans l'infrarouge moyen a permis d'établir des modèles effectifs globaux comprenant 11376 transitions pour le conformère *trans* et 3355 pour le conformère *cis*. Les paramètres moléculaires issus de ces modèles permettent de reproduire les spectres de cette région spectrale avec la précision expérimentale ( $0,001 \text{ cm}^{-1}$ ) et sont capables de reproduire les sections efficaces, par extrapolation, servant aux mesures atmosphériques, ce que nos essais attestent en comparant avec les données de HITRAN [189].

En perspective de cette étude, le spectre enregistré dans l'infrarouge lointain reste à analyser et fera l'objet d'un second article.

## 5.4 Étude du chloromalonaldéhyde

Cette étude fait partie d'un projet visant à étudier les dérivés halogénés du malonaldéhyde : le chloromalonaldéhyde et le bromomalonaldéhyde. Ce projet, initié par Claudine Crepin-Gilbert (ISMO, Paris-Saclay), vise à étudier ces espèces en phase gazeuse dans l'infrarouge moyen-lointain (inférieur à  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ) sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL et dans le domaine micro-onde. Des mesures dans le domaine millimétrique ont donc été réalisées, mais d'autres dans le domaine centimétrique ont dû être faites pour

aider à l'attribution du spectre millimétrique. Ma contribution à ce projet a été sur cette dernière partie.

### 5.4.1 Intérêt de l'étude

Le 2-chloromalonaldéhyde ( $C_3H_3O_2Cl$ ), ou 2-CIMA (Figure 5.9) est un dérivé chloré du malonalaldéhyde ( $C_3H_4O_2$ , MA). Le 2-CIMA est considéré comme un système modèle pour la liaison hydrogène assistée par résonance (introduit par Gilli *et al.*[190]). Dans une molécule présentant une liaison hydrogène intramoléculaire, l'atome d'hydrogène est partagé, au moins partiellement, entre le donneur et l'accepteur et un transfert de proton peut être observé. Dans ce type de système, la liaison intramoléculaire est renforcée par un système d'électrons  $\pi$  conjugués pour former des cycles à 6,8 voire 10 atomes. Dans sa forme chélatée, qui est la plus stable (représentée dans la Figure 5.9), le 2-CIMA représente une molécule prototype avec une liaison hydrogène intramoléculaire renforcée par un système d'électrons  $\pi$  conjugués. Pour le MA, le transfert de proton occurring dans ce système a été largement étudié par la communauté en phase gazeuse, ce qui n'est pas cas pour le 2-CIMA.

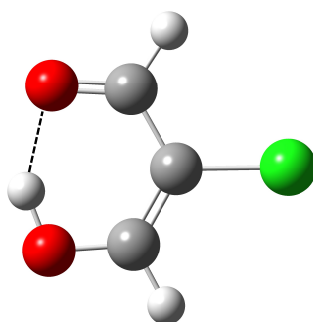


FIGURE 5.9 – Structure du chloromalonaldéhyde (ccc) en B3LYP(GD3BJ)/6-311++G(d,p). Les pointillés noirs représentent la liaison hydrogène.

Des études en matrice cryogénique de para-hydrogène montrent des structures dépendantes de la température dans les spectres d'absorption, pouvant être expliquées par des transitions issues de niveaux vibrationnels éclatés sous l'effet tunnel du transfert d'hydrogène [191]. Les composantes du doublet associées aux niveaux d'énergie supérieurs et inférieurs changent de manière réversible avec l'augmentation ou la diminution



de la température de la matrice. L'éclatement de l'état fondamental est mesuré à  $7,9 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ , proche de la valeur de  $12 \text{ cm}^{-1}$  prévue pour la molécule isolée. Des recherches récentes sur le dérivé bromé (2-BrMa) en matrice de para-hydrogène renforcent le besoin de données sur la phase gazeuse de ces dérivés halogénés.

Les résultats de la matrice suggèrent des comportements déroutants relatifs à l'effet tunnel concernant des modes vibrationnels spécifiques dans la comparaison entre le MA et le 2-CIMA. L'analyse de l'effet tunnel en phase gazeuse de cette dernière molécule apportera des réponses importantes sur l'effet de l'excitation vibrationnelle sur l'effet tunnel, en plus de fournir des informations quantitatives sur les effets de matrice. Des mesures ont été réalisées au synchrotron SOLEIL. D'autres mesures ont également été faites du spectre rotationnel pur à l'ISMO, pour faciliter l'analyse du spectre rovibrationnel enregistré au synchrotron SOLEIL. Cependant, l'analyse millimétrique s'avère plus complexe que prévu. Des mesures dans le domaine micro-onde ont alors été réalisées.

### 5.4.2 Résultats préliminaires

L'analyse s'est focalisée sur le conformère le plus stable (ccc) présenté dans la Figure 5.10. La notation (ccc) correspondant à la position *cis* du groupe aldéhyde, puis la position *cis* du groupe carboxylique et enfin la position *cis* du groupe hydroxyle de l'acide.

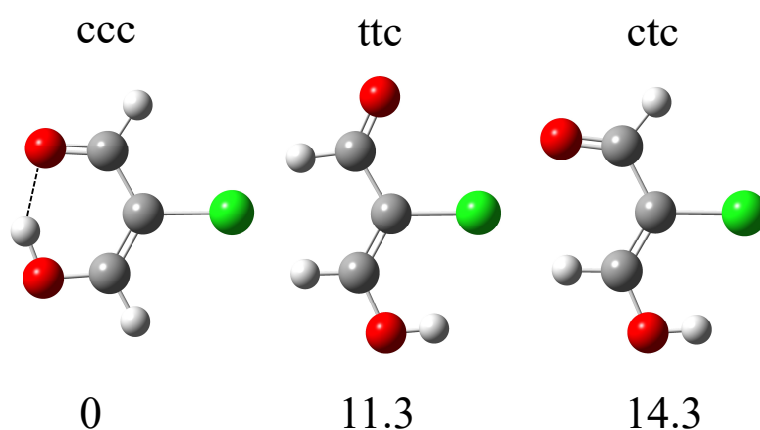


FIGURE 5.10 – Paysage conformationnel du 2-chloromalonaldéhyde. Les structures et les énergies sont calculées au niveau théorique  $\omega$ B97XD/cc-pVQZ. Les valeurs sont exprimées en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

À ce jour, l'analyse a permis d'identifier les isotopologues chlorés, le 2-CIMA-<sup>35</sup>Cl et le 2-CIMA-<sup>37</sup>Cl ainsi qu'un des isotopologues carbonés 2-CIMA-<sup>13</sup>C<sup>35</sup>Cl. Le Tableau 5.7 présente les résultats actuels de l'analyse des isotopologues chlorés. Concernant les isotopologues carbonés, l'analyse ne sera pas présentée, car incomplète pour le moment.

TABLEAU 5.7 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge des isotopologues chlorés du 2-chloromalonaldéhyde, comparées aux calculs de chimie quantique.

	2-CIMA - <sup>35</sup> Cl Expérience	2-CIMA - <sup>37</sup> Cl Expérience	$\omega$ B97XD <sup>a</sup>
A / MHz	5102,7180(22)	5102,7110(46)	5129,393
B / MHz	2095,995 11(17)	2034,168 70(37)	2102,1267
C / MHz	1484,855 65(14)	1453,547 34(26)	1491,0606
$\Delta_J$ / kHz	0,1570(20)	0,1420(38)	0,125 567 4
$\Delta_{JK}$ / kHz	7,471(11)	7,210(29)	0,668 790 97
$\Delta_K$ / kHz	[ 3,782 161 1 ]*	[ 3,782 161 1 ]*	3,782 161 1
$\delta_J$ / kHz	0,0443(12)	0,0395(22)	0,035 307 494
$\delta_K$ / kHz	4,810(40)	4,500(98)	0,521 970 19
$\frac{3}{2}\chi_{aa}$	-112,3680(25)	-88,5550(57)	-108,0234
$\frac{1}{4}(\chi_{bb} - \chi_{cc})$	-0,4024(15)	-0,3194(24)	-0,4460
$\mu_a$ / D	Observée	Observée	0,8
$\mu_b$ / D	-	-	0,6
$\mu_c$ / D	-	-	0,0
N	94	70	-
RMS / kHz	1,1	1,7	-

N est le nombre de transitions prises en compte dans l'ajustement.

<sup>a</sup> Avec la base cc-pVQZ. Les constantes de distorsion centrifuge ont été calculées en approximation anharmonique. \* Fixée à la valeur théorique.

Malgré les simulations à la précision instrumentale, les prédictions n'ont pour le moment pas aidé à l'attribution dans le spectre millimétrique. Un début d'analyse a pu être fait, mais ce qui ressemble à des perturbations ont empêché de continuer l'analyse. De plus, comme spécifié auparavant, un effet tunnel est censé être observable, compliquant l'analyse. Ce dédoublement, attendu autour de  $7,9 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ , n'a, pour le moment, pas été observé dans le domaine centimétrique, ce qui n'a pas aidé pour déterminer s'il était visible ou non dans le domaine millimétrique.

### 5.4.3 Conclusion et perspectives

Dans le cadre de cette recherche, l'étude du conformère (ccc) du 2-CIMA a partiellement été réalisée, en identifiant les isotopologues chlorés, tels que le 2-CIMA-<sup>35</sup>Cl et le

2-CIMA- $^{37}\text{Cl}$ , ce qui constitue une base solide pour approfondir les investigations.

Cependant, leurs analyses doivent être approfondies ainsi que l'analyse des isotopologues carbonés. En effet, des perturbations semblent être présentes dans le spectre millimétrique, rendant l'analyse plus complexe. De plus, bien que l'effet tunnel soit attendu dans ce système, il n'a pas encore été observé dans le domaine centimétrique, ce qui soulève des questions quant à sa visibilité dans le domaine millimétrique, pouvant être présent dans l'ensemble des transitions observables. Une fois l'analyse suffisamment avancée dans le domaine centimétrique, celle du millimétrique pourra être complétée ainsi que l'analyse des spectres enregistrés au synchrotron SOLEIL.

## 5.5 Étude du phthalide

Cette étude a fait partie du stage de Theresa Farah qui a également travaillé sur l'injecteur à décharge (voir Chapitre 4). Cette étude avait pour objectif d'étudier le phthalide, un CAP.

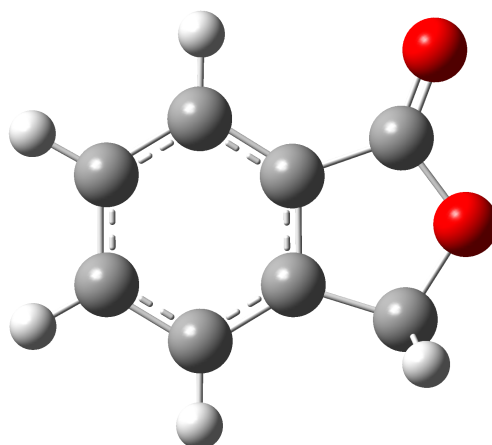


FIGURE 5.11 – Structure du phthalide en MP2/aug-cc-pVTZ.

### 5.5.1 Intérêt de l'étude

Cette étude est dans la continuité du projet sur les naphthalaldéhydes, à savoir l'étude de la microsolvatation de HAP d'intérêt atmosphérique. Le phthalide ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ ) (Figure 5.11) est un HAP hétérocyclique produit par l'oxydation du naphthalène par le radical

OH [192, 193]. Naturellement, il est possible de le retrouver dans l'atmosphère puisque le précurseur est connu pour être émis dans l'atmosphère par l'activité humaine notamment, via les émissions de combustion incomplète par exemple. Les objectifs de ce projet sont, à l'image de ce qui a été entrepris avec le naphthaldéhyde, d'étudier la microsolvatation de ce composé. Cependant, le phthalide n'a jamais été étudié en spectroscopie rotationnelle, ce qui a été réalisé ici.

### 5.5.2 Matériels et méthodes

Contrairement aux études précédentes, le spectromètre à dérive de fréquences a été utilisé. L'échantillon, à l'état solide (cristaux translucides), fourni chez TCI, a été placé dans l'injecteur, chauffé à 120 °C. L'argon a été utilisé comme gaz porteur avec une pression de 3 bars. De la même manière que les autres études, par comparaison avec le spectre obtenu grâce aux calculs de chimie quantique, l'attribution des transitions est réalisée jusqu'à atteindre la précision instrumentale.

TABLEAU 5.8 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge du phthalide, comparées aux calculs de chimie quantique.

	Expérience	B98 <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>
A / MHz	2746,0337(11)	2759,2	2750,3
B / MHz	1262,226 01(63)	1262,3	1265,4
C / MHz	869,741 28(57)	870,8	871,4
$\Delta_J$ / kHz	0,0217(45)	0,0245	0,0246
$\Delta_{JK}$ / kHz	[ 0,053 932 886 ]*	0,051 993 086	0,053 932 886
$\Delta_K$ / kHz	0,112(29)	0,090	0,089
$\delta_J$ / kHz	0,012 80(86)	0,007 72	0,007 78
$\delta_K$ / kHz	0,022(11)	0,069	0,070
$\mu_a$ / D	Observée	4,5	4,4
$\mu_b$ / D	Observée	2,7	2,5
$\mu_c$ / D	-	0,0	0,0
N	133	-	-
RMS / kHz	22,0	-	-

N est le nombre de transitions prises en compte dans l'ajustement.

<sup>a</sup> Avec la base aug-cc-pVTZ. \* Fixée à la valeur MP2/aug-cc-pVTZ.

### 5.5.3 Résultats et discussion

Le phthalide a clairement été identifié sur le spectre obtenu grâce au spectromètre à dérive de fréquences. L'analyse a été réalisée sur la gamme spectrale 8-18 GHz, comprenant 133 transitions, avec aussi bien des types  $a$  ( $\simeq 4D$ ) et  $b$  ( $\simeq 2D$ ). Le Tableau 5.8 présente les résultats actuels de l'étude.

### 5.5.4 Conclusion et perspectives

Le phthalide a été identifié par spectroscopie de rotation pure, avec des constantes bien définies. Cependant, l'analyse peut être poussée en ajustant les conditions expérimentales au maximum. Il est possible que la température de travail ne soit pas la plus optimale. En effet, la température a été réglée de sorte à observer le maximum de signaux sur le spectre issu du SDF, ce qui n'est pas évident à réaliser en temps réel : 1) on ne peut pas se centrer sur une seule transition comme il pourrait être fait sur l'un des deux SIMO, ce qui est plus simple. 2) avant d'analyser le spectre issu du SDF, rien n'était certain quant à l'observation du phthalide dans les conditions expérimentales imposées. De ce fait, il est possible d'obtenir plus de transitions en ajustant la température (sur l'un des SIMO en amont par exemple), connaissant le spectre : les signaux étant bien connus, en se fixant sur une transition et en faisant varier la température, on pourrait alors déterminer de meilleures conditions expérimentales.

L'analyse des hydrates n'a cependant pas pu être réalisée et pourra être faite à l'avenir. Une étude millimétrique est envisageable afin d'améliorer notre modèle. Les isotopologues sont également à étudier afin de déterminer la structure par substitution isotopique.

## 5.6 Conclusion et perspectives











Ce chapitre a présenté l'ensemble des projets auxquels j'ai pu participer durant ma thèse. Certains d'entre eux sont issus de collaborations inter-laboratoires et d'autres de stagiaires que j'ai eu l'opportunité d'encadrer.

Ces études s'intéressent principalement à des composés d'intérêt atmosphérique. Ces études jouent un rôle essentiel en fournissant des données précieuses sur les spectres de

ces espèces en phase gazeuse. Le cas du phthalide s'inscrit dans la continuité de l'étude des naphthaldéhydes et des HAP en règle générale vis-à-vis de leurs microsolvatations. En particulier, un lien est fait, du moins doit être fait au travers de l'étude des nitrométhoxyphénols et de leurs microsolvatations avec des études réalisées en chambre de simulation atmosphérique. Ces résultats ont des implications importantes pour la compréhension de la chimie atmosphérique et de la formation d'AOS. L'étude du furfural a permis de fournir des données essentielles sur ses transitions rovibrationnelles dans l'infrarouge moyen. Ces données sont cruciales pour caractériser les réactions chimiques impliquant le furfural dans l'atmosphère et son rôle en tant que polluant atmosphérique.

## Article

# Rovibrational Spectroscopy of Trans and Cis Conformers of 2-Furfural from High-Resolution Fourier Transform and QCL Infrared Measurements

Sathapana Chawananon <sup>1</sup>, Pierre Asselin <sup>1,\*</sup>, Jordan A. Claus <sup>2</sup>, Manuel Goubet <sup>2</sup>, Anthony Roucou <sup>3</sup>, Robert Georges <sup>4</sup>, Joanna Sobczuk <sup>5</sup>, Colwyn Bracquart <sup>2,3</sup>, Olivier Pirali <sup>6</sup> and Arnaud Cuisset <sup>3</sup>

- <sup>1</sup> Sorbonne Université, MONARIS, CNRS, UMR8233, 4 Pl Jussieu, F-75005 Paris, France; sathapana.chawananon@sorbonne-universite.fr
- <sup>2</sup> Université de Lille, CNRS, UMR8523—PhLAM—Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France; jordan.claus@univ-lille.fr (J.A.C.); manuel.goubet@univ-lille.fr (M.G.); colwyn.bracquart@univ-littoral.fr (C.B.)
- <sup>3</sup> Université du Littoral Côte d'Opale, UR4493, LPCA, Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, F-59140 Dunkerque, France; anthony.roucou@univ-littoral.fr (A.R.); arnaud.cuisset@univ-littoral.fr (A.C.)
- <sup>4</sup> Université de Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes)—UMR 6251, F-35000 Rennes, France; robert.georges@univ-rennes1.fr
- <sup>5</sup> Smoluchowski Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland; joanna.b.dudek@doctoral.uj.edu.pl
- <sup>6</sup> Université de Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, F-91405 Orsay, France; olivier.pirali@universite-paris-saclay.fr
- \* Correspondence: pierre.asselin@upmc.fr

**Abstract:** The ortho-isomer 2-furfural (2-FF), which is a primary atmospheric pollutant produced from biomass combustion, is also involved in oxidation processes leading to the formation of secondary organic aerosols. Its contribution to radiative forcing remains poorly understood. Thus, monitoring 2-FF directly in the atmosphere or in atmospheric simulation chambers to characterize its reactivity is merited. The present study reports an extensive jet-cooled rovibrational study of *trans* and *cis* conformers of 2-FF in the mid-IR region using two complementary setups: a continuous supersonic jet coupled to a high-resolution Fourier transform spectrometer on the IR beamline of the SOLEIL synchrotron (JET-AILES), and a pulsed jet coupled to a mid-IR tunable quantum cascade laser spectrometer (SPIRALES). Firstly, jet-cooled spectra recorded at rotational temperatures ranging between 20 and 50 K were exploited to derive reliable excited-state molecular parameters of *trans*- and *cis*-2-FF vibrational bands in the fingerprint region. The parameters were obtained from global fits of 11,376 and 3355 lines distributed over eight and three vibrational states (including the ground state), respectively, with a root mean square of 12 MHz. In a second step, the middle resolution spectrum of 2-FF recorded at 298.15 K and available in the HITRAN database was reconstructed by extrapolating the data derived from our low-temperature high-resolution analyses to determine the cross sections of each vibrational band of both 2-FF conformers in the 700–1800 cm<sup>-1</sup> region. Finally, we clearly demonstrated that the contribution of hot bands observed in the room temperature 2-FF spectrum, estimated between 40 and 63% of the fundamental band, must be imperatively introduced in our simulation to correctly reproduce the HITRAN vibrational cross sections of 2-FF with a deviation smaller than 10%.

**Keywords:** furfural; rovibrational spectroscopy; vibrational cross section; jet-cooling; QCL source; synchrotron-based FTIR spectroscopy



**Citation:** Chawananon, S.; Asselin, P.; Claus, J.A.; Goubet, M.; Roucou, A.; Georges, R.; Sobczuk, J.; Bracquart, C.; Pirali, O.; Cuisset, A. Rovibrational Spectroscopy of Trans and Cis Conformers of 2-Furfural from High-Resolution Fourier Transform and QCL Infrared Measurements. *Molecules* **2023**, *28*, 4165. <https://doi.org/10.3390/molecules28104165>

Academic Editor: Maofa Ge

Received: 12 April 2023

Revised: 11 May 2023

Accepted: 14 May 2023

Published: 18 May 2023



**Copyright:** © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Furfural (FF), also called furaldehyde (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), is a furan derivative belonging to the family of oxygenated five-membered aromatic molecules. Identified as a primary

and secondary pollutant in the atmosphere, it is emitted both by biogenic and industrial sources. FF is a reaction product of biomass combustion, which is an important source of trace substituents in the atmosphere. FF is a product of the pyrolysis of cellulose and the hemicellulose contained in the biomass [1]. Laboratory studies demonstrate that during combustion, high emission rates of FF are observed [2] and FF could be considered a marker volatile organic compound (VOC) for fire warning systems [3]. FF, which is readily produced from combustion, disappears rapidly as a result of atmospheric processes. The atmospheric oxidation of FF is likely to be initiated by photolysis or reactions with OH [4] and NO<sub>3</sub> radicals [5], which are the two main oxidation processes during the day and night, respectively. These oxidation processes lead to the formation of secondary organic aerosols (SOA) that affect the climate via a direct or indirect contribution to radiative forcing, which remain poorly understood. FF is widely used in industry [6]; thus, most FF is emitted into the atmosphere by anthropogenic sources and its atmospheric oxidation leads to the formation of SOA and ozone cycle perturbation. For all these reasons, there is a strong interest in monitoring FF directly in the atmosphere or in atmospheric simulation chambers to identify its different sources and to characterize its reactivity and its ability to produce SOA.

Previous gas-phase spectroscopic investigations of FF mainly dealt with the ortho-isomer (2-FF) with vibrational analysis in the far-IR region using an infrared Fourier-transform interferometer (FTIR), in the mid-IR region using a Raman spectrophotometer [7], and in the VUV region using a synchrotron-based photoabsorption spectrometer [8]. Mid-IR vibrational cross sections are available in the HITRAN/PNNL atmospheric databases according to the medium resolution FTIR measurements (0.112 cm<sup>-1</sup>) of Johnson et al., who created a specific database for the quantitative IR spectroscopy of gases emitted by biomass burning [9]. In these studies, only the strong Q-branches and the P and R patterns were observed and no rovibrational analysis could be undertaken due to the limited spectral resolution. High-resolution analyses of FF have been performed in the microwave (MW) domain for 2-FF [10] and 3-FF [11] by means of jet-cooled Fourier transform microwave (FTMW) spectroscopy. Motiyenko et al. [10] extended their analysis in the millimeter-wave region at room temperature with the assignment and the analysis of the ground state (GS) spectrum for both *trans* and *cis* conformers and of the lowest energy torsional state for the most stable *trans*-2-FF only.

The present study aimed to determine the rovibrational parameters of both *trans* and *cis* conformers of 2-FF on a very broad IR domain. The present study is focused on the mid-IR region. Rovibrational line lists and high-resolution cross sections could be obtained for the most intense rotationally resolved vibrational bands. For the lowest energy rovibrational bands, the measurements performed at room temperature by means of synchrotron-based FT-Far-IR spectroscopy at the AILES beamline of the SOLEIL synchrotron facility using its high-resolution interferometer will be presented in an incoming paper. In order to reduce the rovibrational line density in the mid-IR due to hot band sequences, jet-cooled measurements were performed with two complementary experimental approaches [12]: broadband mid-IR measurements with the JET-AILES setup, and very accurate and sensitive measurements using two quantum cascade laser (QCL) sources centered at 6 and 10 μm coupled to the SPIRALES instrument.

## 2. Results

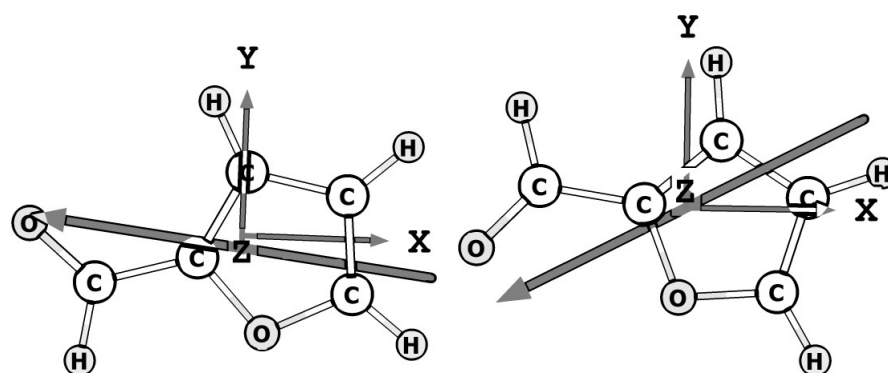
### 2.1. Vibrational Analysis

2-FF is an asymmetric top rotor close to the prolate limit (Ray's parameter  $\kappa = -0.87$ ) belonging to the C<sub>s</sub> point group of symmetry with 27 vibrational modes, of which 19 are in-plane of A' symmetry and 8 are out-of-plane of A'' symmetry. Modes are numbered according to Herzberg's recommendation [13].

Previous spectroscopic far-IR, mid-IR, and Raman studies were performed at low resolution [7,14]. Durig et al. exploited far-IR and Raman data to estimate the relative stability between the *cis* and *trans* conformations of 2-FF in the gas phase (energy difference

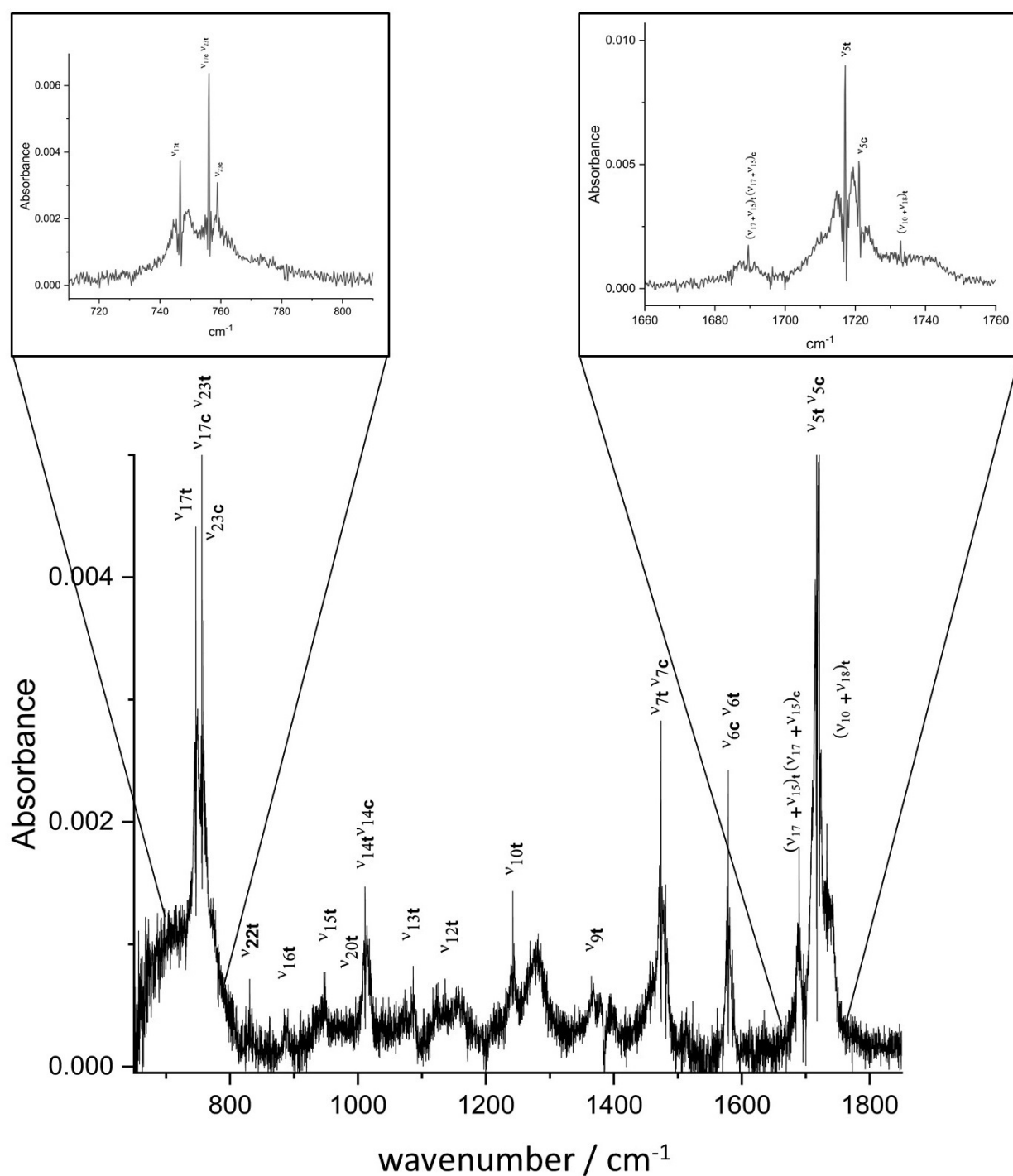


estimated to  $3.42(29) \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and the conformational barrier height ( $38.94(24) \text{ kJ mol}^{-1}$ ) from the modeling of an asymmetric torsional potential function [7]. On the grounds of branch separation of band contours and normal coordinate calculations, Adamek et al. assigned about 10 fundamental modes in the gas phase mid-IR spectrum of 2-FF and its deuterated analogue [14]. Taking advantage of its strong permanent dipole moment, with projections along the  $a$  axis of 3.20 D (3.41 D) and along the  $b$  axis of 0.40 D (1.93 D) for the *trans* (and *cis*) conformer (see Figure 1), Motiyenko et al. performed extensive microwave spectroscopic studies of 2-FF in both the centimeter- and millimeter-wave ranges [10,15]. The GS of both conformers and the first excited state (ES) of some low-frequency fundamental vibrational modes, namely, the ring-CHO torsion ( $\nu_{27}$ ), the in-plane bending ( $\nu_{19}$ ), and the out-of-plane bending ( $\nu_{26}$ ) modes, were analyzed, providing molecular parameters of low-lying vibrational states up to  $400 \text{ cm}^{-1}$  within experimental accuracy. As expected for a high conformational barrier, no splitting due to the internal rotation of the CHO top was observed in either the ground or first torsional states ( $\nu_{27}$ ).



**Figure 1.** Calculated equilibrium geometry (hybrid/CBS) of the *trans*- and *cis*-2-FF conformers. The  $X, Y, Z$  axes correspond to the  $a, b, c$  principal axes, respectively. The large arrow indicates the orientation of the permanent dipole moment.

In the present work, most of the vibrational bands observed in the low-resolution ( $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) FTIR spectrum recorded between  $650$  and  $1850 \text{ cm}^{-1}$  (see Figure 2) were clearly assigned on grounds of comparison with anharmonic frequency calculations performed both on the *trans* and *cis* conformers. The assignment was rather straightforward thanks to the good quality of the anharmonic prediction. For the *trans* conformer, most mid-IR fundamental bands were assigned and the strongest combination bands were also observed. For the *cis* conformer, which is higher in energy, the vibrational assignment was unambiguous for the most intense bands only, namely,  $\nu_{14}$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_{17} + \nu_{15}$ , and  $\nu_5$ . The complex assignment of close  $\nu_{17}$  and  $\nu_{23}$  bands of *cis*-2-FF in the  $750 \text{ cm}^{-1}$  region will be discussed in the following subsection. At high resolution, bands with calculated harmonic intensities larger than  $50 \text{ km mol}^{-1}$  were targeted to derive the excited-state molecular parameters from the rovibrational analysis of the jet-cooled spectrum at a  $0.001 \text{ cm}^{-1}$  resolution. Two band pass filters in the  $650$ – $950 \text{ cm}^{-1}$  and  $1200$ – $1850 \text{ cm}^{-1}$  ranges were used to cover the spectral range investigated. The full list of FTIR vibrational bands observed for both conformers is reported in Table 1 and compared to their calculated values at the anharmonic level. The targeted modes for the rovibrational analysis are associated with ring deformations in the  $ab$  plane ( $\nu_7$  and  $\nu_6$ ) and out-of-plane ( $\nu_{23}$ ), an in-plane ring C-H bending ( $\nu_{14}$ ) and a C=O stretching ( $\nu_5$ ) and a C-C-H scissoring ( $\nu_{17}$ ), involving the aldehyde group. In addition, the rovibrational analysis of the most intense ( $\nu_{17} + \nu_{15}$ ) combination band could be performed.



**Figure 2.** Jet-AILES FT-mid-IR spectrum of 2-FF measured at 0.5 cm<sup>-1</sup> resolution displayed in the 730–1820 cm<sup>-1</sup> region. Two insets are zoomed-in regions on the most intense bands. Vibrational assignments reported on the figure are based on comparison with hybrid/CBS anharmonic calculations. “t” and “c” in subscript indicate the “trans” and the “cis” conformers, respectively.

**Table 1.** 2-FF vibrational mid-IR assignments based on experimental measurements and anharmonic calculations at the hybrid/CBS level. All vibrational frequencies are given in  $\text{cm}^{-1}$  unit.

$\nu_{exp}$	Mode	Symmetry	Conformer	$\nu_{harm}$	$\nu_{anharm}$	Description
1732.9	$\nu_{18} + \nu_{10}$	A'	trans	1779.6	1755.4	
1721.1	$\nu_5$	A'	cis	1732.5	1705.3	C=O stretching
1717.1	$\nu_5$	A'	trans	1726.4	1704.8	C=O stretching
1689.5	$\nu_{17} + \nu_{15}$	A'	trans	1719.4	1700.5	
1687.2	$\nu_{17} + \nu_{15}$	A'	cis	1722.2	1692.1	
1578.8	$\nu_6$	A'	trans	1595.0	1566.1 *	ring C=C asym stretching
1577.1	$\nu_6$	A'	cis	1584.4	1554.2 *	ring C=C asym stretching
1481.1	$\nu_7$	A'	cis	1506.8	1479.2 *	ring C=C sym stretching
1473.6	$\nu_7$	A'	trans	1500.1	1475.8 *	ring C=C sym stretching
1365.0	$\nu_9$	A'	trans	1402.1	1368.8	C-H ip bending
1242.1	$\nu_{10}$	A'	trans	1281.7	1259.0	ring C-H ip bending
1136.0	$\nu_{12}$	A'	trans	1193.6	1173.3	ring C-H ip bending
1086.4	$\nu_{13}$	A'	trans	1116.2	1101.8	ring C-H ip bending
1017.7	$\nu_{14}$	A'	cis	1044.3	1022.7 *	ring C-H ip bending
1011.0	$\nu_{14}$	A'	trans	1038.6	1016.9 *	ring C-H ip bending
948.6	$\nu_{15}$	A'	trans	963.7	952.4	ring ip bending
886.9	$\nu_{16}$	A'	trans	896.1	888.2	ring ip bending
755.6	$\nu_{17}$	A'	cis	769.7	759.2	C-C-H scissoring
746.6	$\nu_{17}$	A'	trans	755.7	750.6	C-C-H scissoring
996.4	$\nu_{20}$	A''	trans	1010.5	996.7 *	C-H oop bending
830.6	$\nu_{22}$	A''	trans	840.9	814.6 *	ring C-H oop bending
758.9	$\nu_{23}$	A''	cis	775.5	757.9 *	ring C-H oop bending
756.1	$\nu_{23}$	A''	trans	769.2	755.2 *	ring C-H oop bending

\* no CBS convergence of anharmonic frequencies: hybrid values calculated using B98/aVQZ anharmonicity.

## 2.2. Supersonic Jet Measurements

The complementarity between the highly sensitive but narrow bandwidth SPIRALES instrument and the very large bandwidth but less sensitive Jet-AILES setup is highlighted in the present high-resolution study: the Q branches identified in the Jet-AILES spectra over the fingerprint mid-IR region enabled us to evaluate which 2-FF rovibrational signatures can be reached with the SPIRALES setup covering the 9.7–10.2  $\mu\text{m}$  and 5.8–6.3  $\mu\text{m}$  ranges. Therefore, this section, which is dedicated to the rovibrational analysis, will be divided in three parts: first, the four bands that were intense enough for Jet-AILES but were outside of SPIRALES ranges, i.e.,  $\nu_{17}$  and  $\nu_{23}$  around  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_7$  and  $\nu_6$  in the  $1450\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$  range; second, two weak bands falling in SPIRALES ranges, i.e.,  $\nu_{14}$  and  $\nu_{17} + \nu_{15}$ ; last, the  $\nu_5$  band fully recorded up to  $1726\text{ cm}^{-1}$  with Jet-AILES and partially with SPIRALES. In addition, the large difference in rovibrational cooling between Jet-AILES continuous and SPIRALES pulsed expansions leads to a lower rotational temperature with SPIRALES than with Jet-AILES, and consequently, gives access to different energy levels according to their respective rotational population distributions, in a complementary way.

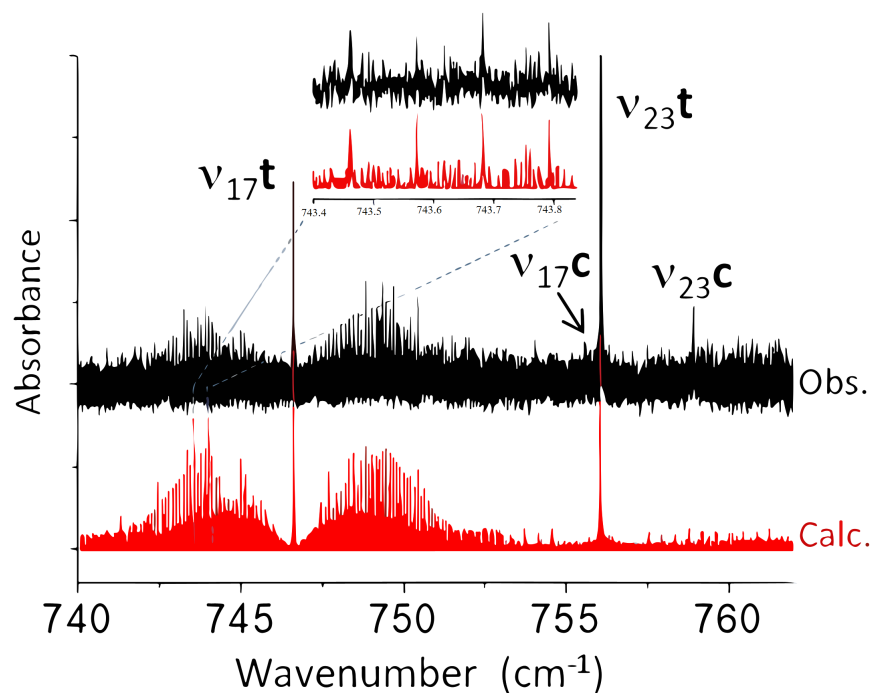
All rovibrational analyses were initiated using the ES rotational constants from anharmonic calculations corrected from GS deviation.

### 2.2.1. Jet-AILES Measurements: $\nu_{17}$ , $\nu_{23}$ , $\nu_7$ , and $\nu_6$ Rovibrational Bands

At rotational temperatures ( $T_{rot}$ ) attained with Jet-AILES, typically around 50 K, the Doppler width of 2-FF in the  $700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  region ranges between 12 and 25 MHz ( $0.0004$  and  $0.0008\text{ cm}^{-1}$ ). In the  $750\text{ cm}^{-1}$  region, Jet-AILES spectra recorded at  $0.001$  and  $0.002\text{ cm}^{-1}$  resolution clearly indicate that line widths are only limited by the apparatus function; however, above  $1450\text{ cm}^{-1}$ , similar line widths were obtained at both resolutions. Consequently,  $\nu_{17}$  and  $\nu_{23}$  spectra were recorded at maximal resolution, while  $\nu_7$ ,  $\nu_6$ , and  $\nu_5$  were recorded at a  $0.002\text{ cm}^{-1}$  resolution to maximize the signal-to-noise ratio (SNR).

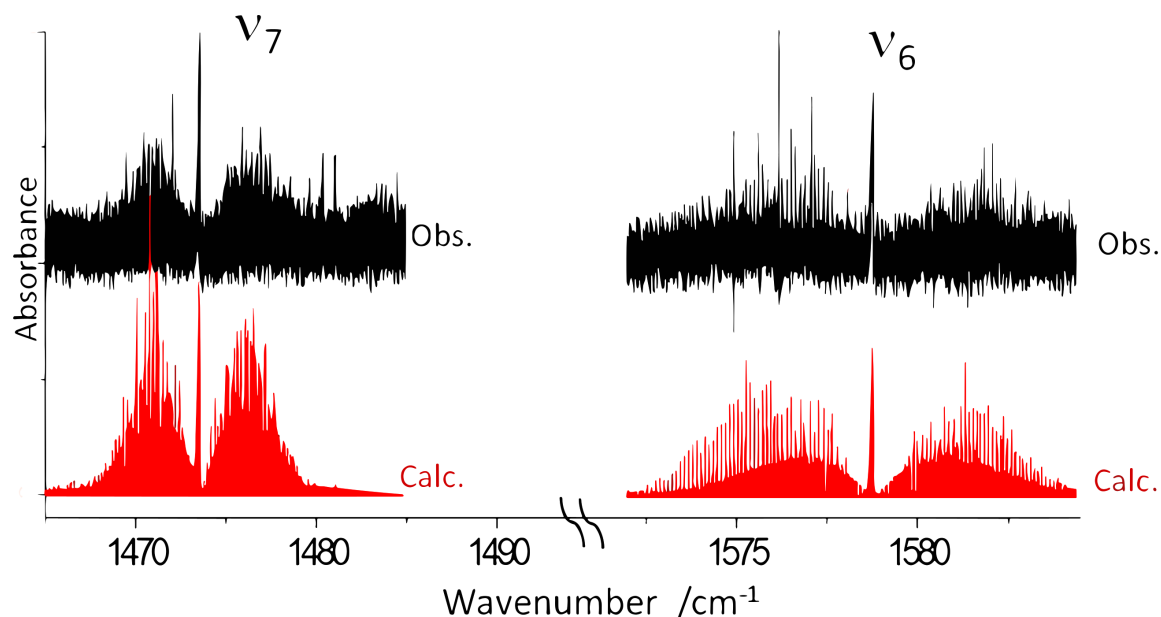
Figure 3 displays the Jet-AILES spectrum in the  $740\text{--}762\text{ cm}^{-1}$  range where two characteristic band contours are observed: a Q-branch at  $746.6\text{ cm}^{-1}$  surrounded by intense P and

R branches typical of a *a*-type band, and a very intense Q-branch at  $756.0\text{ cm}^{-1}$  surrounded by weak P and R branches typical of a *c*-type band. They were assigned to  $\nu_{17}$  and  $\nu_{23}$  bands of the *trans* conformer, respectively. This was in agreement with anharmonic calculations predicting  $\nu_{17}$  to be about  $5\text{ cm}^{-1}$  below  $\nu_{23}$  and was confirmed by the orientation of the electric dipole moment, characteristic of a *c*-type band ( $A''$  symmetry) for  $\nu_{23}$  and a *a/b* hybrid band ( $A'$  symmetry) for  $\nu_{17}$ . The two weaker bands observed at  $755.6$  and  $758.9\text{ cm}^{-1}$  should have corresponded to the  $\nu_{17}$  and  $\nu_{23}$  bands of the *cis* conformer, but anharmonic calculations failed to allow for an unambiguous assignment. Indeed, the difference between the two calculated frequencies of only about  $1\text{ cm}^{-1}$  largely falls within the calculation uncertainty, so that assigning the  $755.6\text{ cm}^{-1}$  band to  $\nu_{17}$  and the  $758.9\text{ cm}^{-1}$  band to  $\nu_{23}$  (A) or vice versa (B) was possible. However, the intensity ratio between Q-branches of the two bands for each conformer measured in the Jet-AILES spectrum depends on the ratio of the energy difference between conformers and the vibrational states temperature ( $T_{vib}$ ) in the jet. The (B) assignment gave very different  $T_{vib}$  values (from 150 up to 400 K), which was unexpected for states of close energy and, moreover, higher than the reservoir temperature of the sample, while close  $T_{vib}$  values were obtained for both bands when choosing the (A) assignment.



**Figure 3.** Overall view of  $\nu_{17}$  and  $\nu_{23}$  bands of both *trans* and *cis* conformers of 2-FF. In black, the Jet-AILES spectrum recorded at  $0.001\text{ cm}^{-1}$  resolution. The intensity ratios of Q-branches assigned to these four bands correctly agree with the conformational energy difference determined by Durig et al. [7] for  $T_{vib} = 180(30)\text{ K}$ . In red, the two *trans* conformer bands simulated at  $T_{rot} = 50\text{ K}$ . An expanded view in the P-branch of the  $\nu_{17}$  band displays the good match between experimental and simulated spectra.

Figure 4 displays the Jet-AILES spectrum in both the  $1465\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$  and  $1572\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$  ranges of ring C=C asymmetric ( $\nu_6$ ) and symmetric ( $\nu_7$ ) stretching vibrations. The presence of two weak Q-branches (or one split Q branch) observed about  $8\text{ cm}^{-1}$  higher than the band center of  $\nu_7$  could be due to a rotational perturbation such as Coriolis or Fermi coupling.



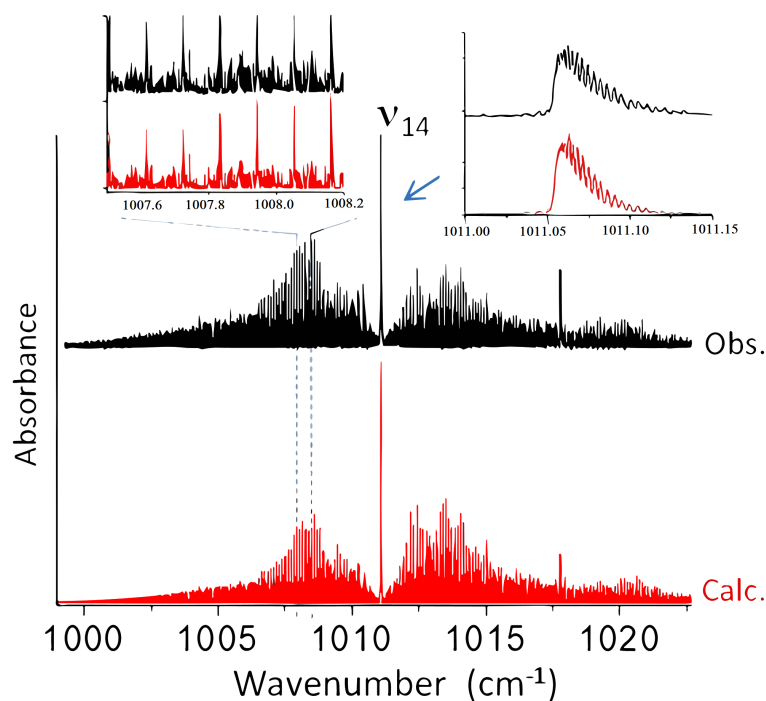
**Figure 4.** Overall view of the  $\nu_7$  and  $\nu_6$  band of *trans*-2-FF: in black the Jet–AILES spectrum recorded at  $0.002\text{ cm}^{-1}$  resolution; in red, both bands simulated at  $T_{rot} = 50\text{ K}$ . The two structured Q-branches observed at  $1480.3$  and  $1481\text{ cm}^{-1}$  are possibly involved in the perturbation of the  $\nu_7$  band.

#### 2.2.2. SPIRALES Measurements: $\nu_{14}, \nu_{17} + \nu_{15}$ Rovibrational Bands

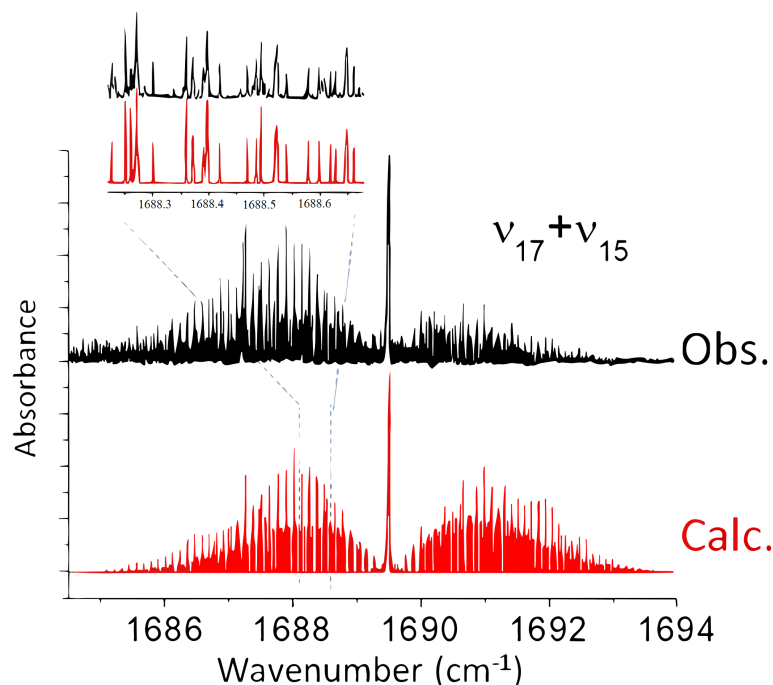
Two fundamental bands of *trans*-2-FF, i.e.,  $\nu_{14}$  and  $\nu_5$  calculated at  $1017$  and  $1705\text{ cm}^{-1}$ , fall within the range of our QCLs. Both bands were observed with the SPIRALES setup and an intense unexpected combination band  $\nu_{17} + \nu_{15}$  predicted at  $1700.5\text{ cm}^{-1}$  ( $13\text{ km mol}^{-1}$ ). The  $\nu_5$  band measurements with the two jet-cooled setups will be detailed in the following section. Figure 5 displays the SPIRALES spectrum of the  $\nu_{14}$  *a/b*-hybrid type band in both *trans* and *cis* conformers observed at  $1011$  and  $1018\text{ cm}^{-1}$ , respectively, about  $5\text{ cm}^{-1}$  lower than the theoretical values. The  $\nu_{17} + \nu_{15}$  combination band was observed with a poor SNR using Jet-AILES, while the more sensitive SPIRALES setup (see Figure 6) made it possible to perform the rovibrational analysis of the *trans* conformer band.

#### 2.2.3. SPIRALES and Jet-AILES Measurements: $\nu_5$ Rovibrational Bands

As announced above, Figure 7 displays the  $\nu_5$  band measured with both jet setups at different rotational temperatures: the continuous supersonic flow of Jet-AILES imposed more concentrated 2-FF/Ar mixtures and lower backing pressures, typically between  $100$  and  $300\text{ hPa}$ , leading to higher  $T_{rot}$  values than those achieved in the pulsed supersonic expansion of SPIRALES. The spectral range covered by SPIRALES did not enable us to record the *cis*-2-FF spectrum, while the full spectrum of the  $\nu_5$  band recorded with Jet-AILES displays the band contour for both *trans* and *cis* conformers centered at  $1717.1$  and  $1721.1\text{ cm}^{-1}$ , respectively.



**Figure 5.** Overall view of the  $\nu_{14}$  band of 2-FF: in black, the SPIRALES spectrum; in red, the  $\nu_{14}$  band of *trans* and *cis* conformers simulated at  $T_{rot} = 30$  K. Two expanded views of observed and calculated *trans* spectra in the P-Branch and the Q-branch are shown.

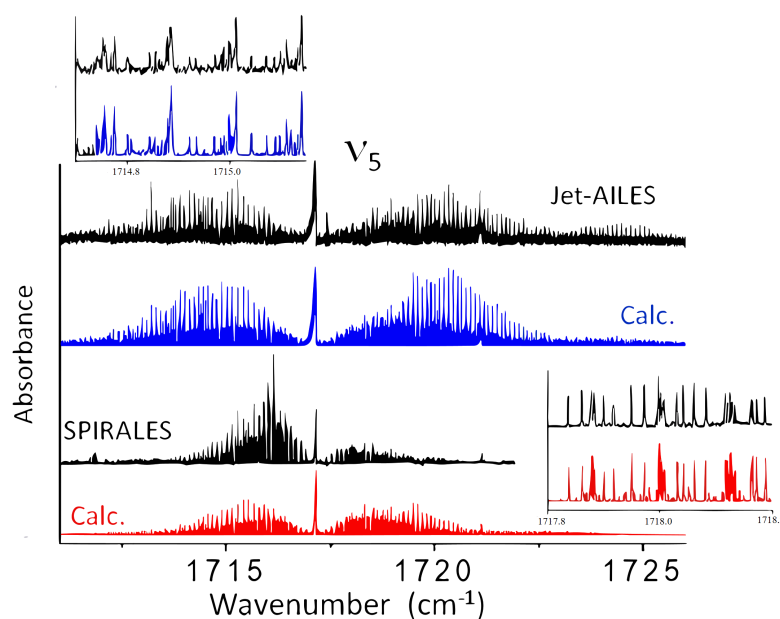


**Figure 6.** Overall view of the  $\nu_{17} + \nu_{15}$  combination band of *trans*-2-FF: in black, the SPIRALES spectrum; in red, the simulated spectrum at  $T_{rot} = 20$  K. An expanded view of observed and calculated spectra in the P-branch is displayed.

### 2.3. Rovibrational Analysis

Seven bands of *trans*-2-FF and two bands of *cis*-2-FF recorded at a high resolution in the mid-IR range in jet-cooled conditions were analyzed. Each band was firstly fitted individu-

ally with the PGOPHER program [16] using a Watson-type semirigid model for asymmetric tops ( $a$  reduction in the  $I^r$  representation) developed up to the quartic centrifugal distortion (CD) terms. From the energy difference of Durig et al. between both conformers and our reservoir temperature (370 K), using a Boltzmann distribution, the sample before expansion was composed of 75% *trans*-2-FF and 25% *cis*-2-FF. It was difficult to assess precisely how it relaxed in the expansion but, in a high barrier approximation, we can assume that the ratio was roughly the same in the probed jet. Initially, GS parameters of both conformers were fixed to the values obtained by Motiyenko *et al.* For the *trans*-2-FF conformer, the  $\nu_{17}$ ,  $\nu_{23}$ ,  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{17} + \nu_{15}$ , and  $\nu_5$  bands were recorded with a sufficient SNR so that band centers with rotational constants and most of the quartic CD constants could be adjusted. Due to the lower quality of the Jet-AILES spectrum for the weaker  $\nu_7$  and  $\nu_6$  bands and the presence of nearby vibrational states possibly responsible for anharmonic perturbation, only band centers and rotational constants were adjusted. For the *cis*-2-FF conformer, the small number of rovibrational lines only enabled us to assign a few quartic CD constants for the  $\nu_{14}$  and  $\nu_5$  bands. Finally, global fits were performed, including 1844 and 2488 GS rotational lines from the microwave study of Motiyenko *et al.* for *trans*- and *cis*-2-FF, respectively, and 9532 lines from seven vibrational states of *trans*-2-FF, ( $\nu_{17} = 1$ ,  $\nu_{23} = 1$ ,  $\nu_{14} = 1$ ,  $\nu_7 = 1$ ,  $\nu_6 = 1$ ,  $\nu_{17}, \nu_{15} = 1,1$  and  $\nu_5 = 1$ ) and 867 lines from two vibrational states of *cis*-2-FF, ( $\nu_{14} = 1$ ,  $\nu_5 = 1$ ). A total of 11,376 lines for *trans*-2-FF and 3355 lines for *cis*-2-FF were fitted to instrumental accuracy with root mean square (RMS) values of 0.00039 and 0.00037  $\text{cm}^{-1}$  for *trans*- and *cis*-2-FF, respectively. The upper state rotational parameters of both conformers are reported in Tables 2 and 3. Tables including line assignments, measured frequencies, uncertainties, and deviations are provided as the Supplementary Material.



**Figure 7.** Overall view of the  $\nu_5$  band of *trans*- and *cis*-2-FF: (top, black trace) the Jet-AILES spectrum; (middle, black trace) the SPIRALES spectrum; in blue, the simulated spectrum of both conformers at  $T_{rot} = 50$  K with the Jet-AILES setup; in red, the simulated spectrum of both conformers at  $T_{rot} = 20$  K with the SPIRALES setup. A relative abundance *trans*/*cis* equal to 3, similar to room temperature conditions, was assumed in the simulation. An expanded view of Jet-AILES and SPIRALES versus calculated spectra in the P- and R-Branches, respectively, is shown.

**Table 2.** Molecular parameters (in MHz) of the ground state,  $v_{17} = 1$ ,  $v_{23} = 1$ ,  $v_{14} = 1$ ,  $v_7 = 1$ ,  $v_6 = 1$ ,  $v_{17}, v_{15} = 1,1$ , and  $v_5 = 1$  of *trans*-2-FF derived from the combined fit of eight states.

Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	GS	$v_{17}$ 746.59621(2)	$v_{23}$ 756.05273(2)	$v_{14}$ 1011.05284(2)	$v_7$ 1473.58372(3)	$v_6$ 1578.77264(3)	$v_{17} + v_{15}$ 1689.52004(2)	$v_5$ 1717.14825(2)
A	8191.77383(13)	8196.9940(13)	8178.0125(220)	8196.3949(148)	8168.443(32)	8184.040(38)	8181.784(119)	8179.2141(305)
B	2045.929569(13)	2045.2823(58)	2045.3409(170)	2046.3469(48)	2041.9928(86)	2044.0863(87)	2043.6672(124)	2043.8979(101)
C	1637.183877(12)	1636.2156(47)	1637.5243(238)	1637.2606(37)	1636.8828(54)	1635.6319(25)	1635.0497(96)	1635.5041(61)
$\Delta_J (\times 10^3)$	0.1361873(39)	0.1342(20)	0.155(8)	0.1379(18)	0.1361873	0.1361873	0.110(8)	0.1269(41)
$\Delta_K (\times 10^3)$	1.7829(24)	1.7316(21)	2.114(111)	2.694(45)	1.7829 <sup>a</sup>	1.7829 <sup>a</sup>	0.0456(26)	2.771(135)
$\Delta_{JK} (\times 10^3)$	0.706618(18)	0.9057(13)	0.808(57)	0.875(16)	0.706618 <sup>a</sup>	0.706618 <sup>a</sup>	3.59(32)	0.642(44)
$\delta_J (\times 10^3)$	0.0314688(12)	0.0306(14)	0.0418(122)	0.0283(12)	0.0314688 <sup>a</sup>	0.0314688 <sup>a</sup>	0.0314688 <sup>a</sup>	0.0469(32)
$\delta_K (\times 10^3)$	0.82192(118)	0.544(82)	0.82192 <sup>a</sup>	0.877(75)	0.82192 <sup>a</sup>	0.82192 <sup>a</sup>	0.82192 <sup>a</sup>	0.82192 <sup>a</sup>
$\Phi_J (\times 10^9)$	0.01758(44)							
$\Phi_{JK} (\times 10^9)$	0.6571(32)							
$\Phi_K (\times 10^9)$	5.097(13)							
IR RMS	0.0099	10.8	9.9	17.4	18.9	24.6	15.9	13.8
N lines	1844	2401	1224	3446	513	508	662	999
$J''$	1–99	1–56	1–39	1–56	2–33	4–52	4–52	1–52
$K''_a$	0–53	0–35	0–21	0–22	0–14	0–14	0–10	0–20

<sup>a</sup> Fixed to the GS value.



**Table 3.** Molecular parameters (in MHz) of the ground state,  $v_{14} = 1$ , and  $v_5 = 1$  of *cis*-2-FF derived from the combined fit of three states.

Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	GS	$v_{14}$ 1017.76832(2)	$v_5$ 1721.12234(3)
A	8143.738729(71)	8149.490(40)	8135.273(67)
B	2098.724250(14)	2099.3461(62)	2096.7713(99)
C	1668.872904(14)	1668.9979(58)	1667.4017(61)
$\Delta_J (\times 10^3)$	0.1726591(62)	0.1625(37)	0.1779(38)
$\Delta_K (\times 10^3)$	1.81403(24)	1.894(173)	1.81403 <sup>a</sup>
$\Delta_{JK} (\times 10^3)$	0.49995(32)	0.106(50)	0.49995 <sup>a</sup>
$\delta_J (\times 10^3)$	0.0403044(13)	0.0403044 <sup>a</sup>	0.0403044 <sup>a</sup>
$\delta_K (\times 10^3)$	0.80893(11)	0.80893 <sup>a</sup>	0.80893 <sup>a</sup>
$\Phi_J (\times 10^9)$	0.02717(76)		
$\Phi_{JK} (\times 10^9)$	03231(55)		
$\Phi_K (\times 10^9)$	−22598(265)		
IR RMS	0.0125	12.6	12.9
N lines	2488	624	244
$J''$	1–89	1–42	5–46
$K''_a$	0–38	0–18	0–12

<sup>a</sup> Fixed to the GS value.

### 3. Discussion

#### 3.1. Comparison between Theoretical and High-Resolution Experimental Results

The GS- and ES-calculated rotational constants at the hybrid/CBS level are compared to the experimental values for both 2-FF conformers in Table 4. The mean absolute error (MAE) of the differences ( $\delta = \text{exp} - \text{calc}$ ) between the experimental and calculated rotational constants are equal to 6.4 MHz for *trans*-2-FF and 2.1 MHz for *cis*-2-FF over 24 and 9 constants, respectively. After correction of the calculated values using the GS deviation (see Equation (2)), the MAEs of the corrected values decreased to 3.3 MHz for *trans*-2-FF and 0.7 MHz for *cis*-2-FF, mainly due to the larger absolute value of the A rotational constant resulting in a larger deviation. Indeed, the MAE for *trans*-2-FF was considerably reduced to only 630 kHz by considering only the B and C corrected constants (14 ES), which gives good confidence in the predictive power of these corrected constants, as was previously shown for similar systems [17–19].

In Table 4, we also calculated the second (or planar) moments  $M_{cc}$ , which took into account the displacement of the masses along the  $c$ -axis perpendicular to the  $ab$  plane of *trans*-2-FF and *cis*-2-FF. This second moment must be equal to 0 for a perfectly planar molecule [20]. This statement was checked for all the  $M_{cc}$  values determined in Table 4 ( $|M_{cc}| < 0.1$ ), except for the  $\nu_{23}$  and  $\nu_7$  of *trans*-2-FF. In the case of  $\nu_{23}$ , we expected a larger inertial defect induced by the loop nature of the vibration. For the  $\nu_7$  band, the larger  $M_{cc}$  experimental value was unexpected since the  $\nu_7$  is an ip ring mode and the  $M_{cc}$  calculated value was predicted close to 0. Such an anomaly may again be a signature of a rotational perturbation (Coriolis or Fermi coupling) as already mentioned in Section 2.2.1. Except for  $\nu_6$ , the  $\delta$  values were systematically positive, suggesting a contribution of the zero-point vibrational motion to the non-planarity. This was also confirmed by the decrease in the  $\delta$  values when we corrected the calculated rotational constants from the GS deviation.

**Table 4.** Deviation ( $\delta = \text{exp-calc}$ ) of the rotational constants in the ground and excited states of *trans*-2-FF and *cis*-2-FF. All values are in MHz. For each state, we calculated the second (or planar) moment  $M_{cc}$  in  $\text{amu} - \text{\AA}^2$ , defined from the principal inertia moments by  $M_{cc} = \frac{I_a + I_b - I_c}{2}$ .

<b>Trans-Furfural</b>		Calculated	Experimental	$\delta = \text{exp-calc}$	$\delta$ corrected from GS deviation <sup>a</sup>
GS	A	8175.217	8191.774	16.557	
	B	2049.726	2045.930	−3.796	
	C	1638.853	1637.184	−1.669	
	$M_{cc}$	0.002	0.011	0.009	
$\nu_{17}$	A	8186.172	8196.994	10.822	−5.758
	B	2049.251	2045.282	−3.968	−0.173
	C	1637.714	1636.216	−1.499	0.169
	$M_{cc}$	−0.118	−0.061	0.057	0.052
$\nu_{23}$	A	8161.189	8178.013	16.824	0.295
	B	2049.062	2045.341	−3.722	0.074
	C	1639.227	1637.524	−1.703	−0.034
	$M_{cc}$	0.130	0.131	0.001	−0.008
$\nu_{14}$	A	8185.472	8196.395	10.923	−5.655
	B	2050.262	2045.341	−4.921	−1.123
	C	1638.627	1637.524	−1.103	0.565
	$M_{cc}$	−0.090	0.061	0.151	0.142
$\nu_7$	A	8162.687	8168.443	5.756	−10.776
	B	2048.163	2041.993	−6.170	−2.377
	C	1637.428	1636.883	−0.545	1.122
	$M_{cc}$	0.009	0.309	0.300	0.290
$\nu_6$	A	8158.790	8184.040	25.250	8.726
	B	2047.264	2044.086	−3.177	0.614
	C	1637.128	1635.632	−1.496	0.170
	$M_{cc}$	0.050	0.005	−0.045	−0.060
$\nu_{17} + \nu_{15}$	A	8191.921	8181.784	−10.137	−26.729
	B	2048.112	2043.667	−4.445	0.652
	C	1635.617	1635.504	−0.113	1.553
	$M_{cc}$	−0.269	0.027	0.296	0.264
$\nu_5$	A	8165.685	8179.214	13.529	−3.009
	B	2047.563	2043.898	−3.666	0.127
	C	1637.128	1635.504	−1.624	0.043
	$M_{cc}$	0.006	0.023	0.017	0.008
<b>Cis-Furfural</b>					
GS	A	8139.736	8143.739	4.002	
	B	2101.222	2098.724	−2.497	
	C	1670.151	1668.873	−1.278	
	$M_{cc}$	0.005	0.017	0.012	
$\nu_{14}$	A	8149.311	8149.490	0.179	−3.829
	B	2101.883	2099.346	−2.537	−0.039
	C	1670.162	1668.998	−1.164	0.113
	$M_{cc}$	−0.068	−0.029	0.039	0.027
$\nu_5$	A	8131.539	8135.273	3.734	−0.265
	B	2099.061	2096.771	−2.290	0.205
	C	1668.441	1667.402	−1.039	0.237
	$M_{cc}$	0.005	0.028	0.023	0.010

<sup>a</sup> Corrected values correspond to calculated ES constants corrected from the GS deviation, see Equation (2).

As already mentioned, the predictions in [17] were less accurate for vibrational frequencies than for rotational constants. Although far from being satisfactory for high-resolution

purposes, rough predictions are sufficient to assign observed bands. A total of 23 experimental frequencies were observed and assigned (see Table 1), based on predictions with a MAE of the differences between the experimental and calculated values of  $10\text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to a mean relative error of 0.8%. In particular,  $\nu_9$  was the most poorly predicted, with an estimation at almost  $-33\text{ cm}^{-1}$ . Such a large deviation might have been due to either calculations errors or an anharmonic resonance between these two bands. All other bands were predicted at 1.9% or less, permitting unambiguous assignments. Concerning combination bands, they were assigned from a list of selected examples predicted at  $\pm 30\text{ cm}^{-1}$ ; according to their clear *a/b* hybrid band shape, *A''* symmetry bands were excluded; then, within the remaining examples, the calculated anharmonic intensities clearly pointed toward the assigned examples.

### 3.2. Mid-IR Cross Sections

Two infrared spectra of FF were measured by Johnson et al. in the  $550\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$  spectral range [9]. These spectra, which are available in the HITRAN atmospheric database [21], were measured using FTIR spectroscopy in a systematic study of biomass burning compounds with a resolution of  $0.112\text{ cm}^{-1}$  at 760 Torr in  $\text{N}_2$ , at 298.15 K, and at 323.15 K. Medium-resolution vibrational cross sections were deduced for quantitative spectroscopy applications. In this section, we extrapolated the data obtained from our low-temperature high-resolution analysis to understand and predict these mid-IR cross sections at 298.15 K.

First of all, we reconstructed the cross sections of each vibrational band of the *trans* and *cis* conformers including the parameters of our global fit summarized in Tables 2 and 3. The results are shown in Figure 8 (top, red curve). The intensities of each band, depending on both the relative abundance *trans/cis* and dipole moment value were adjusted individually to reproduce the experimental cross sections to the best of our ability. Noticeably, the presence of many hot bands should be considered, in particular, for transitions starting from low-frequency vibrational states (hereafter, designated by *lf*) up to  $600\text{ cm}^{-1}$ , as each of them contributes more than 5% of the fundamental band intensity at room temperature. In the first step, the contribution of hot bands, for which Q branches were clearly visible in the room temperature spectrum, was added. The positions and the intensities of these hot bands were adjusted to optimize the agreement with the database cross sections. For the simulation, we considered the hot band rotational constants equal to those of the associated cold band. We kept the same resolution as the HITRAN cross sections and chose collisional broadened Lorentzian profiles with a FWHM set to  $0.3\text{ cm}^{-1}$ .

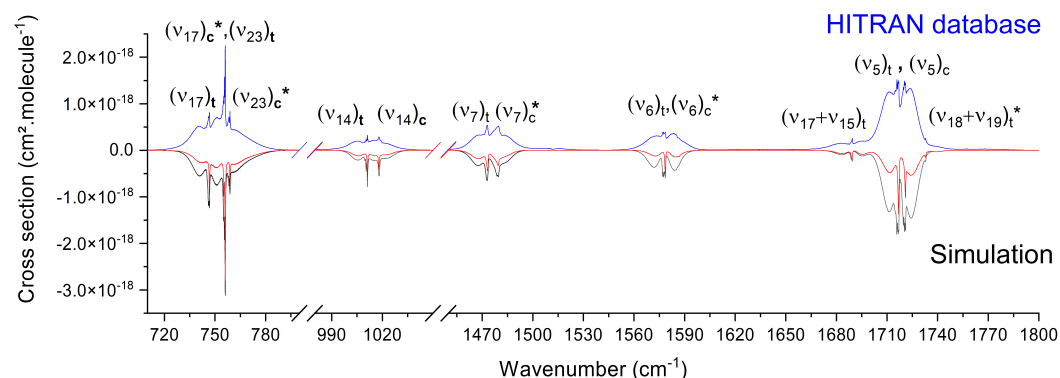
The simulations including hot bands are shown in Figure 8 (top, black curve). Our results gathered in the Table 5 exhibit a correct agreement between the HITRAN-integrated cross sections over the spectral windows of the fingerprint region, namely,  $700\text{--}795$ ,  $980\text{--}1050$ ,  $1450\text{--}1550$ ,  $1550\text{--}1610$ , and  $1660\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ . All the deviations were lower than 10%, except in the  $1450\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  range belonging to the  $\nu_7$  mode, where deviations amounted to 25%, possibly due to the presence of anharmonic couplings. The comparison between simulations with and without hot bands shows that, at room temperature, hot bands contributed from 40% to 63% to the full cross section. An accurate model of these hot bands is required to perfectly simulate the vibrational cross sections. The position of these hot bands allowed us to make a preliminary estimation of the  $\chi_{i,j}$  anharmonic coefficients. The detailed simulation with the PGOPHER software [16] of the  $\nu_{17}$  and  $\nu_{23}$  bands around  $750\text{ cm}^{-1}$  is given as example in Figure 8 (bottom). It includes the asymmetric top band contour with  $J_{max} = 140$  of four fundamental hot bands:  $(\nu_{17})_t$ ,  $(\nu_{17})_c$ ,  $(\nu_{23})_t$ , and  $(\nu_{23})_c$ , and eight additional hot bands: four hot bands for  $(\nu_{17})_t$  with two sequences with  $\chi_{17t,lf1t} = -0.6\text{ cm}^{-1}$  and  $\chi_{17t,lf2t} = -0.35\text{ cm}^{-1}$ ; one for  $(\nu_{17})_c$  with  $\chi_{17c,lf1c} = -0.3\text{ cm}^{-1}$ ; one for  $(\nu_{23})_t$  with  $\chi_{23t,lf1t} = -0.45\text{ cm}^{-1}$ ; two for  $(\nu_{23})_c$  with  $\chi_{23c,lf1c} = -0.6\text{ cm}^{-1}$ . *lf1* and *lf2* denote two low-frequency modes susceptible to being sufficiently populated at room temperature and to being the starting vibrational energy levels involved in the observed hot bands. Due to lack of accuracy of the calculated  $\chi_{i,j}$  anharmonic coefficients, it was impossible to unambiguously assign the *lf1* and *lf2* modes by considering the theoretical values.

Nevertheless, a quick overview of the hot bands observed next to the other mid-IR bands analyzed in the fingerprint region revealed some tendencies: a first hot band sequence composed of one or two members, with  $\chi_{i,j}$  between  $-0.4\text{ cm}^{-1}$  and  $-0.7\text{ cm}^{-1}$  red-shifted from the fundamental band, and sometimes a second one with  $\chi_{i,j}$  close to  $-0.4\text{ cm}^{-1}$  also red-shifted. Moreover, we noted that the magnitudes of these anharmonicity coefficients were both mode- and conformer-dependent as observed for both the  $\nu_{14}$  and  $\nu_5$  modes. On the grounds of only the jet-cooled mid-IR high-resolution and low-temperature spectra, we cannot propose any convincing assignment of the low-frequency modes involved in the hot band sequences. In the far-IR study of 2-FF performed in Ref. [7], the lowest energy vibrations show large sequences of hot bands, again red-shifted from their origin. In particular, the lowest energy mode  $\nu_{27}$  associated with the ring-CHO torsion presents a sequence up to  $6\nu_{27} \leftarrow 5\nu_{27}$  for the *trans* conformer, allowing an accurate determination of  $\chi_{27,27} = 048 \pm 0.03\text{ cm}^{-1}$  ( $\chi_{27,27} = -0.2\text{ cm}^{-1}$  for the *cis* conformer). Red-shifted hot band sequences were also clearly observed for the other low-frequency bending modes of the aldehyde group: the rocking  $\nu_{19}$  and the twisting  $\nu_{26}$  centered at  $202.5\text{ cm}^{-1}$  and  $237\text{ cm}^{-1}$ , respectively, for the *trans* conformer. At room temperature, these three low-frequency modes were sufficiently populated to be involved in the hot bands observed in the mid-IR range spectra discussed in the present work. Their assignment and the determination of the  $\chi_{i,j}$  off-diagonal anharmonic coefficients (with  $j = 19, 26$  and  $27$ ) require accurate anharmonic calculations involving sophisticated variational procedures [22] and a high-resolution analysis of the room temperature long pathlength cell far-IR spectrum [12]. This work is under progress and will be the subject of a future publication.

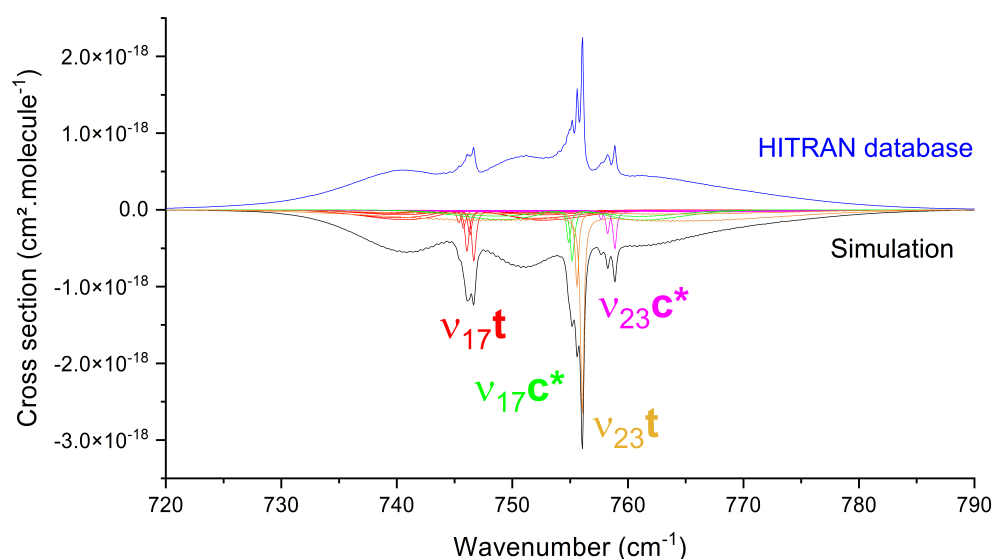
**Table 5.** Comparison between HITRAN vibrational integrated cross sections of 2-*trans*-FF measured at room temperature and those simulated from the molecular parameters determined in this work by jet-cooled high-resolution mid-IR rovibrational spectroscopy.

Wavenumber  cm <sup>-1</sup>	Calculated from Our Simulations <sup>a</sup>		Calculated from HITRAN <sup>a</sup>
	Without Hot Bands cm.molecule <sup>-1</sup>	With Hot Bands cm.molecule <sup>-1</sup>	cm.molecule <sup>-1</sup>
700–795	$1.26 \times 10^{-17}$	$2.23 \times 10^{-17}$	$2.22 \times 10^{-17}$
980–1050	$3.19 \times 10^{-18}$	$5.89 \times 10^{-18}$	$6.15 \times 10^{-18}$
1450–1550	$4.5 \times 10^{-18}$	$8.7 \times 10^{-18}$	$1.17 \times 10^{-17}$
1550–1610	$2.55 \times 10^{-18}$	$7.67 \times 10^{-18}$	$8.53 \times 10^{-18}$
1660–1800	$1.29 \times 10^{-17}$	$3.48 \times 10^{-17}$	$3.75 \times 10^{-17}$

<sup>a</sup> Results obtained from integration of the cross sections given in  $\text{cm}^2\text{ molecule}^{-1}$ .



**Figure 8.** Cont.



**Figure 8. Top:** Comparison of 2-FF room temperature integrated cross sections from the HITRAN database (blue line) and band contour PGOPHER simulations using jet-cooled high-resolution data (red line). The simulated band contours were constructed with the fitted parameters summarized in Tables 2 and 3 from the nine rovibrational bands analyzed at high resolution. Five additional bands (marked with a star) were added with molecular parameters scaled from the fitted ones of the *trans* conformer  $B_{vib}^{cis} = \frac{B_{GS}^{cis} \times B_{vib}^{trans}}{B_{GS}^{trans}}$ , except for the  $(\nu_{18} + \nu_{10})$  combination band which was not analyzed at high resolution for the *trans* conformer. The addition of hot bands was required to reproduce the cross sections measured at room temperature (black line). **Bottom:** Expanded view of the HITRAN cross sections of both  $\nu_{17}$  and  $\nu_{23}$  bands (blue line) compared to simulations of fundamental and hot band contours of *trans*- and *cis*-2-FF conformers (black line for the full simulation; red, green, orange, and magenta for the  $(\nu_{17})_t$ ,  $(\nu_{17})_c$ ,  $(\nu_{23})_t$ , and  $(\nu_{23})_c$  individual contributions, respectively).

## 4. Materials and Methods

### 4.1. Theoretical Methods

Calculations were performed using the Gaussian 16 rev. C.01 software [23] on the computing clusters of the PhLAM laboratory. The frozen-core approximation was used throughout. Dunning and coworkers' augmented correlation consistent basis set aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q) was used (denoted aVDZ, aVTZ, and aVQZ) [24]. All geometries were fully optimized at the MP2 and B98 levels using the tight convergence criterion. Extrapolations to complete the basis set (CBS) for energies (including ZPE corrections), band centers, and rotational constants were performed from aVDZ, aVTZ, and aVQZ results using Dunning's formula [25]. Frequencies and rotational constants in relevant vibrational states were calculated at the anharmonic level (VPT2 calculations as implemented in the Gaussian software) [26] with a tight SCF convergence criterion and the ultra-fine integral grid option. Anharmonic corrections were extrapolated from DFT (B98) to the MP2 level following a method (denoted "hybrid") suggested by Barone et al. [27], which was successful in the case of systems containing carbonyl groups [18,28,29]. Briefly, since anharmonic calculations at the MP2 level are hardly affordable for such a relatively large molecule, the energies, band centers, and rotational constants of a given vibrational state  $v$  (called "hybrid") are estimated by adding DFT anharmonicity (B98/CBS) to the MP2 constants at equilibrium  $eq$  (MP2/CBS). For example:

$$B_v^{hybrid} = B_{eq}^{MP2} - \left( B_{eq}^{B98} - B_v^{B98} \right) \quad (1)$$

where  $B_v$  is the rotational constant of the vibrational state  $v$ , and  $B_{eq}$  is the rotational constant at equilibrium. In cases where CBS convergence is not satisfactory (i.e., aVDZ,

aVTZ, and aVQZ points do not show a correct exponential shape), values from the highest level (aVQZ) are used instead.

Concerning rotational constants, once experimental GS values are known, calculated ES rotational constants values can be corrected from the GS deviation:

$$B_v^{corr} = \frac{B_v^{calc} \times B_{GS}^{exp}}{B_{GS}^{calc}} \quad (2)$$

#### 4.2. JET-AILES

The Jet-AILES setup was described in detail in previous works [30]. The continuous supersonic expansion is generated by a heatable 81 mm long slit nozzle in a vacuum chamber evacuated by one primary rotary pump and two secondary root pumps delivering a pumping speed of 1850 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Total gas flow rates up to 40 slm can be achieved with a maximal residual pressure of about 1 hPa. The stagnation pressure can be adjusted up to 3000 hPa by changing the flow rate or by changing the width of the slit nozzle from 20 to 250 μm, which is estimated from the stagnation pressure by assuming an inviscid flow and sonic conditions (i.e., Mach number of 1) at the nozzle exit. The high-pressure reservoir and the low-pressure vacuum chamber are equipped with baratron pressure gauges. The injected gases are regulated with a series of mass-flow controllers (Bronkhorst). The liquid FF sample is evaporated in a controlled manner using a controlled evaporation mixer (CEM, Bronkhorst) supplied with regulated flows of argon as buffer gas and liquid FF. In the present study, the slit nozzle, the gas supply line, and the CEM were maintained at 400 K to avoid any recondensation of the sample downstream the CEM and to prevent the temperature of the nozzle from dropping down due to the supersonic jet cooling.

The vacuum chamber is connected to the high-resolution Bruker IFS 125 FTIR spectrometer installed on the AILES beamline of the SOLEIL synchrotron facility. The present jet experiments rely on the spectrometer's internal mid-infrared source (globar). After being modulated, the infrared light beam is focused at about 2 mm from the exit of the planar supersonic expansion and collected by a liquid nitrogen cooled HgCdTe detector. The vacuum chamber is isolated from the spectrometer and the detectors compartment with two ICS windows placed on either side of the supersonic expansion. A KBr beamsplitter is used to record spectra in the 600–1800 cm<sup>-1</sup> spectral range. A series of 200 low-resolution (0.1 cm<sup>-1</sup>) reference spectra are systematically recorded before injection of FF in order to calculate the transmittance spectra.

The optimization of supersonic expansion parameters, such as argon and FF flows, the stagnation pressure, and the concentration ratio sample/argon of Jet-AILES enabled us to optimize the signal-to-noise ratio (SNR) of vibrational signatures. The optimized parameters used to record spectra with this setup can be found in Table 6. The choice of argon instead of helium as carrier gas was justified by its ability to lower the rotational temperature due to a better efficiency of Ar-FF binary collisions in terms of energy transfer compared to He-FF [12]. As a consequence, the intensity of colder rovibrational lines is increased thanks to a narrower rotational distribution. In the present study, the stagnation pressure was limited to 320 hPa or even less to prevent argon clustering. Indeed, argon pressure that too high, however, favors the formation of Ar<sub>n</sub> heterocomplexes, leading to characteristic broad and unstructured absorption features red-shifted from the monomer absorption bands, and a concomitant reduction in the intensity of the monomer absorption bands. It should be noted that the widths reported in Table 6 are effective and slightly underestimated because the assumption of an inviscid gas does not take into account the boundary layers that form on the walls of the nozzle, which increase the stagnation pressure by slowing down the gas flow.

A low-resolution spectrum (0.5 cm<sup>-1</sup>, condition #1) was first recorded to locate the absorption features of 2-FF between 650 and 1800 cm<sup>-1</sup>. The jet-cooled spectrum in the fingerprint region displayed in Figure 2 results from the Fourier transform of 90 co-added interferograms at a 0.5 cm<sup>-1</sup> resolution, recorded with 0.5 slm of 2-FF diluted in 5 slm of



argon. Two high-resolution spectra were then recorded at the maximum resolution of the spectrometer equipping the AILES beamline ( $0.00102\text{ cm}^{-1}$ , conditions #2 and #3) using 1 slm of 2-FF diluted in 10 slm of argon. Band pass filters were used to optimize the SNR in two distinct spectral regions centered at about  $800\text{ cm}^{-1}$  (see Figure 3) and  $1500\text{ cm}^{-1}$  (see Figures 4 and 7), respectively.

**Table 6.** Three experimental conditions used in this work with the Jet-AILES setup.

	Resolution	Optical Filter	Number of	Ar Flow	FF Flow	$P_{\text{stagnation}}$	$P_{\text{residual}}$	Slit Width
	$\text{cm}^{-1}$	Bandwidth	Averaged Scans	slm	slm	hPa	hPa	$\mu\text{m}$
		$\text{cm}^{-1}$						
1 <sup>a</sup>	0.55	None	30/30/30	5	0.5	95/123/252	0.23	100/80/50
2 <sup>b</sup>	0.00102	650–950	84	10	1.0	97	0.37	130
3 <sup>c</sup>	0.00102	1200–1800	160	10	1.0	320	0.37	50

<sup>a</sup> Condition 1 refer to Fihure 2; <sup>b</sup> Condition 2 refer to Fihure 3; <sup>c</sup> Condition 3 refer to Fihures 4 and 6.

### 4.3. SPIRALES

IR direct laser absorption experiments on 2-FF were performed with a jet-cooled laser spectrometer (hereafter, named the SPIRALES setup), which couples an external-cavity quantum cascade laser (EC-QCL) and a pulsed supersonic free jet to probe gas phase molecules cooled in the adiabatic expansion. SPIRALES was described in details in recent papers [31,32], and only the main characteristics and most recent developments are presented hereafter.

The IR source is a continuous-wave room-temperature mode-hop-free EC-QCL (Daylight Solutions) of 10 MHz spectral width. The QCL chip and a diffraction grating are mounted on a piezoelectric transducer (PT) to form an external cavity, and high-resolution measurements are obtained by scanning the length of this cavity. In the present study, two EC-QCLs were used to cover the following spectral ranges:  $975\text{--}1035\text{ cm}^{-1}$  (Model 41103-MHF) and  $1620\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  (Model 21060-MHF). About 8% of the total power is used by an etalon consisting of a  $0.025\text{ cm}^{-1}$  free-spectral-range confocal Fabry–Perot cavity, to provide a relative frequency scale. Absolute frequency calibration is obtained by passing about 8% of the IR total radiation through a 10 cm length cell containing a known reference gas. A linear interpolation of the positions of the etalon maxima establishes the relationship between the voltage applied to the PT and the relative frequency. This new frequency scale enables one to correct the free-spectral-range value of the reference fixed at the beginning of each experiment. A typical frequency accuracy of about  $0.0005\text{ cm}^{-1}$  was achieved by comparing the frequency deviation of our measured lines of methanol (in the  $975\text{--}1035\text{ cm}^{-1}$  range) and  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (in the  $1620\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  range) with frequency standards from the HITRAN2020 database [33]. About 85% of the initial laser power is directed toward a multi-pass absorption cavity, based on an astigmatic variant of the off-axis resonator Herriott configuration. This optical cavity composed of two 1.5 inch astigmatic mirrors ( $R = 99.2\%$ , AMAC-36, Aerodyne Research) is installed in the supersonic expansion chamber, perpendicularly to the jet axis. With respect to the square spot pattern of the initial optical configuration adjusted for 182 passes, the present optical settings were modified to obtain a rectangular spot pattern, which overlapped better with the planar expansion but with about half of the optimum number of optical passes.

With the QCL setup, pulsed planar expansions synchronized with a laser wavelength sweep and the simple implementation of multi-pass optical cavities make it possible to work at large backing pressures with very diluted M/Rg samples, where M is the molecule studied and Rg is a rare gas. Previous studies [34] showed that M-Rg van der Waals heterodimers could be typically formed in the following conditions: 1–2% M diluted in 4000 hPa Rg and 4000 hPa He. In the present 2-FF study, however, the pulsed jet conditions used with the QCL setup (1% 2-FF in 2000 hPa Ar) were rather well adapted to efficiently

cool down the rotational temperature of 2-FF and to drastically reduce hot bands without forming Ar heteroclusters because the backing pressure was kept relatively low. The molecular jet was produced from a pulsed 0.9 mm diameter pin hole nozzle from General Valve Series 9 controlled by a valve driver (Iota One, Parker Hannifin). FF compounds were seeded in the supersonic jet using a brass block fitted to a Dural reservoir filled with 1 g of liquid sample. The reservoir located upstream, nearby the expansion zone, was heated up to 370 K to increase the sample vapor pressure, which was carried by the argon flow. The seeded mixture was then cooled down by converting the circular flow of the standard valve configuration into a planar expansion using six-way distribution gas channel capped with two modified industrial blades, forming a 30 mm length and 150  $\mu\text{m}$  width slit aperture. Jet-cooled FF molecules were probed over axial distances between 5 and 15 mm from the nozzle exit due to the relatively large zone covered by the different trajectories of the IR beam in the multi-pass optical system. Jet-cooled spectra were recorded using a rapid scan scheme similar to setups developed previously and described in Ref. [35]. The QCL frequency was scanned by a sine wave with an amplitude of up to 80 V to the PT at frequencies up to 100 Hz, which corresponds to a sweep of  $0.8\text{ cm}^{-1}$  in 5 ms with a frequency sampling of about 3 MHz. The operating frequency of the pulsed valve was typically equal to 1 Hz. A baseline-free transmittance through the multi-pass cavity was obtained by taking the ratio of signals recorded in the presence and absence of the jet.

## 5. Conclusions

The association of two jet-cooled mid-IR high-resolution spectroscopies, one based on a synchrotron source (the JET-AILES setup) and the other one based on QCL sources (the SPIRALES setup), complemented with quantum-chemistry anharmonic calculations allowed us to measure, resolve, and assign seven rovibrational bands for the *trans* and two additional bands for the *cis* conformer of 2-FF. The molecular parameters in these excited rovibrational states of the fingerprint region and the ground-state parameters were globally fitted from 11,376 *trans* and 3355 *cis* experimental rovibrational lines. These parameters allow us to reproduce the mid-IR spectra at the experimental accuracy and may be used to reconstruct the vibrational cross sections used for quantitative spectroscopy in the atmosphere by extrapolation. In particular, we tried to reproduce the vibrational cross sections referenced in the HITRAN atmospheric database measured at room temperature in a  $\text{N}_2$  dilution. Using this approach, we clearly demonstrated the importance of hot bands in the room-temperature mid-IR spectra of 2-FF, which contribute between 40% and 63% of the fundamental bands. Experimental values presented here can be used to calibrate higher level calculations in order to obtain more accurate predictions of the anharmonic constants. Indeed, this work highlighted the necessity of a reliable anharmonic force field that is able to provide sufficiently accurate anharmonic coefficients  $\chi_{i,j}$ , allowing the hot band pattern to be assigned and the reconstruction of the room-temperature rovibrational cross sections to be improved for this kind of medium-sized VOCs, for which it is not possible to resolve the rovibrational structure at room temperature.

**Supplementary Materials:** The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules28104165/s1>, the compressed file SuppMat\_furfural.rar contains the full list of GS rotational and ES rovibrational lines globally fitted of *trans*-2-FF (Table S1) and *cis*-2-FF (Table S2) as well as a series of graphs per rotational branch of observed-minus-calculated errors distribution as a function of  $K_a$  for the seven vibrational states of *trans*-2-FF analyzed (Graph G1).

**Author Contributions:** Conceptualization, A.C. and P.A.; methodology, P.A., A.C., M.G., R.G. and A.R.; software, S.C., P.A., M.G. and A.R.; validation, P.A., A.C., A.R. and M.G.; investigation, S.C., P.A., J.A.C., C.B., O.P., A.C., M.G., R.G., J.S. and A.R.; formal analysis, S.C., P.A., M.G., A.R. and A.C.; writing original draft preparation, S.C., P.A., J.A.C., A.C., M.G., R.G. and A.R.; supervision, A.C. and P.A.; project administration, P.A. and A.C.; funding acquisition, P.A., M.G., R.G. and A.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.



**Funding:** This work was supported by the CaPPA project (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) funded by the French National Research Agency (ANR-11-LABX-0005-01) and the ECRIN program supported by the Hauts-de-France Regional Council, the French Ministry of Higher Education and Research and the European Regional Development Fund. The Ph.D. work of S. Chawananon was supported by the MESRI (Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche et de l'Innovation) within the doctoral school of Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED 388). AC is part of the ATMOS project n°872081 funded by the H2020-MSCA-RISE-2019 program.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study is available in the Supplementary Materials.

**Acknowledgments:** The authors are grateful to SOLEIL and the AILES staff for providing a synchrotron beam under Proposal No. 20211555. MG is grateful to A. Maillard for her contribution to the CBS extrapolations.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

**Sample Availability:** Not applicable.

## Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

AILES	Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy
CBS	Complete Basis Set
CD	Centrifugal Distortion
CEM	Controlled Evaporation Mixer
DFT	Density Functional Theory
EC-QCL	External-Cavity Quantum Cascade Laser
ES	Excited State
FF	Furfural
FT	Fourier Transform
FTIR	Fourier Transform InfraRed
FTMW	Fourier Transform MicroWave
FWHM	Full Width at Half Maximum
GS	Ground State
HITRAN	High-Resolution Transmission
IR	InfraRed
ip	In-Plane
MAE	Mean Absolute Error
MP2	Møller-Plesset perturbation theory at 2 <sup>nd</sup> order
MW	MicroWave
oop	out-of-plane
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
PT	Piezoelectric Transducer
QCL	Quantum Cascade Laser
RMS	Root Mean Square
slm	Standard liter per minute
SNR	Signal-to-Noise Ratio
SOA	Secondary Organic Aerosol
SOLEIL	Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE
SPIRALES	SPectroscopie InfraRouge Accordable par Laser dans une Expansion Supersonique
VOC	Volatile Organic Compound
VUV	Visible-UltraViolet

## References

1. Edye, L.A.; Richards, G.N. Analysis of Condensates from Wood Smoke: Components Derived from Polysaccharides and Lignins. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1133–1137. [CrossRef]
2. Andreae, M.O.; Merlet, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Glob. Biogeochem. Cycles* **2001**, *15*, 955–966. [CrossRef]
3. Paczkowski, S.; Paczkowska, M.; Dippel, S.; Schulze, N.; Schütz, S.; Sauerwald, T.; Weiß, A.; Bauer, M.; Gottschald, J.; Kohl, C.D. The olfaction of a fire beetle leads to new concepts for early fire warning systems. *Sens. Actuators B Chem.* **2013**, *183*, 273–282. [CrossRef]
4. Colmenar, I.; Martín, P.; Cabañas, B.; Salgado, S.; Villanueva, F.; Ballesteros, B. Evaluation of the SOA Formation in the Reaction of Furfural with Atmospheric Oxidants. *Atmosphere* **2020**, *11*, 927. [CrossRef]
5. Al Ali, F.; Coeur, C.; Houzel, N.; Bouya, H.; Tomas, A.; Romanias, M.N. Rate Coefficients for the Gas-Phase Reactions of Nitrate Radicals with a Series of Furan Compounds. *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 8674–8681. [CrossRef]
6. Doiseau, A.C. Déshydratation Catalytique du Xylose en Furfural. Ph.D. Thesis. 2014. Available online: <https://theses.hal.science/tel-01127442> (accessed on 1 April 2023).
7. Little, T.S.; Qiu, J.; Durig, J.R. Asymmetric torsional potential function and conformational analysis of furfural by far infrared and Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1989**, *45*, 789–794. [CrossRef]
8. Ferreira da Silva, F.; Lange, E.; Limão-Vieira, P.; Jones, N.C.; Hoffmann, S.V.; Hubin-Franskin, M.J.; Delwiche, J.; Brunger, M.J.; Neves, R.F.C.; Lopes, M.C.A.; et al. Electronic excitation of furfural as probed by high-resolution vacuum ultraviolet spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, and ab initio calculations. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 144308. [CrossRef]
9. Johnson, T.J.; Profeta, L.T.M.; Sams, R.L.; Griffith, D.W.T.; Yokelson, R.L. An infrared spectral database for detection of gases emitted by biomass burning. *Vib. Spectrosc.* **2010**, *53*, 97–102. [CrossRef]
10. Motiyenko, R.A.; Alekseev, E.A.; Dyubko, S.F.; Lovas, F.J. Microwave spectrum and structure of furfural. *J. Mol. Spectrosc.* **2006**, *240*, 93–101. [CrossRef]
11. Gregory, C.; van Wijngaarden, J. Investigation of the rotamers of 3-furfural by microwave spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.* **2020**, *373*, 111374. [CrossRef]
12. Asselin, P.; Bruckhuisen, J.; Roucou, A.; Goubet, M.; Martin-Drumel, M.A.; Jabri, A.; Belkhdouja, Y.; Soulard, P.; Georges, R.; Cuisset, A. Jet-cooled rovibrational spectroscopy of methoxyphenols using two complementary FTIR and QCL based spectrometers. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 194302. [CrossRef] [PubMed]
13. Herzberg, G.; Spinks, J. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; Molecular Spectra and Molecular Structure, D. Van Nostrand Company: New York, NY, USA, 1939.
14. Adámek, P.; Volka, K.; Ksandr, Z.; Stibor, I. Vibrational spectra of 2-furaldehyde. *J. Mol. Spectrosc.* **1973**, *47*, 252–267. [CrossRef]
15. Motiyenko, R.; Alekseev, E.; Dyubko, S. Microwave spectroscopy of furfural in vibrationally excited states. *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *244*, 9–12. [CrossRef]
16. Western, C.M. PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2017**, *186*, 221–242. [CrossRef]
17. Gruet, S.; Piralí, O.; Goubet, M.; Tokaryk, D.W.; Brechignac, P. High-Resolution Far-Infrared Spectroscopy of N-Substituted Two-Ring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: An Extended Study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 95–105. [CrossRef] [PubMed]
18. Bteich, S.; Goubet, M.; Motiyenko, R.; Margulès, L.; Huet, T. Vibrational dynamic and spectroscopic molecular parameters of trans-Methylglyoxal, a gaseous precursor of secondary organic aerosols. *J. Mol. Spectrosc.* **2018**, *348*, 124–129. [CrossRef]
19. Roucou, A.; Goubet, M.; Kleiner, I.; Bteich, S.; Cuisset, A. Large Amplitude Torsions in Nitrotoluene Isomers Studied by Rotational Spectroscopy and Quantum Chemistry Calculations. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 2523–2538. [CrossRef]
20. Montgomery, J.; Michels, H.; Fournier, J. Second Moments and Rotational Spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.* **2016**, *325*, 42–49. [CrossRef]
21. Kochanov, R.; Gordon, I.; Rothman, L.; Shine, K.; Sharpe, S.; Johnson, T.; Wallington, T.; Harrison, J.; Bernath, P.; Birk, M.; et al. Infrared absorption cross-sections in HITRAN2016 and beyond: Expansion for climate, environment, and atmospheric applications. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2019**, *230*, 172–221. [CrossRef]
22. Senent, M.L.; Dalbouha, S.; Cuisset, A.; Sadovskii, D. Theoretical Spectroscopic Characterization at Low Temperatures of Dimethyl Sulfoxide: The Role of Anharmonicity. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 9644–9652. [CrossRef]
23. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16 Revision C.01*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
24. Kendall, R.A.; Dunning, T.H., Jr.; Harrison, R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806. [CrossRef]
25. Woon, D.E.; Dunning, T.H., Jr. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. VI. Second row A2 and first row/second row AB diatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8877–8893. [CrossRef]
26. Barone, V. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014108. [CrossRef]
27. Biczysko, M.; Panek, P.; Scalmani, G.; Bloino, J.; Barone, V. Harmonic and Anharmonic Vibrational Frequency Calculations with the Double-Hybrid B2PLYP Method: Analytic Second Derivatives and Benchmark Studies. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2115–2125. [CrossRef] [PubMed]

28. Grimme, S.; Steinmetz, M. Effects of London dispersion correction in density functional theory on the structures of organic molecules in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16031–16042. [[CrossRef](#)]
29. Pirali, O.; Goubet, M.; Boudon, V.; D'Accolti, L.; Fusco, C.; Annese, C. Characterization of isolated 1-aza-adamantan-4-one (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO) from microwave, millimeter-wave and infrared spectroscopy supported by electronic structure calculations. *J. Mol. Spectrosc.* **2017**, *338*, 6–14. [[CrossRef](#)]
30. Cirtog, M.; Asselin, P.; Soulard, P.; Tremblay, B.; Madebène, B.; Alikhani, M.E.; Georges, R.; Moudens, A.; Goubet, M.; Huet, T.R.; et al. The (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O Hydrogen Bonded Complex. Ab Initio Calculations and Fourier Transform Infrared Spectroscopy from Neon Matrix and a New Supersonic Jet Experiment Coupled to the Infrared AILES Beamline of Synchrotron SOLEIL. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2523–2532. [[CrossRef](#)]
31. Asselin, P.; Potapov, A.; Turner, A.C.; Boudon, V.; Bruel, L.; Gaveau, M.A.; Mons, M. Conformational landscape of the SF<sub>6</sub> dimer as revealed by high resolution infrared spectroscopy and complexation with rare gas atoms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 17224–17232. [[CrossRef](#)]
32. Jabri, A.; Belkhodja, Y.; Berger, Y.; Kleiner, I.; Asselin, P. High resolution rovibrational analysis of dimethyl sulfide spectrum in the 10 μm atmospheric window combining supersonic jet-quantum cascade laser and FTIR spectroscopies. *J. Mol. Spectrosc.* **2018**, *349*, 32–36. [[CrossRef](#)]
33. Gordon, I.; Rothman, L.; Hargreaves, R.; Hashemi, R.; Karlovets, E.; Skinner, F.; Conway, E.; Hill, C.; Kochanov, R.; Tan, Y.; et al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2022**, *277*, 107949. [[CrossRef](#)]
34. Belkhodja, Y.; Loreau, J.; Van der Avoird, A.; Berger, Y.; Asselin, P. Intermolecular dynamics of NH<sub>3</sub>-rare gas complexes in the ν<sub>2</sub> umbrella region of NH<sub>3</sub> investigated by rovibrational laser jet-cooled spectroscopy and ab initio calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 10864–10874. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Brookes, M.D.; Xia, C.; Anstey, J.A.; Fulsom, B.G.; Au Yong, K.X.; King, J.M.; McKellar, A.R.W. Tunable diode laser spectrometer for pulsed supersonic jets: application to weakly-bound complexes and clusters. *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, *60*, 3235–3242. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

**Disclaimer/Publisher's Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.



## Conclusion et perspectives

Cette thèse regroupe mes travaux en donnant une vue d'ensemble sur la caractérisation spectroscopique de molécules, en particulier des HAP et leurs dérivés. Ces travaux s'appuient sur une approche couplant théorie et expérience présentée dans ce manuscrit. Cette approche repose, d'une part, sur l'utilisation de calculs de chimie quantique permettant de décrire la structure et donc d'obtenir les propriétés physico-chimiques de l'espèce chimique telles que ses constantes de rotation, la projection de son moment dipolaire sur les axes d'inertie et son énergie et, d'autre part, la spectroscopie comme outil d'analyse. Cette combinaison permet d'établir des prédictions à partir des calculs qui servent à analyser et à comprendre les spectres, jusqu'à créer des modèles reproduisant les spectres observés. Cette approche n'est pas unilatérale : en effet, un retour vers la théorie est parfois nécessaire afin d'obtenir d'autres éléments pour mieux comprendre l'expérience.

Les propriétés physiques et la réactivité chimique d'une molécule sont principalement influencées par sa structure, sa flexibilité, et sa dynamique interne. Il est donc essentiel de disposer d'informations structurales précises pour prédire et comprendre les interactions entre la molécule et son environnement. La spectroscopie rotationnelle est utilisée comme outil, pour déterminer, sans ambiguïté, la structure en phase gazeuse de différents types de molécules d'intérêt atmosphérique. Les spectres de rotation pure peuvent être utilisés comme empreintes digitales pour la détection sans ambiguïté des systèmes étudiés dans l'atmosphère, mais aussi dans le milieu interstellaire. Dans un contexte atmosphérique, la flexibilité structurale et les sites d'hydratation caractérisés par microsolvatation représentent un point de départ pour comprendre la formation et la stabilité des aérosols secondaires, qui modifient et perturbent les processus atmosphériques. L'étude des complexes de Van der Waals permet de mettre en valeur les liaisons inter-moléculaires au sein de ces édifices telles que les liaisons hydrogènes. Ces liaisons,

que l'on peut aussi rencontrer au sein d'une unique structure, ont un intérêt grandissant ces dernières décennies, car elles sont notamment importantes vis-à-vis de la stabilisation de nombreuses espèces aussi bien d'intérêt atmosphérique que biologique.

L'étude de l'hydratation des naphaldéhydes, un oxy-HAP a permis de décrire les structures des mono-hydrates en combinant calculs de chimie quantique et spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier. Cette étude a pu mettre en valeur les préférences structurales et les caractères hygroscopiques de ces molécules, en particulier, en les comparant : le  $\beta$ -naphaldéhyde serait plus hydrophile que l'autre isomère, le  $\alpha$ -naphaldéhyde. Cette étude a combiné d'autres éléments théoriques tels que les calculs NBO, QTAIM et *counterpoise* afin de discuter de la microsolvatation, des propriétés hydrophiles et des énergies mises en jeu dans ce processus. La planarité des structures a également été un point important de cette étude en alliant expérience et simulation. D'autres études sont possibles, reposant sur le même schéma, sur le nitro-naphthalène et le phthalide, deux CAP issus de l'oxydation du naphthalène. Ces études pourront être comparées à celle déjà réalisée dans ce manuscrit, en particulier le nitro-naphthalène qui possède une structure similaire. L'étude du phthalide, présentée dans ce manuscrit, a déjà débuté avec l'utilisation du Spectromètre à Dérive de Fréquences et montre d'ores et déjà une bonne analyse du spectre de la molécule mère.

Ce manuscrit montre l'avancement du développement instrumental d'un injecteur pulsé à décharge, couplé avec un système chauffant pour la vaporisation de condensables, pour l'étude d'espèces à couche ouverte en laboratoire, une première dans le domaine puisqu'il n'en existe pas dans la gamme micro-onde à notre connaissance. Plusieurs produits de décharge ont été détectés tels que le prop-1-yne ( $C_3H_4$ ) mais aussi deux radicaux, le radical  $C_4H$  et le radical  $C_5H$ , ce qui offre de belles perspectives quant à l'utilisation future de cet injecteur. L'utilisation du mélange cristal ( $He, Cl_2$ ), dilué dans de l'argon, semble augmenter les signaux du butadiynyle  $C_4H$  et du  $C_5H$ , du moins faciliter sa production et donc sa détectabilité. Cependant, les recherches doivent être approfondies sur d'autres espèces afin de confirmer les résultats. Une liste d'améliorations a été donnée.

Une autre étude, d'intérêt atmosphérique, concerne l'étude du paysage conformationnel des nitrométhoxyphénols et de leur microsolvatation. Ces molécules ont été détectées au sein d'aérosols produits en chambre de simulation et montrent un comportement qui diffère concernant leurs caractères hydrophiles, le but étant de faire le lien entre hygro-

scopicit  et microsolvation. Ce projet est issu d'une collaboration inter-laboratoires voulant associer étude macroscopique et échelle moléculaire.

D'autres études issues de projets auxquels j'ai eu l'opportunité de participer sont également présentées dans ce manuscrit. On citera le cas du furfural, pour lequel une étude vibrationnelle a été réalisée. Elle combine l'association de deux techniques de spectroscopie haute résolution dans l'infrarouge moyen refroidies par jet, l'une basée sur une source global/synchrotron (dispositif JET-AILES) et l'autre basée sur des sources QCL (dispositif SPIRALES), ainsi que le support de calculs anharmoniques de chimie quantique. Cette étude a permis de mesurer, de résoudre et d'attribuer sept bandes rovibrationnelles pour le conformère *trans* et deux bandes supplémentaires pour le conformère *cis* du 2-furfural. Les paramètres moléculaires issus des modèles permettent de reproduire les spectres de cette région spectrale avec la précision expérimentale et sont capables de reproduire les sections efficaces, par extrapolation, servant aux mesures atmosphériques, ce que nos essais attestent en comparant les données de HITRAN. L'étude du chlomalonald hyde fait également partie de ces projets. L'analyse dans le domaine centimétrique a permis d'identifier les isotopologues chlorés et un des carbonés. L'extrapolation dans le domaine millimétrique a été réalisée et a permis d'attribuer certaines transitions. Cependant, il a pu être observé que certains  tats semblaient être perturbés, rendant l'analyse plus complexe que prévu. L'analyse doit être poussée afin d'identifier l'ensemble des isotopologues mais aussi l'effet tunnel déjà observé en matrice cryogénique.

Le développement instrumental présenté dans ce manuscrit ouvre la voie vers l'étude des radicaux ainsi que leur réactivité. Les études de microsolvation discutées tendent à faire le lien avec l'hygroscopicité, afin d'expliquer les propriétés macroscopiques à partir de l'échelle moléculaire. De nouveaux projets sont en cours, tels que l'ablation laser, ainsi que la possibilité d'atteindre des fréquences plus faibles avec le spectromètre à dérive de fréquence. Ces projets ont pour but d'étudier des espèces moins volatiles ou qui peuvent se dégrader ainsi que des molécules plus grandes et des agrégats.





# Bibliographie

- [1] J. L. JIMENEZ et al. « Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere ». In : *Science* 326.5959 (déc. 2009), p. 1525-1529. ISSN : 0036-8075. DOI : 10.1126/science.1180353.
- [2] A. CICOLELLA. « Les composés organiques volatils (COV) : définition, classification et propriétés ». In : *Revue des Maladies Respiratoires* 25.2 (fév. 2008), p. 155-163. ISSN : 07618425. DOI : 10.1016/S0761-8425(08)71513-4.
- [3] David JOHNSON et George MARSTON. « The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere ». In : *Chemical Society Reviews* 37.4 (2008), p. 699. ISSN : 0306-0012. DOI : 10.1039/b704260b.
- [4] P. FORSTER et al. *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing Chapter 2*. United Kingdom : Cambridge University Press, 2007. ISBN : 978-0521-70596-7.
- [5] J. LELIEVELD et al. « The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale ». In : *Nature* 525.7569 (sept. 2015), p. 367-371. ISSN : 0028-0836. DOI : 10.1038/nature15371.
- [6] Véronique PERRAUD et al. « Nonequilibrium atmospheric secondary organic aerosol formation and growth ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109.8 (fév. 2012), p. 2836-2841. ISSN : 0027-8424. DOI : 10.1073/pnas.1119909109.
- [7] A. HODZIC et al. « Organic photolysis reactions in tropospheric aerosols : effect on secondary organic aerosol formation and lifetime ». In : *Atmospheric Chemistry and Physics* 15.16 (août 2015), p. 9253-9269. ISSN : 1680-7324. DOI : 10.5194/acp-15-9253-2015.
- [8] Sophie TOMAZ et al. « One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France) : Seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation ». In : *Science of The Total Environment* 565 (sept. 2016), p. 1071-1083. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2016.05.137.

- [9] Henk C.A. BRANDT et William P. WATSON. « Monitoring Human Occupational and Environmental Exposures to Polycyclic Aromatic Compounds ». In : *The Annals of Occupational Hygiene* 47.5 (juil. 2003), p. 349-378. ISSN : 1475-3162. DOI : 10.1093/annhyg/meg052.
- [10] Michael N. MOORE. *Polycyclic hydrocarbons and cancer*. T. 14. 3. Elsevier, avr. 1980, p. 292. DOI : 10.1016/0048-9697(80)90031-5.
- [11] Huizhong SHEN et al. « Global Atmospheric Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from 1960 to 2008 and Future Predictions ». In : *Environmental Science & Technology* 47.12 (juin 2013), p. 6415-6424. ISSN : 0013-936X. DOI : 10.1021/es400857z.
- [12] Manolis TSAPAKIS et Euripides G. STEPHANOU. « Diurnal Cycle of PAHs, Nitro-PAHs, and oxy-PAHs in a High Oxidation Capacity Marine Background Atmosphere ». In : *Environmental Science & Technology* 41.23 (déc. 2007), p. 8011-8017. ISSN : 0013-936X. DOI : 10.1021/es071160e.
- [13] Ian J. KEYTE, Roy M. HARRISON et Gerhard LAMMEL. « Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review ». In : *Chemical Society Reviews* 42.24 (2013), p. 9333. ISSN : 0306-0012. DOI : 10.1039/c3cs60147a.
- [14] K RAVINDRA, R SOKHI et R VANGRIEKEN. « Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : Source attribution, emission factors and regulation ». In : *Atmospheric Environment* 42.13 (avr. 2008), p. 2895-2921. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2007.12.010.
- [15] Georgios KARAVALAKIS et al. « Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2 : Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions ». In : *Science of The Total Environment* 409.4 (jan. 2011), p. 738-747. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2010.11.010.
- [16] Ali AKHERATI et al. « Oxygenated Aromatic Compounds are Important Precursors of Secondary Organic Aerosol in Biomass-Burning Emissions ». In : *Environmental Science & Technology* 54.14 (juil. 2020), p. 8568-8579. ISSN : 0013-936X. DOI : 10.1021/acs.est.0c01345.
- [17] B. YUAN et al. « VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China ». In : *Atmospheric Chemistry and Physics* 13.17 (sept. 2013), p. 8815-8832. ISSN : 1680-7324. DOI : 10.5194/acp-13-8815-2013.
- [18] Mausumi GOSWAMI et E. ARUNAN. « The hydrogen bond : a molecular beam microwave spectroscopist's view with a universal appeal ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.40 (oct. 2009), p. 8974. ISSN : 1463-9076. DOI : 10.1039/b907708a.

- [19] Neil J. REILLY et al. « Laser-induced fluorescence and dispersed fluorescence spectroscopy of jet-cooled 1-phenylpropargyl radical ». In : *The Journal of Chemical Physics* 130.14 (avr. 2009). ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.3110682.
- [20] Neil J. REILLY et al. « Spectroscopic Observation of the Resonance-Stabilized 1-Phenylpropargyl Radical ». In : *Journal of the American Chemical Society* 130.10 (mar. 2008), p. 3137-3142. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja078342t.
- [21] Stephen E. STEIN et al. « A new path to benzene in flames ». In : *Symposium (International) on Combustion* 23.1 (jan. 1991), p. 85-90. ISSN : 00820784. DOI : 10.1016/S0082-0784(06)80245-6.
- [22] Rudolf CRIEGEE et Gotthilf WENNER. « Die Ozonisierung des 9,10-Oktalins ». In : *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 564.1 (juil. 1949), p. 9-15. ISSN : 00754617. DOI : 10.1002/jlac.19495640103.
- [23] T. J. BALLE et W. H. FLYGARE. « Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source ». In : *Review of Scientific Instruments* 52.1 (jan. 1981), p. 33-45. ISSN : 0034-6748. DOI : 10.1063/1.1136443.
- [24] Walter GORDY, Robert L COOK et Arnold WEISSBERGER. *Microwave molecular spectra*. T. 18. Wiley New York, 1984.
- [25] C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW. *Microwave Spectroscopy*. Dover books on physics. Dover Publications, 2013. ISBN : 9780486162317. URL : <https://books.google.fr/books?id=f33CAgAAQBAJ>.
- [26] H.W. KROTO. *Molecular Rotation Spectra*. Dover phoenix editions. Dover Publications, 2003. ISBN : 9780486495408. URL : <https://books.google.fr/books?id=fyjJwAEACAAJ>.
- [27] P.R. BUNKER et P. JENSEN. *Fundamentals of Molecular Symmetry*. Series in Chemical Physics. Taylor & Francis, 2004. ISBN : 9780750309417. URL : <https://books.google.fr/books?id=jhIrUtaNiowC>.
- [28] J.M. HOLLAS. *Modern Spectroscopy*. Wiley, 2004. ISBN : 9780470094716. URL : <https://books.google.fr/books?id=1VyXQZkcKkKc>.
- [29] E. SCHRÖDINGER. « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules ». In : *Physical Review* 28.6 (déc. 1926), p. 1049-1070. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.28.1049. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- [30] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie der Molekeln ». In : *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457-484. ISSN : 15213889. DOI : 10.1002/andp.19273892002.

- [31] Alfred BAUDER. *Fundamentals of Rotational Spectroscopy*. 2011. ISBN : 9780470749593. DOI : 10.1002/9780470749593.hrs002.
- [32] Carl ECKART. « Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules ». In : *Physical Review* 47.7 (avr. 1935), p. 552-558. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.47.552. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1755-6724.13655%20https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.47.552>.
- [33] R.N. ZARE. *Angular Momentum : Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. 99-0102851-5. Wiley, 1988. ISBN : 9780471858928. URL : <https://books.google.dk/books?id=kDQ31MBZxioC>.
- [34] Brati Sankar RAY. « Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels ». In : *Zeitschrift für Physik* 78.1-2 (1932), p. 74-91. ISSN : 14346001. DOI : 10.1007/BF01342264.
- [35] Roman MOTIYENKO. *Note de cours - Spectroscopie de vibration-rotation*. 2019.
- [36] Daniel KIVELSON et E. BRIGHT WILSON. « Approximate treatment of the effect of centrifugal distortion on the rotational energy levels of asymmetric-rotor molecules ». In : *The Journal of Chemical Physics* 20.10 (1952), p. 1575-1579. ISSN : 00219606. DOI : 10.1063/1.1700219.
- [37] E. Bright WILSON et J. B. HOWARD. « The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules : I. Mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules ». In : *The Journal of Chemical Physics* 4.4 (1936), p. 260-268. ISSN : 00219606. DOI : 10.1063/1.1749833.
- [38] E. Bright WILSON. « The effect of rotational distortion on the thermodynamic properties of water and other polyatomic molecules ». In : *The Journal of Chemical Physics* 4.8 (1936), p. 526-528. ISSN : 00219606. DOI : 10.1063/1.1749895.
- [39] James K.G. WATSON. « Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules ». In : *The Journal of Chemical Physics* 46.5 (mai 1967), p. 1935-1949. ISSN : 00219606. DOI : 10.1063/1.1840957.
- [40] T HELGAKER, P JORGENSEN et J OLSEN. *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley, 2013. ISBN : 9781118531471. URL : <https://books.google.fr/books?id=APjLWFFxWkQC>.
- [41] A SZABO et N L OSTLUND. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1996. ISBN : 9780486691862. URL : <https://books.google.fr/books?id=6mV9gYzEkgIC>.

- [42] Reiner M. DREIZLER et Eberhard K. U. GROSS. *Density Functional Theory : An Approach to the Many- Body Problem*. Springer Berlin Heidelberg, 1990, p. 304. ISBN : 978-3-642-86107-9. arXiv : arXiv:1007.1648v1. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470447710%5Cnhttp://link.springer.com/10.1007/978-3-642-86105-5>.
- [43] Wolfram KOCH et Max C. HOLTHAUSEN. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley, 2001. ISBN : 9783527802814. DOI : 10.1002/3527600043. URL : <https://books.google.fr/books?id=qm5cCwAAQBAJ>.
- [44] R G PARR et Y WEITAO. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1994. ISBN : 9780195357738. URL : <https://books.google.fr/books?id=mG0pScSIwU4C>.
- [45] P W ATKINS et R S FRIEDMAN. *Molecular Quantum Mechanics*. T. 9. 3. OUP Oxford, mar. 1956, p. 42-44. ISBN : 9780199541423. DOI : 10.1063/1.3059924. URL : <https://books.google.fr/books?id=9k-cAQAQBAJ>.
- [46] D. R. HARTREE. « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.1 (jan. 1928), p. 111-132. ISSN : 0305-0041. DOI : 10.1017/S0305004100011920.
- [47] D. R. HARTREE. « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.1 (jan. 1928), p. 89-110. ISSN : 0305-0041. DOI : 10.1017/S0305004100011919.
- [48] D. R. HARTREE. « The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.3 (juil. 1928), p. 426-437. ISSN : 0305-0041. DOI : 10.1017/S0305004100015954.
- [49] V. FOCK. « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems ». In : *Zeitschrift für Physik* 61.1-2 (jan. 1930), p. 126-148. ISSN : 14346001. DOI : 10.1007/BF01340294.
- [50] J. C. SLATER. « Note on Hartree's Method ». In : *Physical Review* 35.2 (jan. 1930), p. 210-211. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.35.210.2.
- [51] Chr MØLLER et M. S. PLESSET. « Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems ». In : *Physical Review* 46.7 (oct. 1934), p. 618-622. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.46.618.
- [52] Erwin SCHRÖDINGER. « Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinem ». In : *Annalen der Physik* 384.8 (1926), p. 734-756. ISSN : 00033804. DOI : 10.1002/andp.19263840804.

- [53] Bernard LEVY et Gaston BERTHIER. « Generalized Brillouin theorem for multiconfigurational SCF theories ». In : *International Journal of Quantum Chemistry* 3.2 (mar. 1969), p. 247-247. ISSN : 0020-7608. DOI : 10.1002/qua.560030213.
- [54] Peter J. KNOWLES, Claudia HAMPEL et Hans-Joachim WERNER. « Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions ». In : *The Journal of Chemical Physics* 99.7 (oct. 1993), p. 5219-5227. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.465990.
- [55] Jiří ČIŽEK et J. PALDUS. « Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methods ». In : *International Journal of Quantum Chemistry* 5.4 (juil. 1971), p. 359-379. ISSN : 1097461X. DOI : 10.1002/qua.560050402.
- [56] Jiří ČIŽEK. « On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods ». In : *The Journal of Chemical Physics* 45.11 (déc. 1966), p. 4256-4266. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.1727484.
- [57] Peter J. KNOWLES, Claudia HAMPEL et Hans-Joachim WERNER. « Erratum : “Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions” [J. Chem. Phys. 99, 5219 (1993)] ». In : *The Journal of Chemical Physics* 112.6 (fév. 2000), p. 3106-3107. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.480886.
- [58] L. H. THOMAS. « The calculation of atomic fields ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23.5 (jan. 1927), p. 542-548. ISSN : 0305-0041. DOI : 10.1017/S0305004100011683.
- [59] E FERMI. « A statistical method for determining some properties of the atom. » In : *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti* 6.December (1927), p. 602-607. ISSN : 0001-4435.
- [60] P. A. M. DIRAC. « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26.3 (juil. 1930), p. 376-385. ISSN : 0305-0041. DOI : 10.1017/S0305004100016108.
- [61] J. C. SLATER. « A Simplification of the Hartree-Fock Method ». In : *Physical Review* 81.3 (fév. 1951), p. 385-390. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.81.385.
- [62] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». In : *Physical Review* 136.3B (nov. 1964), B864-B871. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.136.B864.

- [63] Reiner M. DREIZLER et Eberhard K. U. GROSS. *Density Functional Theory : An Approach to the Many- Body Problem*. Springer Berlin Heidelberg, 1990, p. 304. ISBN : 978-3-642-86107-9. arXiv : arXiv:1007.1648v1.
- [64] Wolfram KOCH et Max C. HOLTHAUSEN. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley, 2001. ISBN : 9783527802814. DOI : 10.1002/3527600043. URL : <https://books.google.fr/books?id=qm5cCwAAQBAJ>.
- [65] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». In : *Physical Review* 140.4A (nov. 1965), A1133-A1138. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [66] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER. « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method ». In : *Physical Review Letters* 45.7 (août 1980), p. 566-569. ISSN : 0031-9007. DOI : 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [67] S. H. VOSKO, L. WILK et M. NUSAIR. « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis ». In : *Canadian Journal of Physics* 58.8 (août 1980), p. 1200-1211. ISSN : 0008-4204. DOI : 10.1139/p80-159.
- [68] John P. PERDEW et Yue WANG. « Erratum : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)] ». In : *Physical Review B* 98.7 (août 2018), p. 079904. ISSN : 2469-9950. DOI : 10.1103/PhysRevB.98.079904.
- [69] A. D. BECKE. « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior ». In : *Physical Review A* 38.6 (sept. 1988), p. 3098-3100. ISSN : 0556-2791. DOI : 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [70] Chengteh LEE, Weitao YANG et Robert G. PARR. « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density ». In : *Physical Review B* 37.2 (jan. 1988), p. 785-789. ISSN : 0163-1829. DOI : 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [71] John P. PERDEW et al. « Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation ». In : *Physical Review B* 46.11 (sept. 1992), p. 6671-6687. ISSN : 0163-1829. DOI : 10.1103/PhysRevB.46.6671.
- [72] Kieron BURKE, John P. PERDEW et Yue WANG. « Derivation of a Generalized Gradient Approximation : The PW91 Density Functional ». In : *Electronic Density Functional Theory*. Boston, MA : Springer US, 1998, p. 81-111. DOI : 10.1007/978-1-4899-0316-7\_7.

- [73] John P. PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF. « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». In : *Physical Review Letters* 77.18 (oct. 1996), p. 3865-3868. ISSN : 0031-9007. DOI : 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [74] Axel D. BECKE. « A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories ». In : *The Journal of Chemical Physics* 98.2 (jan. 1993), p. 1372-1377. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.464304.
- [75] Axel D. BECKE. « Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange ». In : *The Journal of Chemical Physics* 98.7 (avr. 1993), p. 5648-5652. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.464913.
- [76] P. J. STEPHENS et al. « Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 98.45 (nov. 1994), p. 11623-11627. ISSN : 0022-3654. DOI : 10.1021/j100096a001.
- [77] Axel D. BECKE. « Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing ». In : *The Journal of Chemical Physics* 104.3 (jan. 1996), p. 1040-1046. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.470829.
- [78] Axel D. BECKE. « Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals ». In : *The Journal of Chemical Physics* 107.20 (nov. 1997), p. 8554-8560. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.475007.
- [79] Hartmut L. SCHMIDER et Axel D. BECKE. « Optimized density functionals from the extended G2 test set ». In : *The Journal of Chemical Physics* 108.23 (juin 1998), p. 9624-9631. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.476438.
- [80] Yan ZHAO et Donald G. TRUHLAR. « The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function ». In : *Theoretical Chemistry Accounts* 120.1-3 (mai 2008), p. 215-241. ISSN : 1432-881X. DOI : 10.1007/s00214-007-0310-x.
- [81] Stefan GRIMME. « Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections ». In : *Journal of Computational Chemistry* 25.12 (sept. 2004), p. 1463-1473. ISSN : 0192-8651. DOI : 10.1002/jcc.20078.
- [82] Stefan GRIMME et al. « A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu ». In : *The Journal of Chemical Physics* 132.15 (avr. 2010). ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.3382344.



- [83] Stefan GRIMME. « Density functional theory with London dispersion corrections ». In : *WIREs Computational Molecular Science* 1.2 (mar. 2011), p. 211-228. ISSN : 1759-0876. DOI : 10.1002/wcms.30.
- [84] Erin R. JOHNSON et Axel D. BECKE. « A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions ». In : *The Journal of Chemical Physics* 123.2 (juil. 2005). ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.1949201.
- [85] Erin R. JOHNSON et Axel D. BECKE. « A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions : Inclusion of higher-order corrections ». In : *The Journal of Chemical Physics* 124.17 (mai 2006). ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.2190220.
- [86] J. C. SLATER. « Atomic Shielding Constants ». In : *Physical Review* 36.1 (juil. 1930), p. 57-64. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.36.57.
- [87] S. F. BOYS. « Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 200.1063 (fév. 1950), p. 542-554. ISSN : 0080-4630. DOI : 10.1098/rspa.1950.0036.
- [88] Enrico CLEMENTI. « Tables of Atomic Functions ». In : *IBM Journal of Research and Development* 9.1 (2010), p. 87-89. ISSN : 0018-8646. DOI : 10.1147/jrd.1965.5392159.
- [89] R. DITCHFIELD, W. J. HEHRE et J. 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 (jan. 1971), p. 724-728. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.1674902.
- [90] R. KRISHNAN et al. « Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions ». In : *The Journal of Chemical Physics* 72.1 (jan. 1980), p. 650-654. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.438955.
- [91] Thom H. DUNNING. « 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 (jan. 1989), p. 1007-1023. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.456153.
- [92] David E. WOON et Thom H. DUNNING. « 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 (nov. 1994), p. 8877-8893. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.468080.
- [93] S.F. BOYS et F. BERNARDI. « The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors ». In : *Molecular Physics* 19.4 (oct. 1970), p. 553-566. ISSN : 0026-8976. DOI : 10.1080/00268977000101561.

- [94] Roy DENNINGTON, Todd A KEITH et John M MILLAM. *GaussView Version 6*. 2019.
- [95] *Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 654*. URL : <https://www.chemcraftprog.com>.
- [96] Philipp PRACTH, Fabian BOHLE et Stefan GRIMME. « Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.14 (2020), p. 7169-7192. ISSN : 1463-9076. DOI : 10.1039/C9CP06869D.
- [97] H. DREIZLER. « Experiences with microwave Fourier transform spectroscopy of molecular gases ». In : *Molecular Physics* 59.1 (sept. 1986), p. 1-28. ISSN : 0026-8976. DOI : 10.1080/00268978600101881.
- [98] Samir KASSI. « Développement d'un spectromètre micro-ondes à transformée de Fourier : applications spectroscopiques : des molécules stables aux complexes de Van der Waals ». 2000LIL10143. Thèse de doct. 2000, 1 vol. (399 p.) URL : <http://www.theses.fr/2000LIL10143>.
- [99] D PETITPREZ. *Spectroscopie à impulsions micro-ondes*. 2002. URL : <https://books.google.fr/books?id=jACC0gAACAAJ>.
- [100] Gordon G. BROWN et al. « The rotational spectrum of epifluorohydrin measured by chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 238.2 (août 2006), p. 200-212. ISSN : 00222852. DOI : 10.1016/j.jms.2006.05.003.
- [101] Gordon G. BROWN et al. « A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation ». In : *Review of Scientific Instruments* 79.5 (mai 2008). ISSN : 0034-6748. DOI : 10.1063/1.2919120.
- [102] Noureddin OSSEIRAN. « Spectroscopic characterization of molecules of atmospheric interest : internal dynamics and microsolvation with hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) ». Thèse de doct. 2021. URL : <http://www.theses.fr/2021LILUR062/document>.
- [103] Gael MOURET et al. « Versatile Sub-THz Spectrometer for Trace Gas Analysis ». In : *IEEE Sensors Journal* 13.1 (jan. 2013), p. 133-138. ISSN : 1530-437X. DOI : 10.1109/JSEN.2012.2227055. URL : <http://ieeexplore.ieee.org/document/6353492/>.
- [104] Anthony ROUCOU. « Spectroscopie haute résolution de spectres rotationnellement denses dédiée à la détection en phase gazeuse de molécules d'intérêt environnemental et défense ». Thèse de doct. 2018. URL : <http://www.theses.fr/2018DUNK0482/document>.

- [105] G SCOLE. *Atomic and Molecular Beam Methods*. Vol. 1. Oxford University Press, 1988. ISBN : 9780195042801. URL : <https://books.google.fr/books?id=zPHPngEACAAJ>.
- [106] G. Barratt PARK et Robert W. FIELD. « Perspective : The first ten years of broadband chirped pulse Fourier transform microwave spectroscopy ». In : *The Journal of Chemical Physics* 144.20 (mai 2016). ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.4952762.
- [107] R.A. MOTIYENKO et al. « Centrifugal distortion analysis of the rotational spectrum of aziridine : Comparison of different Hamiltonians ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 264.2 (déc. 2010), p. 94-99. ISSN : 00222852. DOI : 10.1016/j.jms.2010.09.007.
- [108] Olena ZAKHARENKO et al. « Terahertz spectroscopy of deuterated formaldehyde using a frequency multiplication chain ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 317 (nov. 2015), p. 41-46. ISSN : 00222852. DOI : 10.1016/j.jms.2015.09.005.
- [109] Olena ZAKHARENKO. « Spectroscopie THz de molécules atmosphériques : application à l'étude de composés organiques volatils ». Thèse de doct. 2016. URL : <http://www.theses.fr/2016LIL10018/document>.
- [110] Luyao ZOU et al. « Millimeter-wave emission spectrometer based on direct digital synthesis ». In : *Review of Scientific Instruments* 91.6 (juin 2020). ISSN : 0034-6748. DOI : 10.1063/5.0004461.
- [111] Claudia E. BANCEU et al. « Reactions of Methylated Naphthalenes with Hydroxyl Radicals Under Simulated Atmospheric Conditions ». In : *Polycyclic Aromatic Compounds* 18.4 (juil. 2001), p. 415-425. ISSN : 1040-6638. DOI : 10.1080/10406630108233818.
- [112] Manuel GOUBET et al. « Conformational Landscape of Oxygen-Containing Naphthalene Derivatives ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 124.22 (juin 2020), p. 4484-4495. ISSN : 1089-5639. DOI : 10.1021/acs.jpca.0c01188. arXiv : 2005.09538.
- [113] G R DESIRAJU et T STEINER. *The Weak Hydrogen Bond : In Structural Chemistry and Biology*. IUCr monographs on crystallography. Oxford University Press, 2001. ISBN : 9780198509707. URL : <https://books.google.fr/books?id=a-j-pjov8DW0C>.
- [114] Hailiang ZHAO et al. « Hydrogen Bonding Interaction between Atmospheric Gaseous Amides and Methanol ». In : *International Journal of Molecular Sciences* 18.1 (déc. 2016), p. 4. ISSN : 1422-0067. DOI : 10.3390/ijms18010004.

- [115] E. M. NEEMAN, N. OSSEIRAN et T. R. HUET. « The conformational landscape of myrtenol : The structure of the hydroxymethyl group and its robustness upon hydration ». In : *The Journal of Chemical Physics* 156.12 (mar. 2022). ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/5.0084562.
- [116] Nouredin OSSEIRAN et al. « Insights into the non-covalent interactions of hydrogen sulfide with fenchol and fenchone from a gas-phase rotational study ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.39 (2022), p. 24007-24011. ISSN : 1463-9076. DOI : 10.1039/D2CP03368B.
- [117] S. BTEICH et al. « Vibrational dynamic and spectroscopic molecular parameters of trans-Methylglyoxal, a gaseous precursor of secondary organic aerosols ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 348 (juin 2018), p. 124-129. ISSN : 1096083X. DOI : 10.1016/j.jms.2017.12.007.
- [118] D. BERNHARD et al. « Dispersion-controlled docking preference : multi-spectroscopic study on complexes of dibenzofuran with alcohols and water ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.29 (2019), p. 16032-16046. ISSN : 1463-9076. DOI : 10.1039/C9CP02635E.
- [119] Shefali BAWEJA et al. « Competition between In-Plane vs Above-Plane Configurations of Water with Aromatic Molecules : Non-Covalent Interactions in 1,4-Naphthoquinone-(H<sub>2</sub>O) 1–3 Complexes ». In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 13.40 (oct. 2022), p. 9510-9516. ISSN : 1948-7185. DOI : 10.1021/acs.jpcllett.2c02618.
- [120] Kazuhiro EGASHIRA, Yasuhiro OHSHIMA et Okitsugu KAJIMOTO. « Structural characterization of 9-cyanoanthracene–water by rotational coherence spectroscopy ». In : *Chemical Physics Letters* 334.4-6 (fév. 2001), p. 285-292. ISSN : 00092614. DOI : 10.1016/S0009-2614(00)01446-9.
- [121] Donatella LORU et al. « How does the composition of a PAH influence its microsolvation? A rotational spectroscopy study of the phenanthrene–water and phenanthridine–water clusters ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.16 (2021), p. 9721-9732. ISSN : 1463-9076. DOI : 10.1039/D1CP00898F.
- [122] M J FRISCH et al. *Gaussian 16 Revision C.01*. 2016.
- [123] Herbert M. PICKETT. « The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 148.2 (août 1991), p. 371-377. ISSN : 00222852. DOI : 10.1016/0022-2852(91)90393-0.
- [124] Eric D. GLENDENING, Clark R. LANDIS et Frank WEINHOLD. « NBO 6.0 : Natural bond orbital analysis program ». In : *Journal of Computational Chemistry* 34.16 (juin 2013), p. 1429-1437. ISSN : 01928651. DOI : 10.1002/jcc.23266.
- [125] E D GLENDENING et al. *NBO 7.0*. Madison, WI, 2018.

- [126] R. F. W. BADER. « Atoms in molecules ». In : *Accounts of Chemical Research* 18.1 (jan. 1985), p. 9-15. ISSN : 0001-4842. DOI : 10.1021/ar00109a003.
- [127] Richard F. W. BADER. « A quantum theory of molecular structure and its applications ». In : *Chemical Reviews* 91.5 (juil. 1991), p. 893-928. ISSN : 0009-2665. DOI : 10.1021/cr00005a013.
- [128] R F W BADER. *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*. International series of monographs on chemistry. Clarendon Press, 1994. URL : <https://books.google.be/books?id=sDptAQAACAAJ>.
- [129] Todd A. KEITH. *AIMAll (Version 19.10.12), TK Gristmill Software*. Overland Park KS, USA, 2019. URL : [aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com).
- [130] Jordan A. CLAUS et al. « The hydration of an oxy-polycyclic aromatic compound : the case of naphthaldehyde ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 25.35 (2023), p. 23667-23677. ISSN : 1463-9076. DOI : 10.1039/D3CP02649C.
- [131] Takeshi OKA. « On negative inertial defect ». In : *Journal of Molecular Structure* 352-353.95 (juin 1995), p. 225-233. ISSN : 00222860. DOI : 10.1016/0022-2860(95)08844-L.
- [132] A. CUISSET et al. « Gas-Phase Vibrational Spectroscopy and Ab Initio Study of Organophosphorous Compounds : Discrimination between Species and Conformers ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 112.39 (oct. 2008), p. 12516-12525. ISSN : 1520-6106. DOI : 10.1021/jp804665h.
- [133] S. CHAWANANON et al. « Characterizing centrosymmetric two-ring PAHs using jet-cooled high resolution mid-infrared laser spectroscopy and anharmonic quantum chemical calculations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 157.6 (août 2022). ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/5.0096777.
- [134] Michaela K. JAHN et al. « The radio spectra of planar aromatic heterocycles : how to quantify and predict the negative inertial defects ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.13 (2017), p. 8970-8976. ISSN : 1463-9076. DOI : 10.1039/C6CP07487A.
- [135] J. CERNICHARO et al. « UNVEILING THE DUST NUCLEATION ZONE OF IRC+10216 WITH ALMA ». In : *The Astrophysical Journal* 778.2 (nov. 2013), p. L25. ISSN : 2041-8205. DOI : 10.1088/2041-8205/778/2/L25. arXiv : 1310.7383.
- [136] José CERNICHARO et al. « Infrared Space Observatory's Discovery of C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, and Benzene in CRL 618 ». In : *The Astrophysical Journal* 546.2 (jan. 2001), p. L123-L126. ISSN : 0004637X. DOI : 10.1086/318871.

- [137] Andrew M. BURKHARDT et al. « Discovery of the Pure Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Indene (c-C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>) with GOTHAM Observations of TMC-1 ». In : *The Astrophysical Journal Letters* 913.2 (juin 2021), p. L18. ISSN : 2041-8205. DOI : 10.3847/2041-8213/abfd3a. arXiv : 2104.15117.
- [138] Brett A. MCGUIRE et al. « Detection of the aromatic molecule benzonitrile (c-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN) in the interstellar medium ». In : *Science* 359.6372 (jan. 2018), p. 202-205. ISSN : 10959203. DOI : 10.1126/science.aao4890. arXiv : 1801.04228.
- [139] Brett A. MCGUIRE et al. « Detection of two interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons via spectral matched filtering ». In : *Science* 371.6535 (mar. 2021), p. 1265-1269. ISSN : 0036-8075. DOI : 10.1126/science.abb7535. arXiv : 2103.09984.
- [140] A. LEGER et J. L. PUGET. « Identification of the unidentified IR emission features of interstellar dust ». In : *Astronomy and Astrophysics* 137 (1984), p. L5-L8.
- [141] L. J. ALLAMANDOLA, A. G. G. M. TIELENS et J. R. BARKER. « Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - Auto exhaust along the Milky Way ». In : *The Astrophysical Journal* 290 (mar. 1985), p. L25. ISSN : 0004-637X. DOI : 10.1086/184435.
- [142] A.G.G.M. TIELENS. « Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules ». In : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 46.1 (sept. 2008), p. 289-337. ISSN : 0066-4146. DOI : 10.1146/annurev.astro.46.060407.145211.
- [143] Jan CAMI et al. « Detection of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in a Young Planetary Nebula ». In : *Science* 329.5996 (sept. 2010), p. 1180-1182. ISSN : 0036-8075. DOI : 10.1126/science.1192035.
- [144] E. K. CAMPBELL et al. « Laboratory confirmation of C<sub>60</sub>+ as the carrier of two diffuse interstellar bands ». In : *Nature* 523.7560 (juil. 2015), p. 322-323. ISSN : 0028-0836. DOI : 10.1038/nature14566.
- [145] H. FEUCHTGRUBER et al. « Detection of Interstellar CH<sub>3</sub> ». In : *The Astrophysical Journal* 535.2 (juin 2000), p. L111-L114. ISSN : 0004637X. DOI : 10.1086/312711.
- [146] Lucy M. ZIURYS. « The chemistry in circumstellar envelopes of evolved stars : Following the origin of the elements to the origin of life ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103.33 (août 2006), p. 12274-12279. ISSN : 0027-8424. DOI : 10.1073/pnas.0602277103.
- [147] Y. ENDO, H. KOHGUCHI et Y. OHSHIMA. « PDN-FTMW spectroscopy of open-shell complexes ». In : *Faraday Discuss.* 97 (1994), p. 341-350. ISSN : 1359-6640. DOI : 10.1039/FD9949700341.

- [148] Michael C. HEAVEN. « Spectroscopy and dynamics of hydride radical van der Waals complexes ». In : *International Reviews in Physical Chemistry* 24.3-4 (juil. 2005), p. 375-420. ISSN : 0144-235X. DOI : 10.1080/01442350500353092.
- [149] R. L. MAULDIN III et al. « A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide ». In : *Nature* 488.7410 (août 2012), p. 193-196. ISSN : 0028-0836. DOI : 10.1038/nature11278.
- [150] Craig A. TAATJES et al. « Direct measurement of Criegee intermediate (CH<sub>2</sub>OO) reactions with acetone, acetaldehyde, and hexafluoroacetone ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.30 (2012), p. 10391. ISSN : 1463-9076. DOI : 10.1039/c2cp40294g.
- [151] Ralf I. KAISER, Dorian S.N. PARKER et Alexander M. MEBEL. « Reaction Dynamics in Astrochemistry : Low-Temperature Pathways to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Interstellar Medium ». In : *Annual Review of Physical Chemistry* 66.1 (avr. 2015), p. 43-67. ISSN : 0066-426X. DOI : 10.1146/annurev-physchem-040214-121502.
- [152] David GRILLER et Keith U. INGOLD. « Persistent carbon-centered radicals ». In : *Accounts of Chemical Research* 9.1 (jan. 1976), p. 13-19. ISSN : 0001-4842. DOI : 10.1021/ar50097a003.
- [153] Xin LIU. *Organic Chemistry I*. 2022. URL : [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Organic\\_Chemistry\\_I\\_\(Liu\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_I_(Liu)) (visité le 12/09/2023).
- [154] Jacques FOSSEY, Janine SORBA et Daniel LEFORT. « Comment montrer qu'une réaction est radicalaire ». In : *Actualité Chimique* 157 (1990). URL : <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/comment-montrer-quune-reaction-est-radicalaire-p71-n157/>.
- [155] A. O. HERNANDEZ-CASTILLO et al. « Structural Characterization of Phenoxy Radical with Mass-Correlated Broadband Microwave Spectroscopy ». In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.11 (juin 2019), p. 2919-2923. ISSN : 1948-7185. DOI : 10.1021/acs.jpcllett.9b00837.
- [156] Surajit MAITY, Mathias STEGLICH et John P. MAIER. « Electronic Spectroscopy of Resonantly Stabilized Aromatic Radicals : 1-Indanyl and Methyl Substituted Analogues ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 119.34 (août 2015), p. 9078-9084. ISSN : 1089-5639. DOI : 10.1021/acs.jpca.5b05844.
- [157] M. C. MCCARTHY et al. « Microwave Spectra of 11 Polyynes Carbon Chains ». In : *The Astrophysical Journal Supplement Series* 129.2 (août 2000), p. 611-623. ISSN : 0067-0049. DOI : 10.1086/313428.

- [158] Carlos CABEZAS et al. « LA-MB-FTMW spectroscopy of AlCCH and AgCCH with a discharge source ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 278.1 (août 2012), p. 31-34. ISSN : 00222852. DOI : 10.1016/j.jms.2012.07.003. URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2012.07.003><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002228521200121X>.
- [159] Yasuhiro OHSHIMA et Yasuki ENDO. « Structure of C3S studied by pulsed-discharge-nozzle Fourier-transform microwave spectroscopy ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 153.1-2 (mai 1992), p. 627-634. ISSN : 00222852. DOI : 10.1016/0022-2852(92)90498-D. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002228529290498D>.
- [160] D. H. SUTTER et H. DREIZLER. « Observation of Carbonyl Fluoride, Ketene, Acetic Acid and Fluorocarbene Produced by an Electric Discharge within a Nozzle by Molecular Beam Fourier Transform Microwave Spectroscopy. A Reaction via a Cycloaddition for Carbonyl Fluoride and Keten? » In : *Zeitschrift für Naturforschung A* 55.8 (août 2000), p. 695-705. ISSN : 1865-7109. DOI : 10.1515/zna-2000-0805. URL : <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zna-2000-0805/html>.
- [161] S. BLANCO et al. « The rotational spectrum of fluorotetraacetylene produced by electric discharge ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 227.2 (oct. 2004), p. 202-205. ISSN : 00222852. DOI : 10.1016/j.jms.2004.06.007. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022285204001912>.
- [162] Redouane BOUKADOUM. « Étude des décharges partielles et de leur transition à l'arc dans la connectique aéronautique du futur ». Thèse de doct. 2018. URL : <http://www.theses.fr/2018SACL019/document>.
- [163] Michael C. MCCARTHY et al. « Exhaustive Product Analysis of Three Benzene Discharges by Microwave Spectroscopy ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 124.25 (juin 2020), p. 5170-5181. ISSN : 1089-5639. DOI : 10.1021/acs.jpca.0c02919.
- [164] Vadim V. ILYUSHIN et al. « A new torsion-rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier : Application to the microwave spectrum of toluene ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 259.1 (jan. 2010), p. 26-38. ISSN : 00222852. DOI : 10.1016/j.jms.2009.10.005.
- [165] Sven THORWIRTH et al. « Equilibrium molecular structures of vinyl carbon chains : Vinyl acetylene, vinyl diacetylene, and vinyl cyanide ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 350 (août 2018), p. 10-17. ISSN : 00222852. DOI : 10.1016/j.jms.2018.05.001.



- [166] A. O. HERNANDEZ-CASTILLO et al. « Retraction of “Structural Characterization of Phenoxy Radical with Mass-Correlated Broadband Microwave Spectroscopy” ». In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 14.34 (août 2023), p. 7650-7650. ISSN : 1948-7185. DOI : 10.1021/acs.jpcl.3c01859.
- [167] Olivia E CHITARRA. « Spectroscopie de rotation pure de molécules stables et réactives d'intérêt astrophysique ». Thèse de doct. 2022. URL : <http://www.theses.fr/2022UPASP113/document>.
- [168] A. O. HERNANDEZ-CASTILLO et al. « Broadband multi-resonant strong field coherence breaking as a tool for single isomer microwave spectroscopy ». In : *The Journal of Chemical Physics* 145.11 (sept. 2016). ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.4962505.
- [169] Alberto LESARRI et al. « A laser-ablation molecular-beam Fourier-transform microwave spectrometer : The rotational spectrum of organic solids ». In : *Review of Scientific Instruments* 74.11 (nov. 2003), p. 4799-4804. ISSN : 0034-6748. DOI : 10.1063/1.1611611.
- [170] D.L. MONTS et al. « New vibronic bands of CH<sub>2</sub> observed in a pulsed supersonic jet ». In : *Chemical Physics* 45.1 (jan. 1980), p. 133-139. ISSN : 03010104. DOI : 10.1016/0301-0104(80)85175-5.
- [171] Lingshuo MENG et al. « Secondary organic aerosol formation from the gas-phase reaction of guaiacol (2-methoxyphenol) with NO<sub>3</sub> radicals ». In : *Atmospheric Environment* 240. April (nov. 2020), p. 117740. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2020.117740.
- [172] Amélie LAURAGUAIS et al. « Atmospheric reactivity of hydroxyl radicals with guaiacol (2-methoxyphenol), a biomass burning emitted compound : Secondary organic aerosol formation and gas-phase oxidation products ». In : *Atmospheric Environment* 86 (avr. 2014), p. 155-163. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2013.11.074.
- [173] Amélie LAURAGUAIS et al. « Rate constant and secondary organic aerosol yields for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with syringol (2,6-dimethoxyphenol) ». In : *Atmospheric Environment* 55 (août 2012), p. 43-48. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2012.02.027.
- [174] Jean-Blaise BRUBACH et al. « Performance of the AILES THz-Infrared beamline at SOLEIL for High resolution spectroscopy ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 1214. February 2010. 2010, p. 81-84. ISBN : 9780735407572. DOI : 10.1063/1.3326356.

- [175] Waed AHMAD et al. « Infrared spectroscopy of secondary organic aerosol precursors and investigation of the hygroscopicity of SOA formed from the OH reaction with guaiacol and syringol ». In : *Applied Optics* 56.11 (avr. 2017), E116. ISSN : 0003-6935. DOI : 10.1364/AO.56.00E116.
- [176] P. ASSELIN et al. « Jet-cooled rovibrational spectroscopy of methoxyphenols using two complementary FTIR and QCL based spectrometers ». In : *The Journal of Chemical Physics* 151.19 (2019), p. 194302. DOI : 10.1063/1.5128196.
- [177] Leslle A. EDYE et Geoffrey N. RICHARDS. « Analysis of Condensates from Wood Smoke : Components Derived from Polysaccharides and Lignins ». In : *Environmental Science and Technology* 25.6 (1991), p. 1133-1137. DOI : 10.1021/es00018a018.
- [178] M. O. ANDREAE et P. MERLET. « Emission of trace gases and aerosols from biomass burning ». In : *Global Biogeochemical Cycles* 15.4 (2001), p. 955-966. DOI : 10.1029/2000GB001382.
- [179] Sebastian PACZKOWSKI et al. « The olfaction of a fire beetle leads to new concepts for early fire warning systems ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 183 (2013), p. 273-282. DOI : 10.1016/j.snb.2013.03.123.
- [180] Inmaculada COLMENAR et al. « Evaluation of the SOA Formation in the Reaction of Furfural with Atmospheric Oxidants ». In : *Atmosphere* 11.9 (2020). DOI : 10.3390/atmos11090927.
- [181] Fatima AL ALI et al. « Rate Coefficients for the Gas-Phase Reactions of Nitrate Radicals with a Series of Furan Compounds ». In : *The journal of physical chemistry. A* 126.46 (nov. 2022), p. 8674-8681. DOI : 10.1021/acs.jpca.2c03828.
- [182] Aude-Claire DOISEAU. « Déshydratation catalytique du xylose en furfural ». Thèse de doct. 2014.
- [183] T. S. LITTLE, Jean QIU et J. R. DURIG. « Asymmetric torsional potential function and conformational analysis of furfural by far infrared and Raman spectroscopy ». In : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy* 45.8 (jan. 1989), p. 789-794. DOI : 10.1016/0584-8539(89)80215-6.
- [184] F. FERREIRA DA SILVA et al. « Electronic excitation of furfural as probed by high-resolution vacuum ultraviolet spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, and ab initio calculations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 143.14 (2015), p. 144308. DOI : 10.1063/1.4932603.
- [185] R. A. MOTIYENKO et al. « Microwave spectrum and structure of furfural ». In : *J. Mol. Spectrosc.* 240.1 (2006), p. 93-101. DOI : 10.1016/j.jms.2006.09.003.

- [186] Carolyn GREGORY et Jennifer VAN WIJNGAARDEN. « Investigation of the rotamers of 3-furfural by microwave spectroscopy ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 373 (2020), p. 111374. DOI : 10.1016/j.jms.2020.111374.
- [187] Sathapana CHAWANANON et al. « Rovibrational Spectroscopy of Trans and Cis Conformers of 2-Furfural from High-Resolution Fourier Transform and QCL Infrared Measurements ». In : *Molecules* 28.10 (mai 2023), p. 4165. ISSN : 1420-3049. DOI : 10.3390/molecules28104165.
- [188] M. CIRTOG et al. « The (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O Hydrogen Bonded Complex. Ab Initio Calculations and Fourier Transform Infrared Spectroscopy from Neon Matrix and a New Supersonic Jet Experiment Coupled to the Infrared AILES Beamline of Synchrotron SOLEIL ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 115.12 (2011), p. 2523-2532. DOI : 10.1021/jp111507z.
- [189] I.E. GORDON et al. « The HITRAN2020 molecular spectroscopic database ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 277 (jan. 2022), p. 107949. ISSN : 00224073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.
- [190] Gastone GILLI et al. « Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the .beta.-diketone fragment ». In : *Journal of the American Chemical Society* 111.3 (fév. 1989), p. 1023-1028. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja00185a035.
- [191] Alejandro GUTIÉRREZ-QUINTANILLA et al. « Intramolecular hydrogen tunneling in 2-chloromalonaldehyde trapped in solid para -hydrogen ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.11 (2020), p. 6115-6121. ISSN : 1463-9076. DOI : 10.1039/C9CP06866J.
- [192] Nigel J. BUNCE et al. « Reaction of Naphthalene and Its Derivatives with Hydroxyl Radicals in the Gas Phase ». In : *Environmental Science & Technology* 31.8 (août 1997), p. 2252-2259. ISSN : 0013-936X. DOI : 10.1021/es960813g.
- [193] Ji Yi LEE et Douglas A. LANE. « Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical ». In : *Atmospheric Environment* 43.32 (oct. 2009), p. 4886-4893. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2009.07.018.



## Données d'optimisation sur le signal du but-1-en-3-yne

Cette annexe regroupe l'ensemble des mesures d'optimisation sur le but-1-en-3-yne sur le SIMO2. Les mesures ont été réalisées avec une pression de 3 bar. Les conditions initiales sont :  $T_1 = 800 \mu\text{s}$ ,  $T_2 = 400 \mu\text{s}$ ,  $\Delta = 15 \mu\text{s}$ ,  $T_7 = 825 \mu\text{s}$ ,  $f_{inj} = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $V_d = 1400 \text{ V}$ ,  $I_{lim} = 20 \text{ mA}$ . Les paramètres optimaux sont ensuite conservés pour les autres phases d'optimisation.

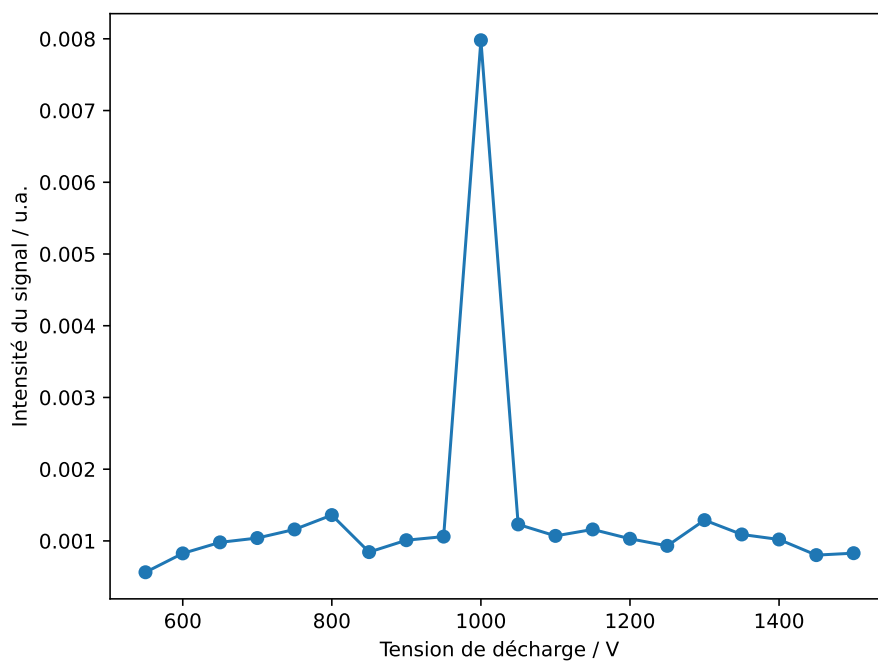


FIGURE A.1 – Evolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction de la tension appliquée entre les électrodes.

Tension / V	Intensité du signal / u.a.
1500	$8.29 \cdot 10^{-4}$
1450	$8.02 \cdot 10^{-4}$
1400	$1.02 \cdot 10^{-3}$
1350	$1.09 \cdot 10^{-3}$
1300	$1.29 \cdot 10^{-3}$
1250	$9.31 \cdot 10^{-4}$
1200	$1.03 \cdot 10^{-3}$
1150	$1.16 \cdot 10^{-3}$
1100	$1.07 \cdot 10^{-3}$
1050	$1.23 \cdot 10^{-3}$
1000	$7.98 \cdot 10^{-3}$
950	$1.06 \cdot 10^{-3}$
900	$1.01 \cdot 10^{-3}$
850	$8.44 \cdot 10^{-4}$
800	$1.36 \cdot 10^{-3}$
750	$1.16 \cdot 10^{-3}$
700	$1.04 \cdot 10^{-3}$
650	$9.80 \cdot 10^{-4}$
600	$8.26 \cdot 10^{-4}$
550	$5.63 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU A.1 – Évolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction de la tension appliquée entre les électrodes.  $T_1 = 800 \mu\text{s}$ ,  $T_2 = 400 \mu\text{s}$ ,  $\Delta = 15 \mu\text{s}$ ,  $T_7 = 825 \mu\text{s}$ ,  $f_{inj} = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $I_{lim} = 20 \text{ mA}$ .

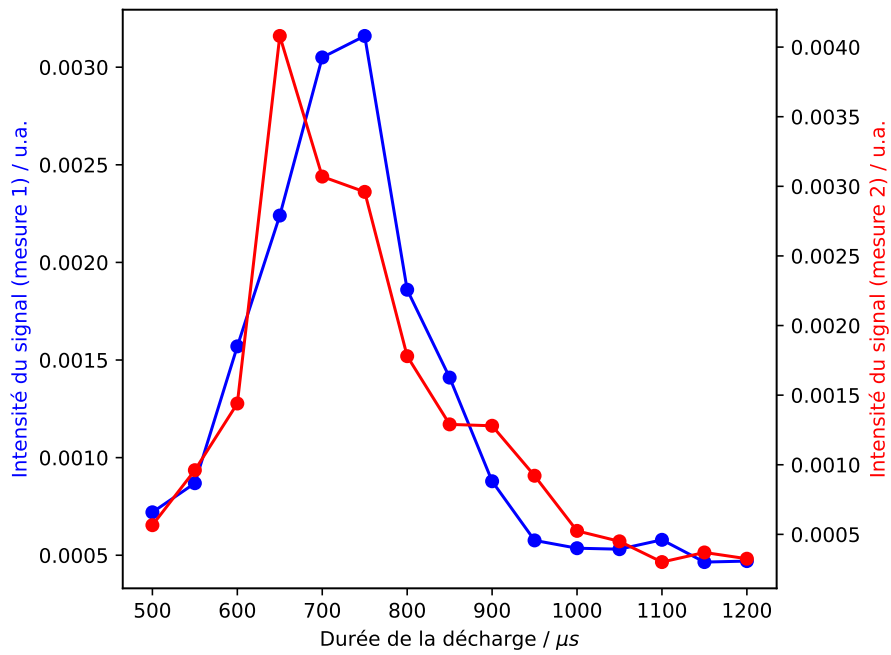


FIGURE A.2 – Evolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction de la durée de la décharge.



Durée de la décharge / $\mu\text{s}$	Intensité (mesure 1) / u.a.	Intensité (mesure 2) / u.a.
1200	$4.70 \cdot 10^{-4}$	$3.25 \cdot 10^{-4}$
1150	$4.65 \cdot 10^{-4}$	$3.70 \cdot 10^{-4}$
1100	$5.79 \cdot 10^{-4}$	$3.01 \cdot 10^{-4}$
1050	$5.31 \cdot 10^{-4}$	$4.50 \cdot 10^{-4}$
1000	$5.16 \cdot 10^{-4}$	$5.25 \cdot 10^{-4}$
950	$5.70 \cdot 10^{-4}$	$9.21 \cdot 10^{-4}$
900	$8.79 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$
850	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$1.99 \cdot 10^{-3}$
800	$1.86 \cdot 10^{-3}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$
750	$3.16 \cdot 10^{-3}$	$2.96 \cdot 10^{-3}$
700	$3.05 \cdot 10^{-3}$	$3.07 \cdot 10^{-3}$
650	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$2.08 \cdot 10^{-3}$
600	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-3}$
550	$8.69 \cdot 10^{-4}$	$9.61 \cdot 10^{-4}$
500	$7.20 \cdot 10^{-4}$	$5.61 \cdot 10^{-4}$
450	$2.55 \cdot 10^{-4}$	$4.42 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU A.2 – Évolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction de la durée de la décharge.  $T_1 = 800 \mu\text{s}$ ,  $T_2 = 400 \mu\text{s}$ ,  $\Delta = 15 \mu\text{s}$ ,  $f_{inj} = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $V_d = 1000 \text{ V}$ ,  $I_{lim} = 20 \text{ mA}$ .

Temps de vol / $\mu\text{s}$	Intensité (mesure 1) / u.a.	Intensité (mesure 2) / u.a.
300	$2.76 \cdot 10^{-5}$	$4.34 \cdot 10^{-5}$
320	$3.42 \cdot 10^{-5}$	$2.30 \cdot 10^{-5}$
340	$3.14 \cdot 10^{-5}$	$3.19 \cdot 10^{-5}$
360	$3.33 \cdot 10^{-5}$	$2.01 \cdot 10^{-5}$
380	$2.31 \cdot 10^{-5}$	$2.56 \cdot 10^{-5}$
400	$3.28 \cdot 10^{-5}$	$3.21 \cdot 10^{-5}$
420	$3.46 \cdot 10^{-5}$	$2.23 \cdot 10^{-5}$

TABLEAU A.3 – Évolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction du temps de vol.  $T_1 = 800 \mu\text{s}$ ,  $T_2 = 400 \mu\text{s}$ ,  $\Delta = 15 \mu\text{s}$ ,  $T_7 = 700 \mu\text{s}$ ,  $f_{inj} = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $V_d = 1000 \text{ V}$ ,  $I_{lim} = 20 \text{ mA}$ .

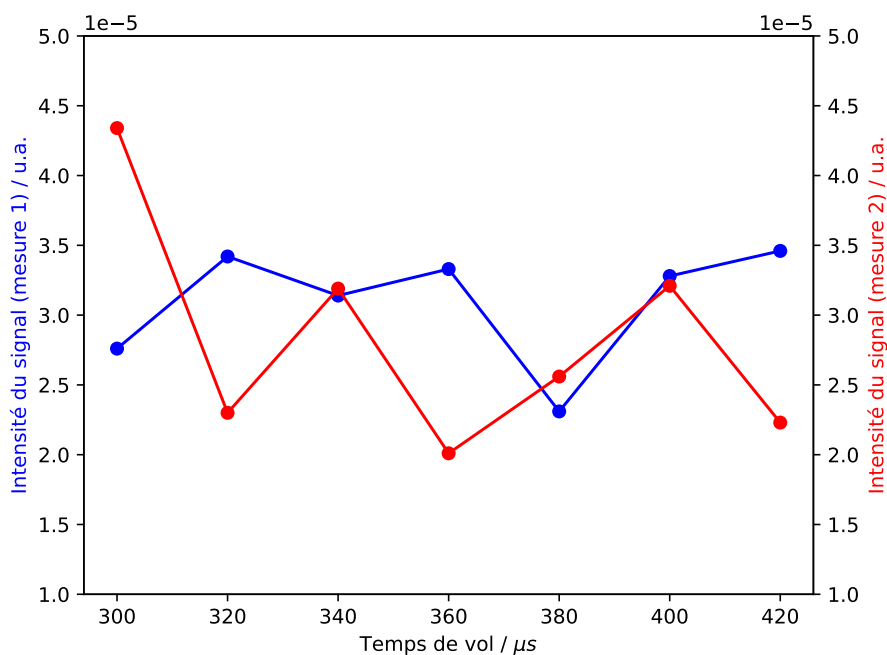


FIGURE A.3 – Evolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction du temps de vol.

Durée d'injection / $\mu\text{s}$	Intensité (mesure 1) / u.a.	Intensité (mesure 2) / u.a.
650	$6.16 \cdot 10^{-4}$	$5.84 \cdot 10^{-4}$
700	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$
750	$1.99 \cdot 10^{-3}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$
800	$1.34 \cdot 10^{-3}$	$1.74 \cdot 10^{-3}$
850	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-3}$
900	$5.67 \cdot 10^{-4}$	$6.52 \cdot 10^{-4}$

TABEAU A.4 – Évolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction de la durée d'injection.  $T_2 = 400 \mu\text{s}$ ,  $\Delta = 15 \mu\text{s}$ ,  $T_7 = 700 \mu\text{s}$ ,  $f_{inj} = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $V_d = 1000 \text{ V}$ ,  $I_{lim} = 20 \text{ mA}$ .

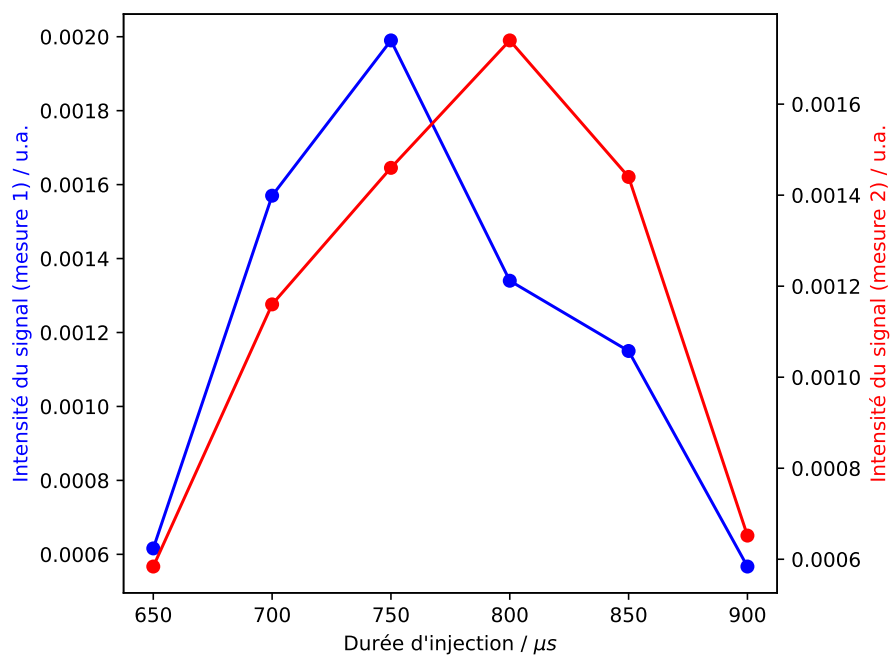


FIGURE A.4 – Evolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction de la durée d'injection.

Post trigger / $\mu\text{s}$	Intensité (mesure 1) / u.a.	Intensité (mesure 2) / u.a.
1	$1.49 \cdot 10^{-3}$	$9.43 \cdot 10^{-4}$
5	$1.11 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$
10	$6.49 \cdot 10^{-4}$	$4.51 \cdot 10^{-4}$
15	$7.85 \cdot 10^{-4}$	$8.50 \cdot 10^{-4}$
20	$5.43 \cdot 10^{-4}$	$5.36 \cdot 10^{-4}$
25	$4.87 \cdot 10^{-4}$	$4.58 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU A.5 – Évolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction du post trigger.  $T_1 = 800 \mu\text{s}$ ,  $T_2 = 400 \mu\text{s}$ ,  $\Delta = 15 \mu\text{s}$ ,  $T_7 = 700 \mu\text{s}$ ,  $f_{inj} = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $V_d = 1000 \text{ V}$ ,  $I_{lim} = 20 \text{ mA}$ .

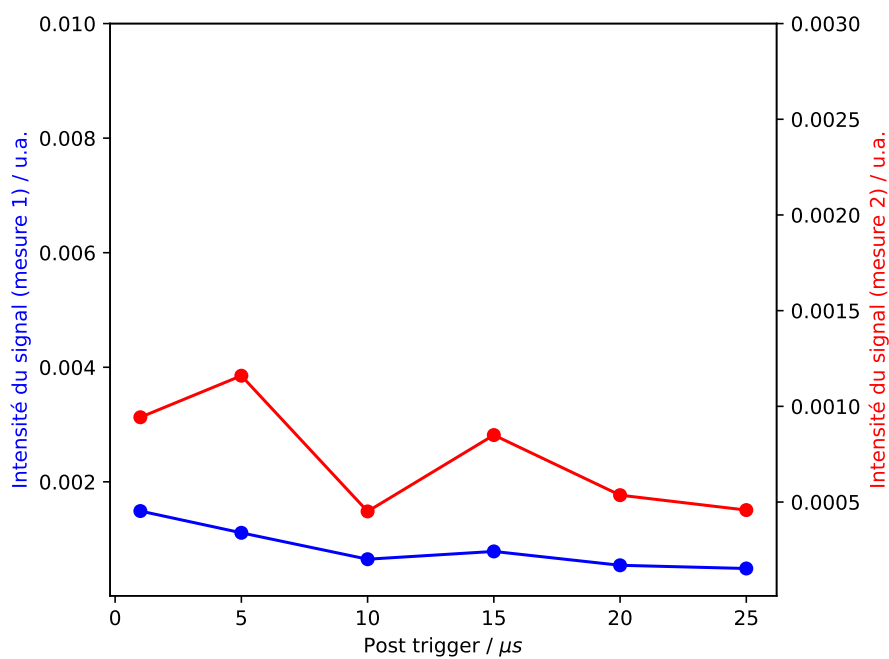


FIGURE A.5 – Evolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction du post trigger.

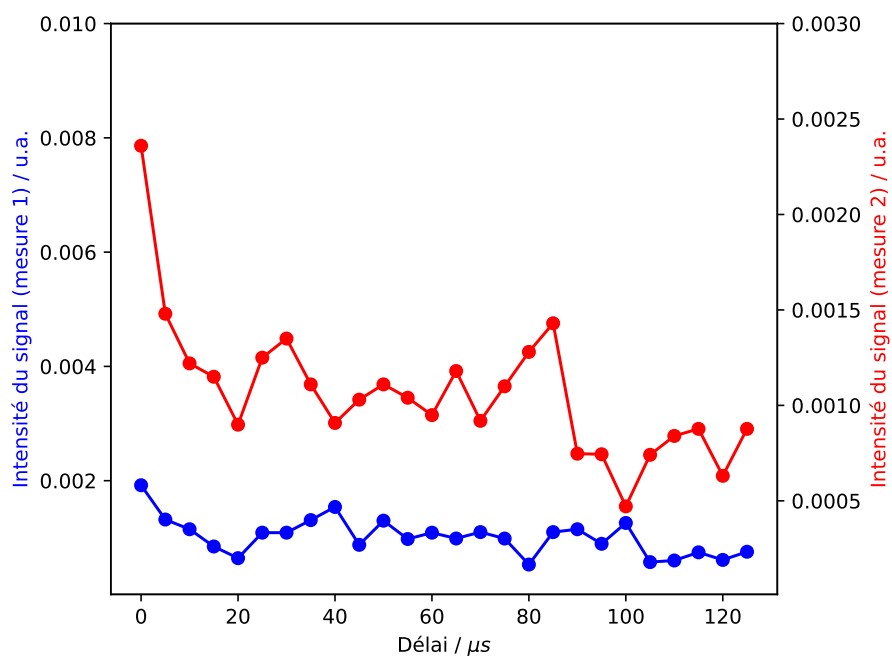


FIGURE A.6 – Evolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction du délai de la décharge par rapport à l'injection.

Délai / $\mu\text{s}$	Intensité (mesure 1) / u.a.	Intensité (mesure 2) / u.a.
0	$1.92 \cdot 10^{-3}$	$2.36 \cdot 10^{-3}$
5	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$
10	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$
15	$8.48 \cdot 10^{-4}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$
20	$6.44 \cdot 10^{-4}$	$8.99 \cdot 10^{-4}$
25	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$
30	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$
35	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-3}$
40	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$9.08 \cdot 10^{-4}$
45	$8.77 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-3}$
50	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-3}$
55	$9.79 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$
60	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$9.49 \cdot 10^{-4}$
65	$9.88 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-3}$
70	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$9.19 \cdot 10^{-4}$
75	$9.87 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$
80	$5.32 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$
85	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$
90	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$7.47 \cdot 10^{-4}$
95	$8.95 \cdot 10^{-4}$	$7.44 \cdot 10^{-4}$
100	$1.26 \cdot 10^{-3}$	$4.71 \cdot 10^{-4}$
105	$5.75 \cdot 10^{-4}$	$7.41 \cdot 10^{-4}$
110	$6.03 \cdot 10^{-4}$	$8.40 \cdot 10^{-4}$
115	$7.46 \cdot 10^{-4}$	$8.77 \cdot 10^{-4}$
120	$6.13 \cdot 10^{-4}$	$6.31 \cdot 10^{-4}$
125	$7.56 \cdot 10^{-4}$	$8.77 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU A.6 – Évolution de l'intensité du signal du but-1-en-3-yne en fonction du délai de la décharge par rapport à l'injection.  $T_1 = 800 \mu\text{s}$ ,  $T_2 = 400 \mu\text{s}$ ,  $T_7 = 700 \mu\text{s}$ ,  $f_{inj} = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $V_d = 1000 \text{ V}$ ,  $I_{lim} = 20 \text{ mA}$ .

## Données d'optimisation sur le signal du radical C<sub>4</sub>H

Cette annexe regroupe l'ensemble des mesures d'optimisation sur le radical C<sub>4</sub>H sur le SIMO2. Les mesures ont été réalisées avec une pression de 5 bar. Les conditions initiales sont :  $T_1 = 700 \mu\text{s}$ ,  $T_2 = 400 \mu\text{s}$ ,  $\Delta = 0 \mu\text{s}$ ,  $T_7 = 400 \mu\text{s}$ ,  $f_{inj} = 1 \text{ Hz}$ ,  $V_d = 1400 \text{ V}$ ,  $I_{lim} = 50 \text{ mA}$ . Les paramètres optimaux sont ensuite conservés pour les autres phases d'optimisation. Une étude sur l'effet de la variation du couple tension et courant limite de décharge et du temps de vol sont présentés. Le délai  $\Delta$  est fixé à la valeur de  $0 \mu\text{s}$  et le post-trigger à  $1 \mu\text{s}$ .

La deuxième partie regroupe les mesures concernant les valeurs de durées de décharge maximales pour chaque durée d'injection avant l'apparition de perturbations.

Tension / V	Intensité du signal / u.a.
1500	$9.60 \cdot 10^{-4}$
1400	$9.79 \cdot 10^{-4}$
1300	$1.19 \cdot 10^{-3}$
1200	$1.01 \cdot 10^{-3}$
1100	$1.16 \cdot 10^{-3}$
1000	$1.09 \cdot 10^{-3}$
900	$1.22 \cdot 10^{-3}$
800	$2.99 \cdot 10^{-3}$
700	$2.58 \cdot 10^{-3}$

TABLEAU B.1 – Évolution de l'intensité du signal du radical C<sub>4</sub>H en fonction de la tension appliquée entre les électrodes.

Temps de vol / $\mu$ s	Intensité du signal / u.a.
350	$8.82 \cdot 10^{-4}$
400	$1.87 \cdot 10^{-3}$
450	$3.11 \cdot 10^{-3}$
500	$4.07 \cdot 10^{-3}$
550	$5.53 \cdot 10^{-3}$
600	$8.81 \cdot 10^{-3}$
650	$6.66 \cdot 10^{-3}$
700	$5.79 \cdot 10^{-3}$
750	$4.24 \cdot 10^{-3}$

TABLEAU B.2 – Évolution de l'intensité du signal du radical C<sub>4</sub>H en fonction du temps de vol.

50 mA		100 mA		150 mA	
Tension / V	Intensité / u.a.	Tension / V	Intensité / u.a.	Tension / V	Intensité / u.a.
1500	$8.67 \cdot 10^{-4}$	1500	$3.77 \cdot 10^{-4}$	1500	$5.00 \cdot 10^{-4}$
1200	$1.08 \cdot 10^{-3}$	1200	$1.12 \cdot 10^{-3}$	1200	$8.00 \cdot 10^{-4}$
1000	$7.49 \cdot 10^{-4}$	1000	$6.58 \cdot 10^{-4}$	1000	$7.00 \cdot 10^{-4}$
800	$8.94 \cdot 10^{-4}$	800	$9.45 \cdot 10^{-4}$	800	$1.35 \cdot 10^{-3}$
700	$8.77 \cdot 10^{-4}$	700	$9.13 \cdot 10^{-2}$	600	-
600	-	600	-		

TABLEAU B.3 – Évolution de l'intensité du signal du radical C<sub>4</sub>H en fonction de la tension aux bornes des électrodes pour différentes valeurs du courant.



$T_1 / \mu\text{s}$	Durée maximale de décharge / $\mu\text{s}$	$T_1 / \mu\text{s}$	Durée maximale de décharge / $\mu\text{s}$
1500	900-950	1500	650-680
1400	800-850	1400	650-675
1300	800	1300	625
1200	800	1200	600
1100	750-800	1100	500
1000	700-750	1000	565
900	600-700	900	550
800	600-650	800	525
700	600	700	500
600	500	600	450

TABLEAU B.4 – Évolution de la durée maximale de la décharge en fonction de la durée d'injection sans obtenir des perturbations sur le SIMO2. Conditions : Tension 1200 V, Courant 50 mA (à gauche), Tension 800 V, Courant 150 mA (à droite).







# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>xiii</b>
<b>Sommaire</b>	<b>xix</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Approche théorique</b>	<b>7</b>
1.1 Description globale d'un système quantique . . . . .	7
1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	9
1.3 Les conditions d'Eckart . . . . .	11
1.4 Approximation du rotateur rigide . . . . .	13
1.5 Oscillateur harmonique . . . . .	22
1.6 Une meilleure approximation : le rotateur semi-rigide . . . . .	28
1.7 Règles de sélection . . . . .	30
<b>2 Matériels et méthodes</b>	<b>33</b>
2.1 Calculs de chimie quantique . . . . .	33
2.1.1 La méthode Hartree-Fock . . . . .	36
2.1.2 Le principe variationnel et la méthode SCF . . . . .	39
2.1.3 La méthode Møller-Plesset . . . . .	40
2.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	43
2.1.5 Les fonctions de base . . . . .	51
2.2 Lien entre théorie et expérience . . . . .	57
2.2.1 Méthodologie . . . . .	58
2.3 La technique de spectroscopie par impulsions micro-ondes . . . . .	60
2.3.1 Le jet supersonique . . . . .	61
2.3.2 L'interaction lumière-matière . . . . .	70
2.3.3 La cavité Perot-Fabry . . . . .	72
2.3.4 L'effet Doppler . . . . .	75
2.3.5 La dérive de fréquence . . . . .	76
2.3.6 Le système d'injection . . . . .	77

2.4 Les dispositifs expérimentaux . . . . .	79
2.4.1 Spectromètres à impulsions micro-ondes couplés à une cavité Perot-Fabry . . . . .	80
2.4.2 Spectromètre à impulsion micro-onde à dérive de fréquence . . . . .	85
2.4.3 Comparaison . . . . .	87
2.4.4 Spectromètre millimétrique . . . . .	88
2.4.5 Description du dispositif . . . . .	89
2.5 Conclusion . . . . .	91
<b>3 Analyse des hydrates du naphaldéhyde</b>	<b>93</b>
3.1 Contexte de l'étude . . . . .	93
3.2 Intérêt de l'étude . . . . .	94
3.3 Méthodes . . . . .	96
3.4 Calculs de chimie quantique . . . . .	98
3.5 Résultats et discussion . . . . .	98
3.5.1 L'énergie d'hydratation . . . . .	102
3.5.2 Planarité . . . . .	105
3.6 Conclusion et perspectives . . . . .	121
<b>4 Développement instrumental d'un injecteur pulsé à décharge</b>	<b>123</b>
4.1 Contexte et intérêt . . . . .	123
4.2 Les espèces à couche ouverte . . . . .	125
4.3 Matériels et méthodes . . . . .	128
4.3.1 Le système d'injection . . . . .	129
4.3.2 Génération de la haute tension . . . . .	131
4.3.3 Synchronisation temporelle . . . . .	131
4.3.4 Formation du plasma . . . . .	133
4.3.5 Protocole expérimental . . . . .	134
4.4 Résultats et discussions . . . . .	135
4.4.1 Détection de produits de décharge . . . . .	136
4.5 Conclusion et perspectives . . . . .	145
<b>5 Projets complémentaires</b>	<b>149</b>
5.1 Étude d'acides dicarboxyliques et de leurs hydrates . . . . .	149
5.1.1 Intérêt de l'étude . . . . .	149
5.1.2 Méthodes . . . . .	151
5.1.3 Résultats et discussion . . . . .	151
5.1.4 Conclusion et perspectives . . . . .	152
5.2 Étude des nitro-méthoxyphénols, nitro-diméthoxyphénols et leurs hydrates	153
5.2.1 Intérêt de l'étude . . . . .	153
5.2.2 Matériels et méthodes . . . . .	154

---

5.2.3 Résultats et discussion . . . . .	155
5.2.4 Conclusion et perspectives . . . . .	160
5.3 Étude rovibrationnelle du furfural . . . . .	161
5.3.1 Intérêt de l'étude . . . . .	161
5.3.2 Matériels et méthodes . . . . .	163
5.3.3 Conclusion et perspectives . . . . .	165
5.4 Étude du chloromalonaldéhyde . . . . .	165
5.4.1 Intérêt de l'étude . . . . .	166
5.4.2 Résultats préliminaires . . . . .	167
5.4.3 Conclusion et perspectives . . . . .	168
5.5 Étude du phthalide . . . . .	169
5.5.1 Intérêt de l'étude . . . . .	169
5.5.2 Matériels et méthodes . . . . .	170
5.5.3 Résultats et discussion . . . . .	171
5.5.4 Conclusion et perspectives . . . . .	171
5.6 Conclusion et perspectives . . . . .	171
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>195</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>199</b>
<b>A Données d'optimisation sur le signal du but-1-en-3-yne</b>	<b>219</b>
<b>B Données d'optimisation sur le signal du radical C<sub>4</sub>H</b>	<b>229</b>
<b>Table des matières</b>	<b>235</b>







## CARACTÉRISATION, MICROSOLVATATION ET RÉACTIVITÉ DE PRÉCURSEURS D'AÉROSOLS PAR SPECTROSCOPIE MICROONDE, INFRAROUGE ET CALCULS QUANTIQUES

### Résumé

Les composés organiques volatils (COV), en particulier les composés aromatiques polycycliques (CAP) et leurs dérivés, sont des molécules émises dans l'atmosphère par diverses activités humaines, notamment lors de processus de combustion incomplète et de réactions secondaires impliquant les CAP. Certains COV sont connus comme étant des précurseurs d'aérosols organiques secondaires (SOA).

Les aérosols ont suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies en raison de leur impact sur le climat et la santé humaine. Ils peuvent altérer les propriétés physico-chimiques de l'atmosphère, avoir des effets néfastes sur la santé humaine en plus de contribuer aux changements climatiques. De plus, des facteurs tels que l'humidité et la nature des précurseurs influencent la production des SOA. La présence abondante de l'eau dans l'atmosphère sous diverses formes, faisant d'elle l'un des solvants majeurs, suggère que le processus de microsolvatation, où les molécules d'eau s'associent aux molécules d'intérêt, est fortement probable. Pour comprendre la formation des SOA et les mécanismes qui y sont associés, il est essentiel d'explorer l'hydratation des précurseurs. La structure moléculaire des composés joue un rôle crucial dans les forces inter- et intra-moléculaires, ce qui nécessite des informations sur la structure moléculaire en phase gazeuse pour prédire les réactions possibles et la formation de complexes et d'agrégats.

La spectroscopie à impulsions microondes (SIMO), combinée aux calculs de chimie quantique, est une approche efficace pour étudier les systèmes moléculaires tels que les COV et explorer leurs interactions intra- et inter-moléculaires. Cette approche, qui associe la théorie à l'expérience, permet de caractériser et de modéliser le paysage conformationnel, la structure et la dynamique interne de diverses molécules, y compris celles d'intérêt atmosphérique et leurs complexes.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé cette approche pour caractériser les complexes hydratés d'un CAP, le naphthaldéhyde ( $C_{11}H_8O$ ). Nous avons identifié les conformations les plus stables à l'aide de calculs de chimie quantique, mettant en évidence les préférences structurales et les énergies impliquées dans le processus de microsolvatation. La planarité des structures a également été un point important de cette étude en alliant expérience et simulation.

La deuxième partie de cette thèse concerne le développement d'un injecteur pulsé à décharge pour l'étude en laboratoire d'espèces à couche ouverte. Une description de l'état actuel du dispositif ainsi que les résultats obtenus jusqu'à présent sont exposés.

**Mots clés :** spectroscopie rotationnelle, calculs de chimie quantique, microsolvatation, précurseurs d'aérosols organiques secondaires, molécules radicalaires

---

**Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) UMR 8523**

Bâtiment P5 Campus Cité Scientifique – 2 Avenue Jean Perrin – 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex – France

## CHARACTERIZATION, MICROSOLVATION AND REACTIVITY OF AEROSOLS PRECURSORS BY MICROWAVE AND INFRARED SPECTROSCOPY AND QUANTUM CALCULATIONS

### Abstract

Volatile organic compounds (VOCs), in particular polycyclic aromatic compounds (PACs) and their derivatives, are molecules emitted into the atmosphere by various human activities, in particular during incomplete combustion processes and secondary reactions involving PACs. Some VOCs are known to be precursors of secondary organic aerosols (SOAs).

Aerosols have attracted growing interest in recent decades because of their impact on climate and human health. They can alter the physico-chemical properties of the atmosphere, have harmful effects on human health and contribute to climate change. In addition, factors such as humidity and the nature of the precursors influence SOAs production. The abundant presence of water in the atmosphere under various conditions, making it one of the major solvents, suggests that the process of microsolvation, where water molecules associate with molecules of interest, is highly probable. To understand the formation of SOAs and the mechanisms associated with them, it is essential to explore the hydration of precursors. The molecular structure of compounds plays a crucial role in inter- and intra-molecular forces, which requires information on molecular structure in the gas phase to predict possible reactions and the formation of complexes and aggregates.

Fourier transform microwave spectroscopy (FTMW), combined with quantum chemical calculations, is an effective approach for studying molecular systems such as VOCs and exploring their intra- and inter-molecular interactions. This approach, which combines theory and experiment, makes it possible to characterize and model the conformational landscape, structure and internal dynamics of various molecules, including those of atmospheric interest and their complexes.

In this thesis, this approach has been used to characterize the hydrated complexes of a PAC, naphthaldehyde ( $C_{11}H_8O$ ). The most stable conformations have been identified using quantum chemistry calculations, highlighting the structural preference and energies involved in the microsolvation process. The planarity of the structures was also an important point in this study, combining experiment and simulation.

The second part of this thesis concerns the development of a pulsed discharge injector for the laboratory study of open-layer species. A description of the current state of the device and the results obtained to date are provided.

**Keywords:** rotational spectroscopy, quantum chemistry calculations, microsolvation, secondary organic aerosol precursors, radical molecules

---