

NNT : 2015SACLS049



THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N°572 : EDOM
Ecole Doctorale d'Onde et Matières

Milieux dilués et optique fondamentale

Par

Mr Sébastien GRUET

Exploitation du rayonnement synchrotron pour l'étude à haute résolution dans
l'infrarouge lointain d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de petites
molécules protonées

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 22 octobre 2015 :

Composition du Jury :

Mr, MAITRE, Philippe	Directeur de recherche, Laboratoire de Chimie Physique	Président du jury
Mme, ROSS, Amanda	Directrice de recherche, Institut Lumière Matière	Rapporteur
Mr, MARGULES, Laurent	Professeur des universités, Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules	Rapporteur
Mr, DOMENECH, Jose-luis	Research scientist, Instituto de Estructurade la Materia	Examineur
Mr, FILLION, Jean-Hugues	Directeur de recherche, Laboratoire d'Etudes du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères	Examineur
Mr, BRECHIGNAC, Philippe	Professeur des universités, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay	Directeur de thèse
Mr, PIRALI, Olivier	Chargé de recherche, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay	Encadrant de thèse
Mme, ROY, Pascale	Directrice de recherche, Responsable de la ligne AILES, SOLEIL	Invitée

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes rapporteurs Amanda ROSS et Laurent MARGULÈS, ainsi que mes examinateurs Jean Hugues FILLION, José Luis DOMENECH et Philippe MAITRE pour leurs travaux en tant que membres du jury en me faisant part de remarques et de conseils avisés sur la rédaction du manuscrit et lors de la soutenance.

Je tiens ensuite à remercier mon directeur de thèse, Philippe BRÉCHIGNAC, pour m'avoir superviser durant ces 3 ans d'un oeil bienveillant tout en me laissant une grande liberté d'action pour effectuer ma recherche.

Je souhaite également faire part de ma plus grande gratitude envers Olivier PIRALI, mon encadrant de thèse, qui m'aura accompagné tout au long de ces 3 ans. Merci de m'avoir formé, et d'avoir partager tes connaissances avec moi dans bons nombres de domaines divers et variés. Cette expérience a donc été particulièrement enrichissante notamment en réussissant à résoudre les nombreuses situations "physiquement impossibles". Je voudrais également saluer ta patience qui a permis de surmonter à plusieurs reprises l'écueil de l'incompréhension faisant suite parfois à mes raisonnements complexes. Merci également pour avoir été disponible et accessible en toutes circonstances mais surtout pour avoir créé ce lien d'amitié avec moi. Cette possibilité de parler de tout sur un pied d'égalité et sans aucune restriction est probablement l'un des points essentiels dans la réussite de cette thèse.

Je tiens ensuite à remercier Pascale ROY pour m'avoir accueilli sur la ligne AILES et pour m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions à SOLEIL. Merci aussi évidemment aux autres membres de la ligne : Jean-Blaise BRUBACH, Laurent MANCERON et Mylene CHAPUIS ; les PostDocs et les Thésards que j'ai cotoyés : Stefano TAMMARO, M'Baye FAYE, Maxime DEUTSCH, Simona DELLA BERNARDINA, Frederico ALABARSE, Marie-Aline MARTIN, Joanna BARROS et aux nombreux stagiaires venus découvrir la ligne dont notamment Alexis MORVAN et Alexandre VOUTE. J'ai vraiment passé d'excellents moments en votre compagnie et toujours avec beaucoup d'humour : de quoi réaliser cette thèse avec le sourire.

Marie Aline, je tiens aussi à te remercier pour m'avoir intégré dès mon stage de M2, me

donnant de bonnes bases pour débiter ma thèse par la suite et aussi pour ta disponibilité, ton efficacité et ta franchise ; ainsi que pour les discussions et les collaborations qui ont perpétuées après ton départ de SOLEIL.

Merci également à toute l'équipe « astrophysique et édifices moléculaires » de l'ISMO pour leur sympathie et leur convivialité : ils m'ont permis de me sentir à mon aise et intégré au sein de cette équipe malgré l'éloignement géographique. Merci aussi aux services techniques de l'ISMO et plus particulièrement les services mécaniques et électroniques qui ont développés la plupart des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ma thèse ; mais également pour leur disponibilité et leur réactivité lors de nos demandes de modifications et/ou de réparations dans l'urgence.

Je souhaite aussi remercier les Jet-AILiens : Robert GEORGES, Thérèse HUET, Manuel GOUBET, Pierre ASSELIN et Pascale SOULARD, pour tous les moments passés en leur bonne compagnie, généralement ponctués de péripéties inattendues et toujours au cours de sessions épiques. Je les remercie également pour leur collaboration au projet PAHs qui aura été très instructeur en tout point de vue.

J'en profite pour remercier plus particulièrement Robert GEORGES et Abdessamad BENIDAR pour m'avoir accueilli à l'IPR à Rennes pendant quelques jours afin de réaliser plusieurs tests sur le projet des molécules instables.

Je souhaite à nouveau remercier Manuel GOUBET qui m'a accueilli au laboratoire du PhLAM durant une semaine afin de m'initier à la spectroscopie micro-ondes. Il a également toujours été d'un grand soutien tout au long de ma thèse que ce soit au travers des nombreuses discussions sur la spectroscopie moléculaires ou au cours de notre collaboration continue sur le projet PAHs. J'ai apprécié réellement les échanges de mails particulièrement chaleureux, amicaux et enthousiastes que nous avons pu avoir et j'espère que cela perdurera.

Merci à l'équipe « TéraHertz » du LPCA Dunkerque, qui m'a accueilli quelques jours pour réaliser des expériences avec leur spectromètre millimétrique, et qu'on est également ravi de recevoir en tant qu'utilisateurs sur la ligne pour partager leur bonne humeur.

Merci à Michel VERVLOET qui est à l'origine de plusieurs idées de manip' et qui au travers de ses visites ponctuelles apporte avec lui de nombreux commentaires et remarques instructives riches en anecdotes de spectroscopiste aguerri.

Pour conclure, je souhaiterais remercier ma famille et mes proches pour m'avoir suivi, soutenu et qui ont parfois stressé à ma place durant ces 3 ans. Et plus particulièrement un énorme merci à Clémence « Trelou » qui est restée à mes côtés pendant la totalité de cette thèse et qui m'a supporté durant les derniers mois de la rédaction de ce manuscrit rendant cette période beaucoup plus agréable (pour moi).

Table des matières

Introduction générale	13
I Dispositifs expérimentaux	17
1 Introduction	19
2 La ligne de lumière infrarouge AILES	21
2.1 Production de l'émission synchrotron à SOLEIL	22
2.2 Extraction de l'émission synchrotron sur AILES	23
2.3 Spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)	24
2.3.1 Présentation du Bruker IFS 125	24
2.3.2 Principe de l'interféromètre de Michelson	24
2.3.3 Utilisation du rayonnement synchrotron comme source de continu dans l'IRL pour la spectroscopie IRTF	27
3 Cellules expérimentales	29
3.1 Dispositifs expérimentaux pour l'étude des PAHs	30
3.1.1 Spectromètre MW à transformation de Fourier (FTMW) du labo- ratoire du PhLAM à Lille	30
3.1.2 Cellule multi-passage à long parcours optique	32
3.1.3 Le jet supersonique continu Jet-AILES	33
3.2 Dispositifs expérimentaux pour l'étude de molécules réactives	35
3.2.1 Cellule à décharge à colonne positive	35
3.2.2 Cellule à décharge en cathode creuse	36
II Étude de la structure rotationnelle de l'état vibrationnel	

fondamental et des états excités de petits PAHs	39
4 Introduction	41
4.1 Contexte général de l'étude et intérêt pour l'astrophysique	42
4.2 Données sur la structure rotationnelle de PAHs obtenues en laboratoire à haute résolution	44
4.2.1 État vibrationnel fondamental	44
4.2.2 États vibrationnels excités	45
4.3 Notre travail sur la ligne AILES de SOLEIL	46
4.3.1 Difficultés liées à l'étude des PAHs par spectroscopie IRTF	46
4.3.2 Objectifs de notre étude	47
5 Étude rotationnelle des bandes IR de PAHs - Généralités	49
5.1 État vibrationnel fondamental	50
5.2 États vibrationnels excités	50
5.2.1 Spectres IR à basse résolution	50
5.2.2 Spectres à très haute résolution	51
5.3 Hamiltonien effectif pour des molécules de type toupie asymétrique	53
5.4 Calculs DFT anharmoniques	55
5.5 Analyse des spectres à l'aide de diagramme Loomis-Wood	56
5.5.1 Élaboration des diagrammes Loomis-Wood	56
5.5.2 Exploitation des diagrammes Loomis-Wood	57
6 Résultats	61
6.1 [1,6]-naphthyridine	63
6.1.1 Spectroscopie vibrationnelle	63
6.1.2 Étude de la structure rotationnelle des modes GS, ν_{34} et ν_{38}	63
6.2 [1,5]-naphthyridine	72
6.2.1 Spectroscopie vibrationnelle	72
6.2.2 Étude de la structure rotationnelle des modes GS, ν_{22} et ν_{28}	73
6.3 Quinazoline	77
6.3.1 Spectroscopie vibrationnelle	77
6.3.2 Étude de la structure rotationnelle du mode ν_{38}	77
6.4 Quinoxaline	82
6.4.1 Spectroscopie vibrationnelle	82
6.4.2 Étude de la structure rotationnelle des modes ν_{28} et ν_{27}	82
6.5 Indole	88

6.5.1	Étude de la structure rotationnelle du mode ν_{42}	88
6.6	Autres molécules étudiées	92
6.6.1	Quinoléine	92
6.7	Étude du fluorène et du phénanthrène avec le dispositif Jet-AILES	94
6.7.1	Acquisition des spectres	94
6.7.2	Comparaison avec les spectres « chauds »	95
6.8	Comparaison entre les constantes expérimentales et calculées	97
6.8.1	Discussion sur la précision des constantes rotationnelles	97
6.8.2	Discussion sur la correction des constantes calculées	97
6.9	Discussion sur les défauts d'inertie	100
6.9.1	Description du défaut d'inertie	100
6.9.2	Estimation du défaut d'inertie de point zéro	100
7	Conclusions	105
8	Annexes	107
 III Spectroscopie à haute résolution dans l'IR et l'IRL de petites molécules protonées produites par décharge		123
9	Introduction	125
9.1	Contexte	125
9.2	Objectifs	126
10	Installation de la cellule à décharge en cathode creuse et premiers tests	127
10.1	Influence de la configuration des électrodes sur la production de cations	128
10.2	Test de production de H_3^+	131
10.2.1	Introduction	131
10.2.2	Observation du spectre de rovibration du mode ν_2 de H_3^+	131
10.2.3	Dépendance en température de la production de H_3^+	132
11	Étude spectroscopique rotationnelle de gaz rares protonés	137
11.1	Introduction	138
11.2	Mécanisme réactionnel pour la production de molécules protonées	140
11.3	Hamiltonien multi-isotopes de type Dunham	142
11.4	Enregistrement et calibration des spectres expérimentaux	145
11.5	Étude de la structure rotationnelle des spectres de ArH^+ , KrH^+ et XeH^+	147

11.5.1	ArH ⁺	147
11.5.2	KrH ⁺	152
11.5.3	XeH ⁺	157
12	Étude par spectroscopie IRTF de deux molécules protonées triatomiques :	
	N ₂ H ⁺ et HCO ⁺	163
12.1	Le cation N ₂ H ⁺	164
12.1.1	Introduction	164
12.1.2	Étude du mode de rovibration ν_1 de N ₂ H ⁺	165
12.1.3	Spectroscopie de rotation pure de N ₂ H ⁺	168
12.2	HCO ⁺	172
12.2.1	Introduction	172
12.2.2	Etude du mode de rovibration ν_1 de HCO ⁺	173
13	Modulation de concentration d'espèces produites par décharge	179
13.1	Introduction	180
13.2	Principe du dispositif de détection synchrone	180
13.3	Tests sur des transitions entre états de Rydberg de Kr	182
13.4	Détection synchrone du mode ν_1 ($1 \leftarrow 0$) de N ₂ H ⁺	184
13.5	Détection synchrone du mode ν ($1 \leftarrow 0$) de KrH ⁺	186
14	Conclusion	187
	Conclusion générale et perspectives	191

Liste des abréviations utilisées

ABRÉVIATION	SIGNIFICATION
AC	<i>Alternating current</i> : courant alternatif
AP	Affinité protonique
DC	<i>Direct current</i> : courant continu
DFT	<i>Density functional theory</i> : théorie de la fonctionnelle de la densité
GS	<i>Ground state</i> : état vibrationnel fondamental
GSCD	<i>Ground state combinaison differences</i>
IR	Infrarouge
IRL	Infrarouge lointain
IRM	Infrarouge moyen
MW	<i>Microwave</i> : micro-onde
PAHs	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i> : hydrocarbures polycycliques aromatiques
PANH	<i>Polycyclic aromatic nitrogen heterocycles</i>
RMS	<i>Root mean square</i> : moyenne quadratique
S/B	Signal-sur-bruit
TF	Transformation de Fourier
Tu-FIR	<i>Tunable far infrared laser</i> : laser infrarouge lointain accordable
UIBs	<i>Unidentified Infrared Bands</i> : bandes IR non identifiées
UV	Ultraviolet

Introduction générale

Les travaux que je présente dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'une association entre les membres de l'équipe « astrophysique et édifices moléculaires » de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) et les membres de la ligne AILES du centre de rayonnement synchrotron SOLEIL. Nous avons mené des expériences de spectroscopie moléculaire à haute résolution de divers échantillons gazeux, présentant une structure rotationnelle résolue, dont nous avons réalisé l'analyse grâce à différents modèles d'Hamiltonien. Les spectres ont été obtenus par la technique d'interférométrie par transformation de Fourier (TF) dans l'infrarouge lointain (IRL) en utilisant la source de continuum de rayonnement synchrotron extrait par la ligne AILES de SOLEIL.

Contexte de l'étude

L'IRL est la région du spectre électromagnétique située entre le domaine des micro-ondes (MW) et celui de l'infrarouge (IR). Elle est arbitrairement définie dans la gamme $0,3 - 30$ THz ($10 - 1000$ cm^{-1} ou $1000 - 10$ μm). Pendant de nombreuses années, les études spectroscopiques à haute résolution utilisant des sources classiques continues dans cette gamme spectrale ont été restreintes par les limitations techniques des sources et des détecteurs disponibles. Depuis quelques années, le développement des sources de rayonnement synchrotron a permis d'obtenir des spectres d'absorption dans cette gamme difficilement accessible par les sources plus classiques de continuum McKellar [1].

Pour exploiter cette source brillante dans l'IRL, plusieurs centres de rayonnement synchrotron utilisent un interféromètre TF et développent différents dispositifs expérimentaux permettant l'étude de divers échantillons gazeux. Par exemple, des cellules à long parcours d'absorption sont installées sur les lignes IRL du CLS (*Canadian Light Source*), du synchrotron Australien et du SLS (*Swiss Light Source*). Sur la ligne AILES de SOLEIL, plusieurs dispositifs ont été mis en place pour obtenir les spectres de molécules stables, de complexes moléculaires et de molécules neutres réactives. Dans ce contexte de forte diversification des espèces moléculaires sondées, nous avons souhaité développer une expérience permettant l'étude de petits cations moléculaires.

La spectroscopie IRL permet d'observer les transitions de rotation pure de molécules légères et les bandes de vibration-rotation basse fréquence de molécules plus lourdes. Les données obtenues au sein des laboratoires de spectroscopie sont indispensables pour permettre l'identification et la quantification des espèces observées tant en laboratoire que dans l'atmosphère terrestre, dans les atmosphères planétaires ainsi que dans le milieu interstellaire. L'astronomie IR longtemps limitée au domaine de transmission atmosphérique s'est fortement développée avec le lancement des satellites d'observation IR : ISO (*Infrared*

Space Observatory) et Spitzer. Au cours des années récentes de nouveaux domaines spectraux ont été ouverts avec la mise en place d'un ensemble de plateformes d'observation, destiné à la communauté astrophysique, optimisé pour la gamme IRL et produisant un très grand nombre de données à interpréter. Nous pouvons citer par exemple, le satellite Herschel, le télescope aéroporté SOFIA (*Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy*) et le radiotélescope ALMA (*Atacama Large Millimeter/submillimeter Array*).

Présentation du travail

Nous avons réalisé une étude en laboratoire de molécules d'intérêt astrophysique. Nous nous sommes intéressés à la structure rotationnelle des bandes de vibration basse fréquence des dérivés azotés de la molécule de naphthalène appartenant à la famille moléculaire des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs). Le développement de la cellule à décharge a permis d'obtenir le spectre IRL de petites molécules protonées.

Cette thèse est constituée de trois parties :

- Dans la première partie, après une brève description de la ligne AILES, nous présenterons les différents dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés au cours de ce travail et notamment la cellule à décharge que nous avons développée.
- La seconde partie contient l'ensemble des résultats obtenus sur la spectroscopie de vibration-rotation d'un groupe de huit PAHs, à deux ou trois cycles, dans l'IRL.
- La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à la spectroscopie rotationnelle d'espèces protonées produites dans la cellule à décharge développée au cours de cette thèse. Nous avons notamment réalisé une analyse multi-isotopique des molécules de ArH^+ , KrH^+ et XeH^+ . Cette partie contient également les résultats préliminaires que nous avons obtenus afin d'améliorer la sensibilité de ce dispositif, en détectant de manière synchrone la modulation de la concentration des espèces produites par décharge.

Production scientifique

S. GRUET, O. PIRALI, M. GOUBET, D. W. TOKARYK, P. BRÉCHIGNAC. « High resolution far-infrared spectroscopy of N-substituted two-rings Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ». *The Journal of Physical Chemistry A*. en préparation (2015).

M.-A. MARTIN-DRUMEL, C.P. ENDRES, O. ZINGSHEIM, T. SALOMON, J. VAN WI-

JNGAARDEN, O. PIRALI, S. GRUET, F. LEWEN, S. SCHLEMMER, M.C. MCCARTHY, S. THORWIRTH. « The SOLEIL view on sulfur rich oxides : The S₂O bending mode ν_2 at 380 cm⁻¹ and its analysis using an Automated Spectral Assignment Procedure (ASAP) ». *Journal of Molecular Spectroscopy*. sous presse (2015).

O. PIRALI, Z. KISIEL, M. GOUBET, S. GRUET, M.-A. MARTIN-DRUMEL, A. CUISSET, F. HINDLE, G. MOURET. « Rotation-vibration interactions in the spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons : Quinoline as a test-case species ». *Journal of Chemical Physics*. 142(10), 104310 (2015).

M. GOUBET, P. SOULARD, O. PIRALI, P. ASSELIN, F. REAL, S. GRUET, T.R. HUET, P. ROY, R. GEORGES. « Standard free energy of the equilibrium between the trans-monomer and the cyclic-dimer of acetic acid in the gas phase from infrared spectroscopy ». *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17(11), 7477-7488 (2015).

A. CUISSET, S. GRUET, O. PIRALI, T. CHAMAILLE, G. MOURET. « Synchrotron FT-FIR spectroscopy of nitro-derivatives vapors : New spectroscopic signatures of explosive taggants and degradation products ». *Spectrochimica Acta A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 132, 838-845 (2014).

S. GRUET, M. GOUBET, O. PIRALI. « High resolution measurements supported by electronic structure calculations of two naphthalene derivatives : [1,5]- and [1,6]-naphthyridine-Estimation of the zero point inertial defect for planar polycyclic aromatic compounds » *Journal of Chemical Physics*. 140(23), 234308 (2014).

P. ROUSSELOT, O. PIRALI, E. JEHIN, M. VERVLOET, D. HUTSEMEKERS, J. MANFROID, D. CORDIER, M.-A. MARTIN-DRUMEL, S. GRUET, C. ARPIGNY, A. DECOCK, O. MOUSIS. « Toward a unique nitrogen isotopic ratio in cometary ices ». *Astrophysical Journal Letters*. 780(2), L17 (2014).

S. GRUET, A. MORVAN, O. PIRALI, T. CHAMAILLE, E. BOUISSET, M. VERVLOET. « Fourier transform far-infrared spectroscopy of HN₂⁺ on the AILES beamline of synchrotron SOLEIL ». *Canadian Journal of Physics*. 91(11), 937 940 (2013).

Première partie

Dispositifs expérimentaux

Chapitre 1

Introduction

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales basées sur la spectroscopie par transformation de Fourier. Ces techniques, associées au continuum synchrotron extrait par la ligne AILES, nous ont permis d'enregistrer à haute résolution les spectres d'absorption moléculaires d'espèces diverses dans le domaine de l'IRL. À ce jour, l'émission synchrotron est la source de continuum la plus performante en termes de brillance pour couvrir l'ensemble de la gamme IRL. On peut néanmoins noter l'utilisation par plusieurs laboratoires de différentes sources monochromatiques permettant de réaliser des études à très haute résolution jusqu'à des fréquences pouvant atteindre 4 THz (soit 133 cm^{-1}) [2–5].

Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps brièvement le principe de production de l'émission synchrotron à SOLEIL, l'avantage lié à l'utilisation de ce rayonnement dans l'IRL comparé aux sources de continuum classique ainsi que les caractéristiques de la ligne AILES. Nous décrirons ensuite les principaux détails techniques des différents dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés pour obtenir l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit.

Chapitre 2

La ligne de lumière infrarouge AILES

Sommaire

2.1	Production de l'émission synchrotron à SOLEIL	22
2.2	Extraction de l'émission synchrotron sur AILES	23
2.3	Spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)	24
2.3.1	Présentation du Bruker IFS 125	24
2.3.2	Principe de l'interféromètre de Michelson	24
2.3.3	Utilisation du rayonnement synchrotron comme source de continu- num dans l'IRL pour la spectroscopie IRTF	27

2.1 Production de l'émission synchrotron à SOLEIL

Le centre de rayonnement synchrotron SOLEIL, acronyme pour « Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE », le LURE étant également un acronyme pour « Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique », est un accélérateur de particules (électrons). Il s'agit d'un synchrotron de 3^{ème} génération optimisé dans la région des rayons X moyens mais dont le rayonnement permet de couvrir l'ensemble de la gamme de l'infrarouge lointain aux rayons X durs.

La production du rayonnement synchrotron s'effectue en plusieurs étapes représentées sur la figure 2.1. Le point de départ se trouve dans le LINAC « *LINear ACcelerator* » ou accélérateur linéaire en français. D'une longueur de 16 mètres, il va produire un faisceau d'électrons à partir d'un canon à électrons pulsés avec une énergie de 110 MeV.

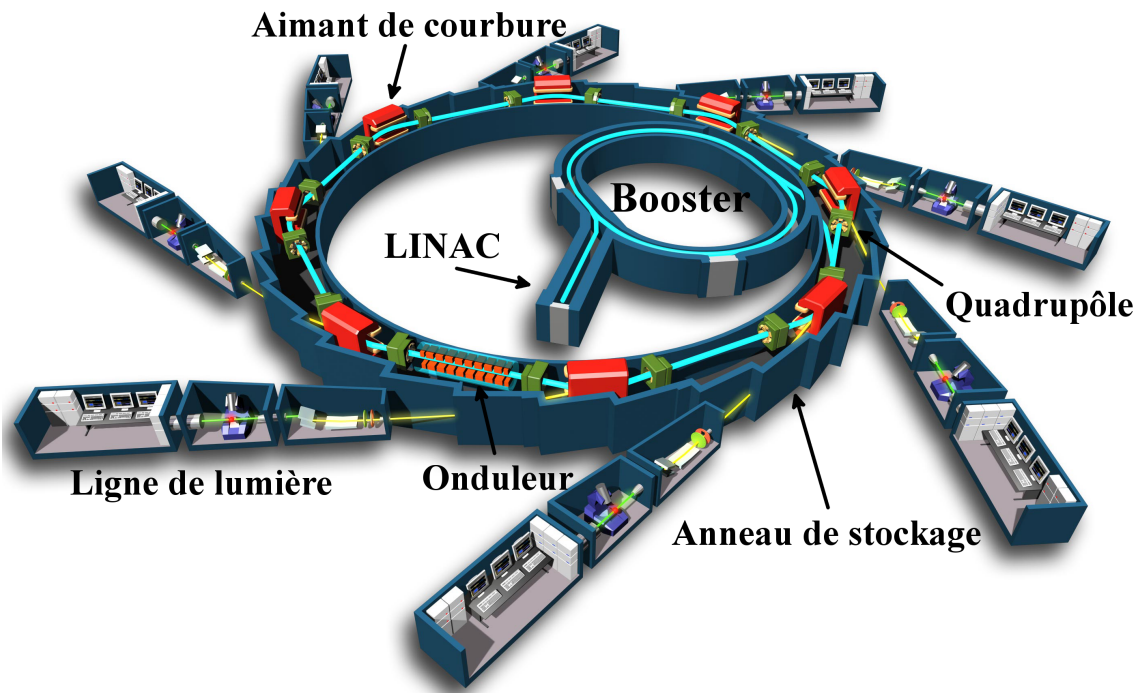


FIGURE 2.1 – Représentation schématique du synchrotron SOLEIL.

Les paquets d'électrons sont injectés ensuite dans le booster, un synchrotron de 157 mètres de périmètre. A chaque tour, les électrons traversent une cavité accélératrice afin d'augmenter leur énergie et en 166 ms (environ 3 000 000 tours) ils atteignent l'énergie de 2,75 GeV qui est l'énergie de fonctionnement choisie par SOLEIL. Les paquets d'électrons sont ensuite transférés dans l'anneau de stockage dans lequel ils vont circuler pendant plusieurs heures ($E=2,75$ GeV).

L’anneau de stockage est une chambre à vide de 354 mètres de périmètre constituée de plusieurs sections rectilignes liées entre elles par des aimants de courbures. Les éléments magnétiques d’insertion (les onduleurs et wigglers) et de réglage de l’orbite du faisceau (les quadrupôles et sextupôles) sont insérés dans les sections rectilignes. Au passage de ces éléments magnétiques, les électrons vont subir une accélération transverse et perdre de l’énergie sous forme de rayonnement synchrotron. La perte d’énergie est compensée par deux cryomodules composés chacun de deux cavités accélératrices.

2.2 Extraction de l’émission synchrotron sur AILES

La Ligne AILES, acronyme pour « *Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy* », est l’une des deux lignes de lumière du synchrotron SOLEIL (avec la ligne de microscopie infrarouge SMIS) qui exploite la gamme infrarouge et plus particulièrement celle de l’infrarouge lointain. La ligne AILES est la ligne extrayant les photons de plus basse énergie au synchrotron SOLEIL (jusqu’à 7 cm^{-1}). L’émission synchrotron IR est extraite par la ligne grâce à un ensemble de neuf miroirs (figure 2.2) dimensionnés afin de minimiser les pertes de flux entre la source et les deux stations expérimentales.

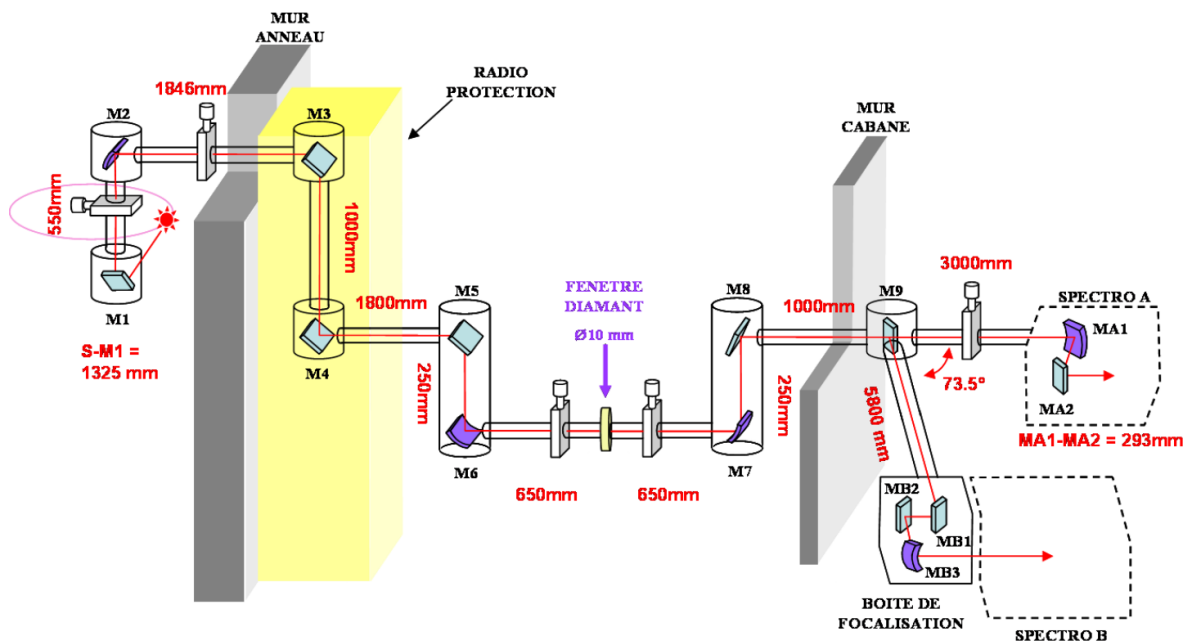


FIGURE 2.2 – Système d’extraction du faisceau synchrotron de la ligne AILES.

Le premier miroir M1 est un miroir plan possédant en son centre une fente horizontale de 3 mm d’épaisseur conçue pour laisser passer la partie très énergétique du rayonnement

synchrotron qui pourrait endommager le miroir. Le rayonnement infrarouge est dirigé vers un miroir torique (M2) pour collimater le faisceau. Il est ensuite acheminé grâce à trois miroirs plans (M3, M4, M5) jusqu'à un second miroir torique M6 qui focalise le faisceau IR sur une fenêtre diamant ($d=10$ mm).

Le diamant est un matériau qui possède l'avantage d'avoir une bonne résistance mécanique et une bonne transmission de l'infrarouge au visible. Cette fenêtre permet de séparer les stations expérimentales ayant une pression de 10^{-5} mbar et l'anneau dont la pression est de 10^{-10} mbar. La fenêtre possède un biseau de 1° afin de limiter les interférences produites par réflexion sur les deux faces.

Après la fenêtre diamant, le faisceau divergeant est à nouveau collimaté grâce au miroir torique M7 (identique à M6) et dirigé vers le miroir plan M8 dont la hauteur est celle des stations expérimentales. Le dernier miroir de la ligne M9 est un miroir plan mobile permettant d'envoyer le faisceau soit vers la station expérimentale A (Haute résolution) ou vers la station expérimentale B (Moyenne Résolution).

2.3 Spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)

2.3.1 Présentation du Bruker IFS 125

Chacune des deux stations expérimentales de la ligne AILES est équipée d'un spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) Bruker IFS 125 (figure 2.3). La station A est dédiée à l'étude à haute résolution de molécules en phase diluée (résolution maximale de l'interféromètre : 0.001 cm^{-1}) et la station B est consacrée à l'étude de la matière condensée (résolution maximale de l'interféromètre : 0.008 cm^{-1}).

Les deux spectromètres IRTF montés sur la ligne AILES fonctionnent selon le principe de l'interférométrie de Michelson. Ils sont équipés de plusieurs sources et possèdent différents types de séparatrices et de détecteurs permettant de couvrir une large gamme spectrale du THz jusqu'à l'UV proche (table 2.1).

2.3.2 Principe de l'interféromètre de Michelson

Le principe de fonctionnement d'un interféromètre de type Michelson est basé sur l'association d'une lame séparatrice partiellement réfléchissante assurant la division d'amplitude d'une onde électromagnétique et de deux miroirs dont l'un des deux est mobile (figure 2.4). Au niveau de la séparatrice, les rayons d'une source lumineuse incidente sont

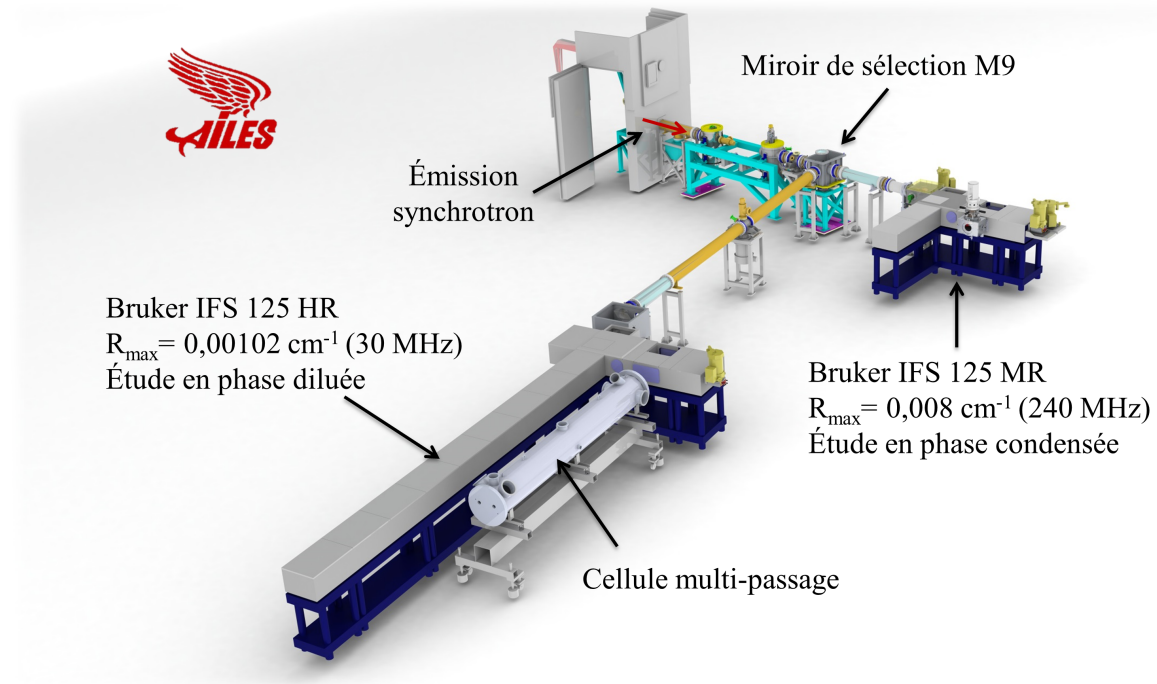


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des deux stations expérimentales de la ligne AILES.

Gamme spectrale	Détecteur	Séparatrice	Source
$\geq 4500 \text{ cm}^{-1}$	Photodiode InSb	CaF ₂	NIR (lampe tungstène)
2250 – 4500 cm ⁻¹	Photodiode InSb	KBr	NIR
1850 – 2250 cm ⁻¹	Photodiode InSb	KBr	MIR (globar)
680 – 1850 cm ⁻¹	Photoconducteur HgCdTe (MCT)	KBr	MIR
50 – 680 cm ⁻¹	Bolomètre-Si (4K)	Mylar (6 μm)	Synchrotron SOLEIL
20 – 50 cm ⁻¹	Bolomètre-Si (1,6K)	Mylar (50 μm)	Synchrotron SOLEIL

TABLE 2.1 – Détecteurs, sources et séparatrices généralement utilisés en fonction de la gamme spectrale sondée.

en partie réfléchis vers le miroir fixe et en partie transmis vers le miroir mobile. Après réflexion sur chacun des miroirs, les faisceaux se recombinaient au niveau de la séparatrice. Un déphasage dû à la différence de trajets optiques parcourus par ces faisceaux, ou différence de marche $\delta = 2d$, conduit à l'observation d'interférences à l'infini.

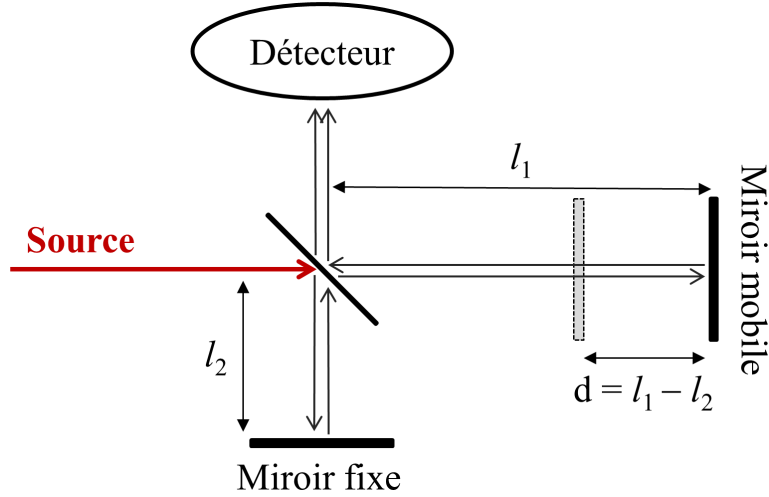


FIGURE 2.4 – Principe de l'interféromètre de Michelson.

Pour une source polychromatique, l'interférogramme total est la superposition de tous les interférogrammes pour chacune des longueurs d'onde λ . Si la source polychromatique possède une répartition spectrale notée $B(\tilde{\nu})$ alors l'interférogramme s'écrit comme :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (2.1)$$

On introduit la transformation de Fourier (TF) de la source polychromatique :

$$\text{TF}(B(\tilde{\nu})) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \exp^{-2i\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu} \quad (2.2)$$

On peut obtenir ainsi la répartition spectrale de la source en appliquant une transformation de Fourier inverse de l'interférogramme :

$$B(\tilde{\nu}) = \text{TF}^{-1}(I(\delta)) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \exp^{+2i\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu} \quad (2.3)$$

Cependant, le miroir mobile ne pouvant parcourir qu'une distance finie, l'interférogramme n'est pas infini et s'écrit :

$$B(\tilde{\nu}) = \text{TF}^{-1}(I(\delta)) = \int_{-\Delta}^{+\Delta} I(\delta) \exp^{+2i\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu} \quad (2.4)$$

Où Δ représente la distance maximale parcourue par le miroir mobile donc $\Delta = d_{\max}$. La résolution instrumentale de l'interféromètre Bruker est définie par : $R = \frac{0,9}{2\Delta}$.

Dans notre cas, Δ équivaut à 4,41 mètres ce qui permet une résolution instrumentale de $0,00102 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.3 Utilisation du rayonnement synchrotron comme source de continuum dans l'IRL pour la spectroscopie IRTF

Grâce à deux miroirs (un plan et un torique), le rayonnement synchrotron est focalisé sur l'iris d'entrée de l'interféromètre et aligné sur son axe optique. L'utilisation de ce rayonnement dans la gamme $7\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$, est un avantage considérable permettant d'économiser un temps d'accumulation important pour les spectres enregistrés à la résolution maximale. En effet, lors de l'acquisition de spectres à haute résolution, il est nécessaire de diminuer le diamètre de l'iris pour conserver l'intégrité de la résolution spectrale choisie sur l'ensemble de la gamme spectrale que l'on enregistre. Au point focal (l'iris d'entrée de l'interféromètre), la taille du faisceau synchrotron est plus petite que le diamètre de l'iris adapté à l'acquisition des spectres à haute résolution. Le faisceau synchrotron est donc injecté dans l'interféromètre sans perte au contraire des sources internes de l'interféromètre. Comme l'illustre la figure 2.5, on observe un gain relativement important sur l'ensemble de la gamme IRL et en particulier autour de 100 cm^{-1} . À noter que la courbe tend vers 1 à 1500 cm^{-1} . Au delà de cette fréquence et aux résolutions accessibles avec l'interféromètre, il n'y a pas d'avantage à utiliser le rayonnement synchrotron.

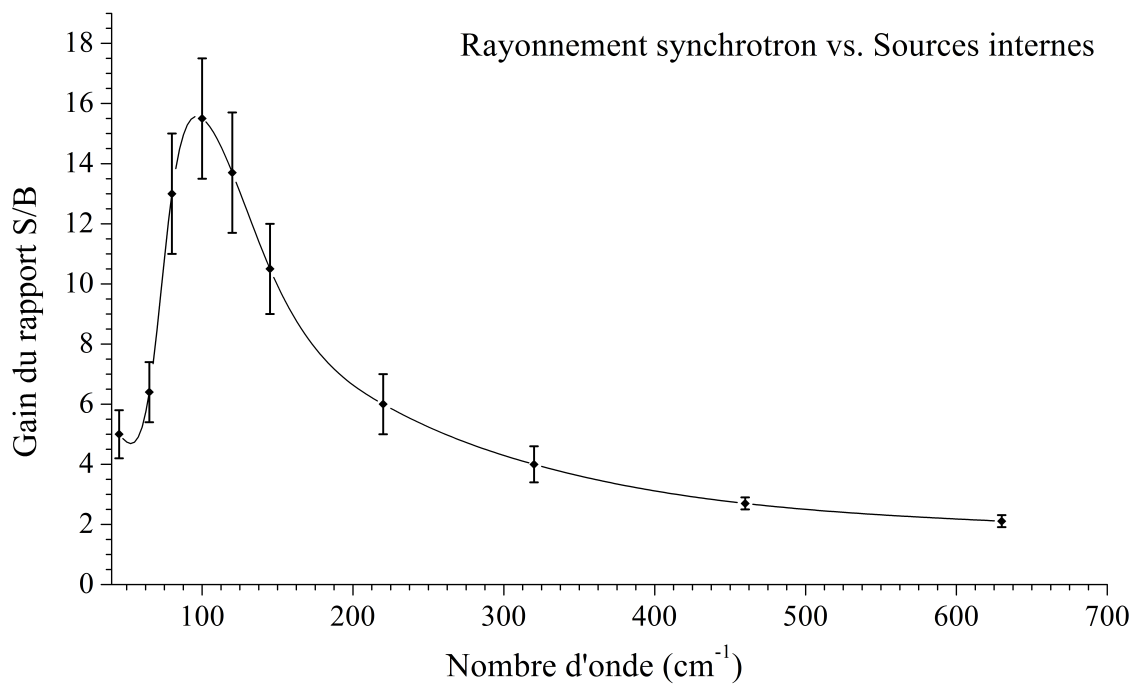


FIGURE 2.5 – Courbe de gain du rapport signal-sur-bruit pour des mesures prises avec le rayonnement synchrotron par rapport aux sources internes. Ces enregistrements ont été réalisés dans la cellule à long parcours (150 m) avec une résolution spectrale de 0,001 cm⁻¹.

Chapitre 3

Cellules expérimentales

Sommaire

3.1 Dispositifs expérimentaux pour l'étude des PAHs	30
3.1.1 Spectromètre MW à transformation de Fourier (FTMW) du laboratoire du PhLAM à Lille	30
3.1.2 Cellule multi-passage à long parcours optique	32
3.1.3 Le jet supersonique continu Jet-AILES	33
3.2 Dispositifs expérimentaux pour l'étude de molécules réactives	35
3.2.1 Cellule à décharge à colonne positive	35
3.2.2 Cellule à décharge en cathode creuse	36

3.1 Dispositifs expérimentaux pour l'étude des PAHs

3.1.1 Spectromètre MW à transformation de Fourier (FTMW) du laboratoire du PhLAM à Lille

Nous avons collaboré avec M. Goubet du laboratoire du PhLAM (« Physique des Lasers, Atomes et Molécules ») pour enregistrer le spectre MW du [1,6]-naphthyridine dans la gamme 4 – 20 GHz. Pour cela, nous avons utilisé un des spectromètre FTMW développé à Lille [6, 7] suivant un modèle de spectromètre mis en place par Balle et Flygare [8]. Ce dispositif est couplé à un jet supersonique pulsé permettant d'enregistrer des spectres de molécules avec une température rotationnelle de quelques Kelvin.

Un schéma détaillé du spectromètre FTMW est représenté sur la figure 3.1. Il s'agit d'une cavité Fabry-Pérot sous vide constituée de deux miroirs sphériques avec un diamètre de 400 mm et un rayon de courbure de 800 mm. Le mélange de gaz (échantillon + gaz porteur) est injecté dans la cavity Fabry-Pérot au travers d'une buse pulsée à 1,5 Hz située au centre de l'un des deux miroirs sphériques. Une antenne est située en dessous de cette buse, pour polariser les molécules durant l'expansion supersonique du jet avec un pulse MW de 2 μ s. À la fin de ce pulse MW, la même antenne est utilisée pour détecter le signal du « *free-induction decay* » (FID) avec un taux de répétition de 120 MHz. La distance séparant les deux miroirs est ajustée jusqu'à une position de résonance qui dépend de la fréquence de l'onde micro-onde choisie. La gamme spectrale de fonctionnement est comprise entre 4 et 20 GHz avec une résolution instrumentale pouvant atteindre 1,8 kHz.

Après transformation de Fourier de la moyenne des émissions obtenues dans le domaine temporel, les transitions observées dans le domaine fréquentiel apparaissent sous la forme de doublets Doppler (figure 3.2). Ce dédoublement spectral est causé par l'arrangement coaxial entre l'expansion du jet et la cavité Fabry-Pérot. En effet, la fréquence « réelle » des transitions (se situant au centre du doublet) va subir un décalage par effet Doppler vers les basses (ou les hautes) fréquences en fonction de la direction de propagation de l'émission MW par rapport à la propagation des molécules dans l'expansion du jet. Un écart d'intensité entre les deux composantes Doppler peut être observé lorsque le mode de la cavité n'est pas centré sur la fréquence réelle de la transition.

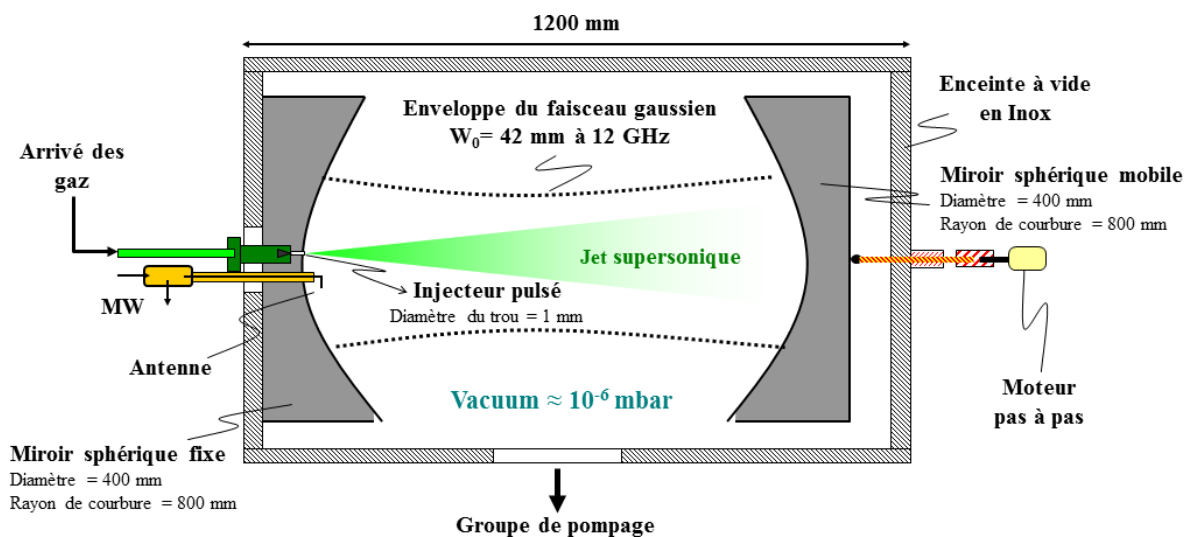


FIGURE 3.1 – Schéma du spectromètre à impulsions micro-ondes du PhLAM (figure extraite de la thèse de S. Kassi [9]).

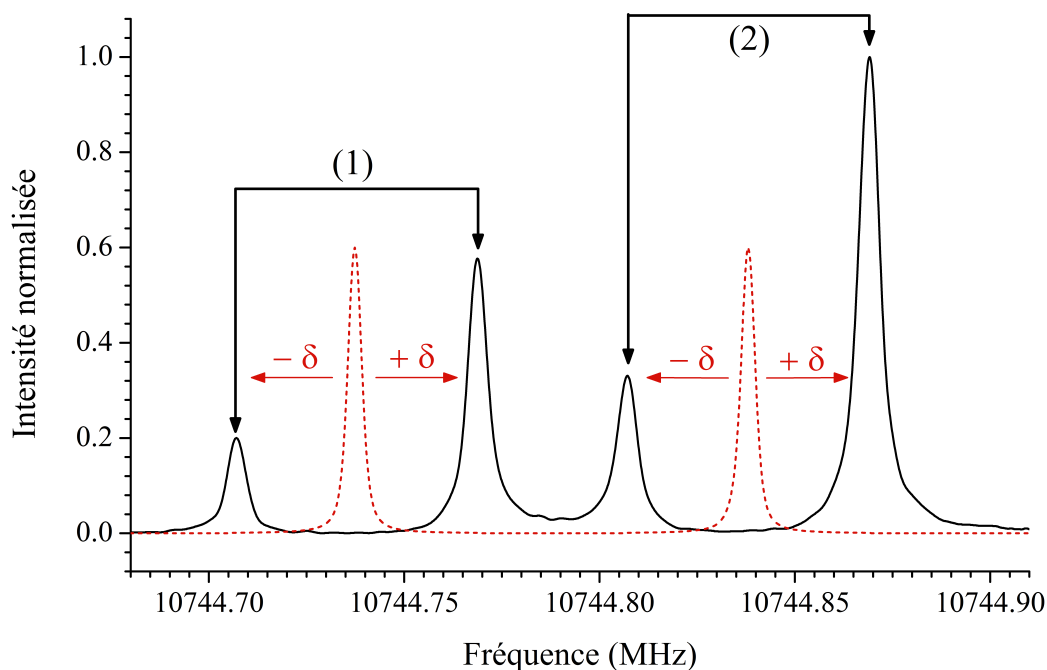


FIGURE 3.2 – Exemple de dédoublement Doppler avec deux transitions de rotation pure du [1,6]-naphthyridine notées, (1) et (2). Les deux pics en pointillés rouges correspondent à la fréquence réelle de la transition en l'absence de dédoublement Doppler.

3.1.2 Cellule multi-passage à long parcours optique

Cette cellule multi-passage cylindrique (Longueur = 2850 mm et diamètre = 600 mm) est représentée sur la figure 3.3. Elle a été mise en place et exploitée sur la ligne AILES par l'équipe de l'ISMO. Elle est équipée de trois miroirs sphériques dans une configuration optique de type White [10]. Ces miroirs espacés de 2,5 m ont un diamètre de 200 mm et un rayon de courbure de 2,5 m. Cette configuration permet d'atteindre des trajets optiques relativement longs allant de 10 à 180 mètres. Cette cellule est évacuée par une pompe turbo permettant d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar et une fois isolée du système de pompage à l'aide d'une vanne, elle possède un taux de fuite en pression très faible permettant de maintenir une pression stable de quelques microbars pendant plusieurs jours. Ce dispositif est particulièrement adapté à l'étude en phase gazeuse de molécules stables avec une faible pression de vapeur saturante.

Cette cellule associée au spectromètre IRTF de la ligne est le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour enregistrer à température ambiante dans l'infrarouge lointain (et moyen), les spectres à haute résolution des modes vibrationnels résolus rotationnellement des PAHs étudiés au cours de cette thèse.

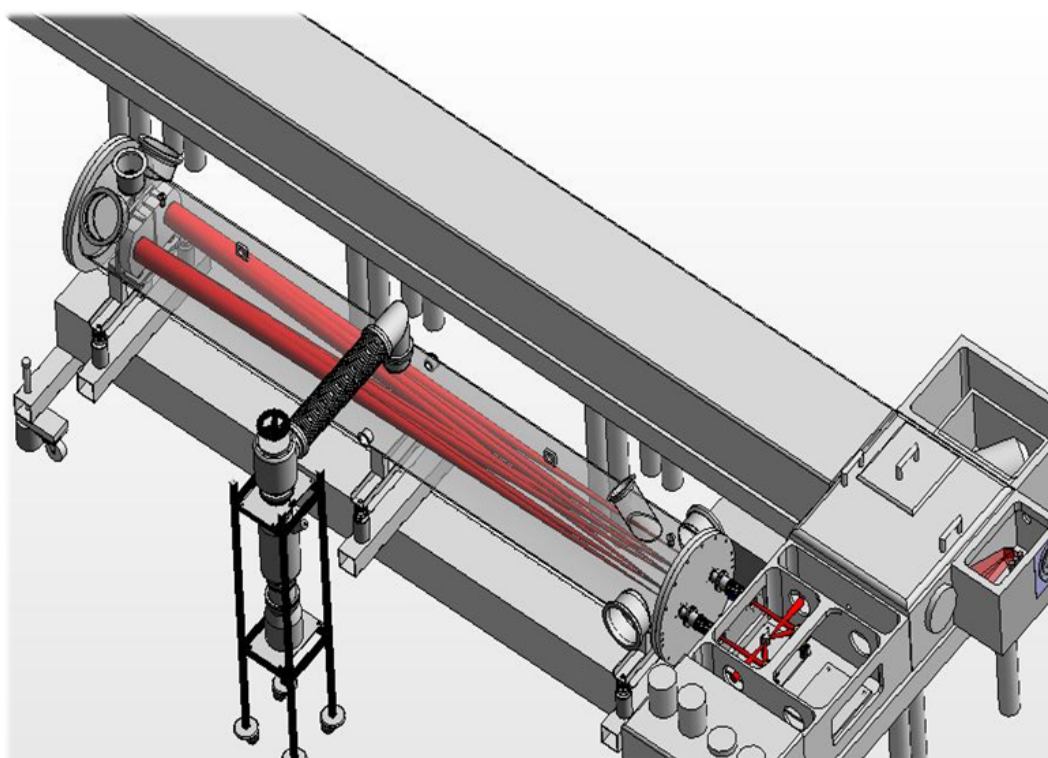


FIGURE 3.3 – Représentation de la cellule à long trajet optique associée au spectromètre IRTF.

3.1.3 Le jet supersonique continu Jet-AILES

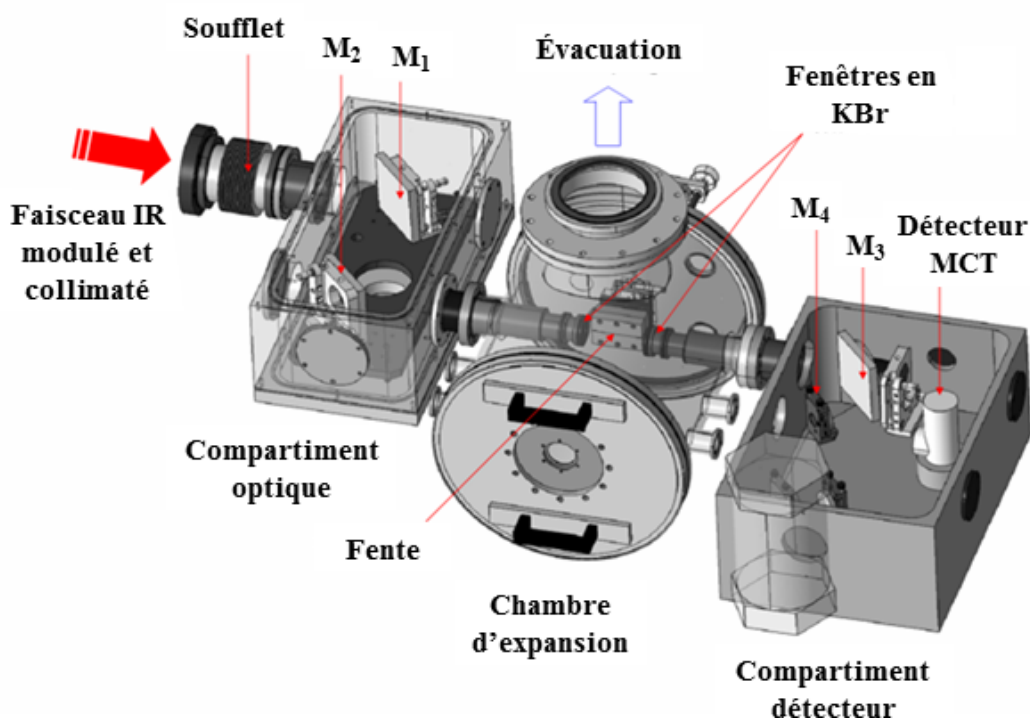


FIGURE 3.4 – Vue schématique du dispositif de jet supersonique continu (Jet-AILES)

Nous avons utilisé ce dispositif Jet-AILES au cours de notre étude sur le fluorène et le phénanthrène (voir la section 6.7 p. 94). « Jet-AILES » est un dispositif de jet supersonique continu connecté au spectromètre IRTF à haute résolution de la ligne AILES de SOLEIL (figure 3.4). Il a été développé conjointement par trois équipes : Robert Georges et Jonathan Courbe (IPR - Université de Rennes 1), Manuel Goubet et Thérèse Huet (PhLAM - Université de Lille 1), Pierre Asselin et Pascale Soulard (LADIR - Université Paris VI), via une étroite collaboration avec la ligne AILES. Ce dispositif est régulièrement installé et permet l'acquisition de spectres IRL de complexes moléculaires et de molécules refroidies dans l'expansion du jet.

Le compartiment optique est connecté au spectromètre IRTF afin de récupérer le faisceau modulé et collimaté. Un ensemble de deux miroirs, le premier plan (M_1) et le second toroïdal (M_2), focalise le faisceau IR dans la chambre d'expansion au centre de la fente du jet avec un facteur de grossissement de 1,14. Cela implique qu'avec une ouverture de l'iris du spectromètre de 2,5 mm, le diamètre du faisceau IR focalisé au centre de la fente sera légèrement plus petit que 3 mm. À cause de la divergence du faisceau IR, le diamètre du faisceau IR est plus large au deux extrémités de la fente (exemple : 5 mm de

diamètre pour une fente de 60 mm de long). Ce dispositif fonctionnant en simple passage, le faisceau IR est ensuite dirigé vers le compartiment détecteur où un deuxième jeu de miroirs, un toroïdal (M3) et un plan (M4), est utilisé pour focaliser le faisceau IR sur un détecteur MCT ou un bolomètre.

La chambre d'expansion est évacuée en continu par un ensemble de pompes secondaires permettant d'atteindre une vitesse de pompage effective d'environ $2000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La chambre d'expansion est isolée des deux autres compartiments par deux fenêtres en propylène de $60 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Elles sont positionnées au plus proche de la fente afin de limiter les absorptions causées par le gaz chaud résiduel. Les compartiments optique et détecteur sont évacués avec le spectromètre IRTF dans la gamme de 10^{-4} mbar afin d'éviter l'absorption atmosphérique. Une série de fente a été développée avec des longueurs différentes (30, 60, 90 mm) et des largeurs ouvertures variables ($10\text{-}120 \text{ }\mu\text{m}$), spécialement adaptées pour enregistrer les spectres de molécules refroidies par l'expansion, ainsi que des hydrates et des complexes moléculaires.

Dans le cas de notre étude sur les PAHs, la vapeur de molécules solides peut être produite en chauffant l'échantillon dans un four placé dans la ligne d'injection. Le flux du gaz porteur est contrôlé par un débitmètre (Bronkhorst $2\text{-}100 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, modèle F-202AV). Les températures du four, de la ligne d'injection et de la fente sont régulées avec un système de contrôle de température basé sur des régulateurs PID (Proportionnel Intégral Dérivé) pour optimiser la pression partielle de gaz à étudier et pour éviter toute condensation de l'échantillon dans la ligne d'injection.

3.2 Dispositifs expérimentaux pour l'étude de molécules réactives

3.2.1 Cellule à décharge à colonne positive

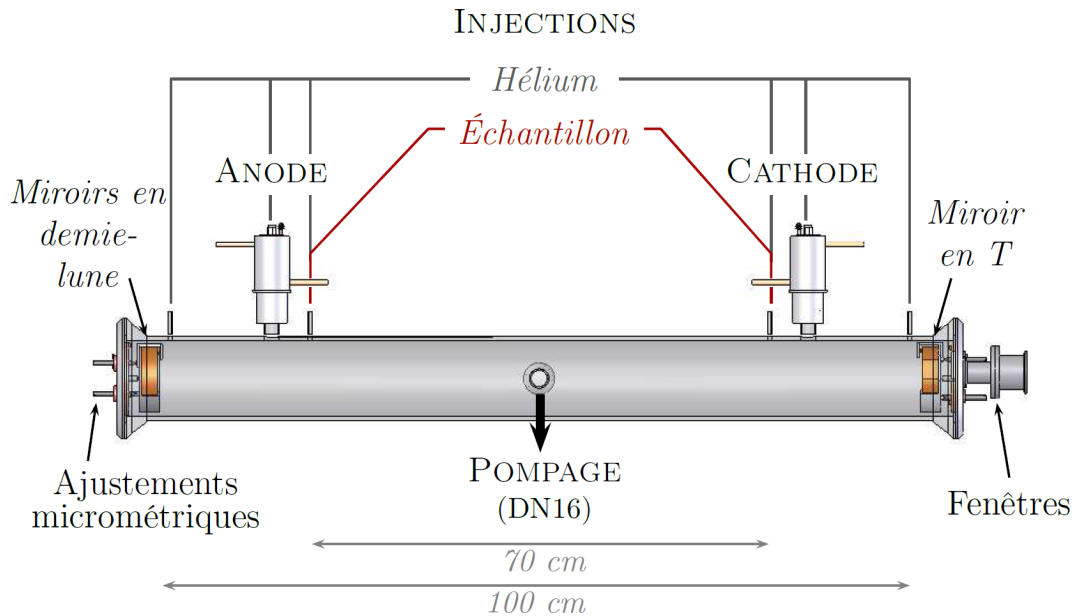


FIGURE 3.5 – Représentation schématique de la cellule à décharge à colonne positive (figure extraite de la thèse de M.-A. Martin-Drumel [11]).

Il s'agit d'une cellule multi-passage qui a été développée au cours de la thèse de Marie-Aline Martin-Drumel [11]. Cette cellule est équipée d'électrodes relativement éloignées (70 cm) afin de sonder directement la partie « colonne positive » du plasma. Les dimensions de cette cellule en Pyrex sont de 13 cm de diamètre pour une longueur de 110 cm. Elle est équipée d'un jeu de trois miroirs concaves (82,5 mm de diamètre et 1000 mm de rayon de courbure) installés dans une configuration de type White permettant d'obtenir un trajet optique maximal de 28 mètres à l'intérieur de la cellule. L'une des extrémités de cette cellule est équipée de deux fenêtres permettant d'injecter et d'extraire la source lumineuse d'absorption (après sa modulation par l'interféromètre). La figure 3.5 présente une vue schématique du système expérimental.

Les deux électrodes permettent d'établir une décharge électrique dans la cellule à l'aide d'un générateur continu de haute puissance (5 kV / 2 A). Elles possèdent une double paroi refroidie à l'aide d'une circulation d'eau ($\approx 10^\circ\text{C}$). Il est possible d'injecter de l'hélium au travers des électrodes ainsi que devant chacun des miroirs pour limiter le dépôt de

résidus solide produit dans la décharge (par exemple dans le cas d'une décharge avec des molécules carbonées ou soufrées). Enfin, une dernière injection de gaz précurseur dilué dans de l'hélium s'effectue entre les électrodes via deux piquages séparés de 60 cm l'un de l'autre. Compte-tenu de la configuration de cette décharge, la lueur négative ne peut pas être sondée. Ce dispositif expérimental est particulièrement bien adapté à l'étude de petites molécules réactives neutres comme OH, SH [12], NH [13], NH₂ [14], SO [15] et S₂O [16].

3.2.2 Cellule à décharge en cathode creuse

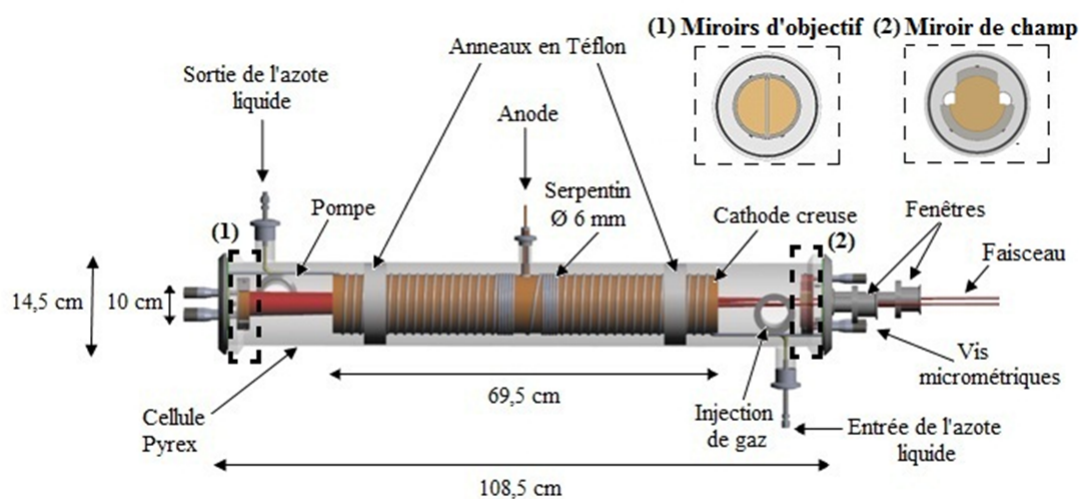


FIGURE 3.6 – Représentation schématique de la cellule à décharge en cathode creuse.

Contrairement à la cellule à décharge à colonne positive, les électrodes de cette cellule sont rapprochées (quelques cm) afin de pouvoir sonder la lueur négative du plasma. Cette cellule associée au spectromètre IRTF de la ligne est le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour enregistrer dans l'infrarouge lointain (et moyen), les spectres de rotation pure et de rovibration des espèces cationiques étudiées dans cette thèse.

Cette cellule à décharge a été développée au cours de cette thèse. Une vue schématique de cette cellule est présentée sur la figure 3.6. Il s'agit d'une cellule en verre Pyrex de 108,5 cm de longueur avec un diamètre de 14,5 cm. La cathode est un cylindre creux en cuivre d'un diamètre de 10 cm et d'une longueur de 69,5 cm. Elle est entourée d'un serpentins de 6 mm de diamètre également en cuivre utilisé comme système de circulation cryogénique d'azote liquide afin de refroidir la cathode par contact thermique. Le cuivre

a été choisi car c'est un bon conducteur thermique et électrique. L'azote liquide est introduit en connectant directement un réservoir d'azote liquide sur l'entrée du système de refroidissement, il ressort ensuite à l'autre extrémité de la cellule. La cathode repose à l'intérieur de la cellule dans deux anneaux en Téflon. L'anode est aussi en cuivre et est placée dans un piquage au centre de la cellule. L'anode mesure 10 cm de long, elle traverse une partie de la cellule et se retrouve ainsi plongée au cœur de la cathode. Les extrémités de la cellule sont bouchées par deux flasques qui supportent l'ensemble des miroirs nécessaires pour augmenter le trajet d'absorption grâce à une configuration optique de type White, soit deux miroirs d'objectif et un miroir de champ.

Lors de l'utilisation de la cellule, l'anode est reliée à un générateur délivrant une différence de potentiel d'environ 1 kV et la cathode est connectée à la masse. Une résistance de ballaste est intercalée entre le générateur et l'anode pour limiter le courant dans le dispositif et stabiliser la décharge. Deux autres piquages en Pyrex servent à l'injection des gaz, et au système de pompage de la cellule. Le système de pompage utilisé est composé d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire permettant d'atteindre une vitesse de pompage de $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Ce débit relativement important favorise le renouvellement d'ions moléculaires dans la cellule. L'injection des gaz est contrôlée précisément par l'utilisation de vannes micro-fuites et la lecture de pression est réalisée sur une jauge connectée entre la pompe secondaire et la cellule, à l'écart de la décharge.

Deuxième partie

Étude de la structure rotationnelle de l'état vibrationnel fondamental et des états excités de petits PAHs

Chapitre 4

Introduction

Sommaire

4.1	Contexte général de l'étude et intérêt pour l'astrophysique .	42
4.2	Données sur la structure rotationnelle de PAHs obtenues en laboratoire à haute résolution	44
4.2.1	État vibrationnel fondamental	44
4.2.2	États vibrationnels excités	45
4.3	Notre travail sur la ligne AILES de SOLEIL	46
4.3.1	Difficultés liées à l'étude des PAHs par spectroscopie IRTF . .	46
4.3.2	Objectifs de notre étude	47

4.1 Contexte général de l'étude et intérêt pour l'astrophysique

Avec environ deux tiers des composés chimiques connus dont la structure est totalement aromatique ou contenant au moins une partie aromatique, l'aromaticité est un concept important de la physico-chimie [17, 18]. Le caractère aromatique peut être défini comme une délocalisation des électrons π sur l'ensemble du cycle qui se traduit par une longueur de liaison moyenne (intermédiaire entre une longueur de liaison simple et double) rendant le système symétrique. Les systèmes cycliques sont généralement plus stables que leurs analogues dont la structure est en chaîne et possèdent des propriétés particulières comme une faible réactivité et une haute polarisabilité. Cette famille de molécule présente un intérêt dans plusieurs domaines comme la biochimie [17], la physique atmosphérique [19] et l'astrophysique [20, 21].

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) (ainsi que plusieurs dérivés cationiques, déshydrogénés ou azotés) sont suspectés depuis plus de 30 ans d'être présents dans le milieu interstellaire et de contribuer aux bandes infrarouges non identifiées (UIBs pour « *Unidentified Infrared Bands* ») observées en émission dans une grande variété d'objets astrophysiques [22, 23]. Un exemple de ces bandes infrarouges diffuses est représenté sur la figure 4.1. Ces fréquences particulières coïncident avec les modes vibrationnels caractéristiques de molécules aromatiques avec par exemple la signature des modes d'élongations des liaisons C-H ($3,2 \mu\text{m}$ ou 3100 cm^{-1}) et C-C ($6\text{-}8 \mu\text{m}$ ou $1650\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$) et des modes de vibrations des liaisons C-H hors du plan de la molécule ($12 \mu\text{m}$ ou 830 cm^{-1}).

La communauté astrophysique a porté une attention particulière à la spectroscopie des dérivés azotés de PAHs (nommés PANHs), supposés être formés dans les nuages moléculaires denses du milieu interstellaire [25] en présence d'autres molécules azotées [26]. Ces molécules ont d'ailleurs déjà été identifiées dans des météorites chondritiques carbonées [27]. Les PANHs possèdent également un moment dipolaire permanent généralement plus important que les PAHs purement carbonés, ce qui en fait de bons candidats pour des recherches astronomiques dans le domaine des micro-ondes (MW). Cependant, jusqu'à ce jour aucune détection non ambiguë c'est à dire basée sur l'identification de la structure rotationnelle, d'une molécule de PAH n'a été rapportée, malgré des tentatives de Charnley *et al.* [28] sur la pyridine, la pyrimidine, la quinoléine et l'isoquinoléine, et de Pilleri *et al.* [29] sur le corannulène. Actuellement, l'unique molécule aromatique détectée dans le milieu interstellaire est la molécule de benzène par Cernicharo *et al.* [30].

Des propositions alternatives sur l'origine des UIBs évoquent la contribution de solides carbonés amorphes de taille relativement importante dont la structure serait composée de

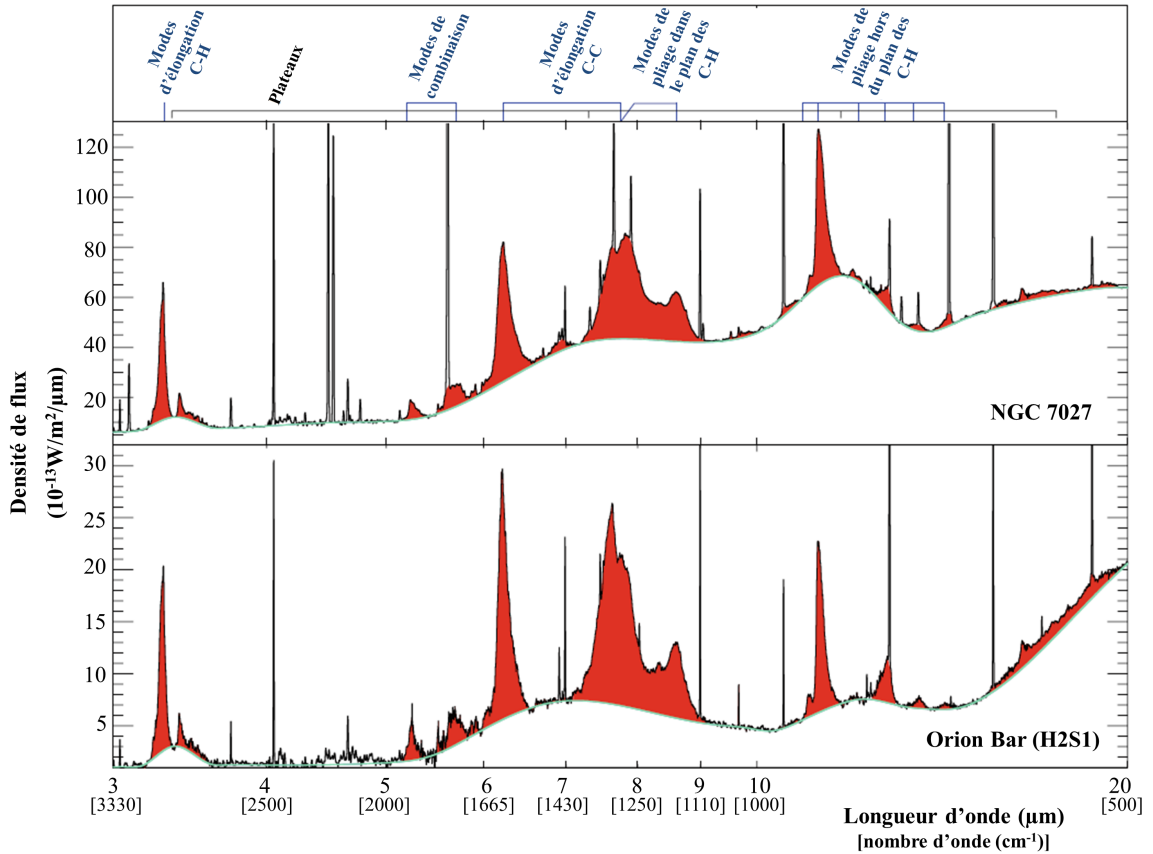


FIGURE 4.1 – Deux spectres enregistrés avec le spectromètre SWS du satellite ISO dans deux sources astrophysiques différentes dénommées *NGC 7027* et *H2S1*. Les UIBs sont représentées en rouge et la position de plusieurs modes de vibration généralement associés aux molécules aromatiques sont également indiqués. Cette figure est extraite de Peeters et Cami [24]

« noyaux » aliphatiques et aromatiques [31]. Cependant, on peut raisonnablement penser qu'en tant que produits de combustion, les PAHs et leurs dérivés sont probablement présents dans l'espace. Récemment, des calculs empiriques ont suggérés que les spectres de rotation pure de PAHs plans et légèrement asymétriques seraient appropriés pour des recherches astronomiques [32]. Le développement de nouvelles plateformes d'observation comme ALMA ("Atacama Large Millimeter Array") qui possède des détecteurs plus sensibles, une meilleure résolution spectrale, et une gamme spectrale plus étendue que les plateformes précédentes, pourrait permettre la détection de nouvelles molécules dans leur état vibrationnel fondamental (GS, pour « *ground state* ») et, dans le cas de molécules qui seraient abondantes, dans leurs états vibrationnels excités [33].

Actuellement, dans le domaine IR, les données obtenues en laboratoire concernent majoritairement des résultats où la structure rotationnelle des spectres n'est pas résolue [34–37]. Dans ce contexte, l'enregistrement de spectres en laboratoire résolus rotationnellement est capitale pour compléter les observations astronomiques.

4.2 Données sur la structure rotationnelle de PAHs obtenues en laboratoire à haute résolution

La section suivante détaille les différentes études à haute résolution de PAHs et de PANHs dans la littérature dans les domaines MW, IR et UV-Vis. On pourra noter que ces publications sont dominées par des études du GS par spectroscopie MW et que les études de modes vibrationnels excités résolus rotationnellement par spectroscopie IRTF ne sont que très récentes. Les références concernant les études à haute résolution pour chaque PAH (détaillées ci-après) sont regroupées dans la table 4.1 p. 48.

4.2.1 État vibrationnel fondamental

Molécules ayant un moment dipolaire permanent ($|\vec{\mu}| \neq 0$)

Plusieurs PAHs et PANHs possèdent un moment dipolaire permanent suffisamment important pour pouvoir enregistrer leur spectre de rotation pure par spectroscopie MW. Thorwirth *et al.* [38] rapportent l'étude de plusieurs PAHs possédant trois cycles : l'acénaphène, l'acénaphthylène, le fluorène et l'azulène. Cette dernière molécule est un PAH contenant deux cycles aromatiques dont plusieurs transitions de rotation pure avaient préalablement été mesurées par Christen *et al.* [39]. On peut également noter que le moment dipolaire permanent relativement important ($\approx 2D$) du corannulène ($C_{20}H_{10}$) a

permis à Lovas *et al.* [40] d'en obtenir le spectre de rotation pure. Le phénanthrène, qui possède un moment dipolaire permanent relativement faible, a été étudié par Kowaka *et al.* [41] en spectroscopie électronique résolue rotationnellement.

Les dérivés azotés de PAHs (les PANHs) possèdent généralement un moment dipolaire permanent suffisamment important pour pouvoir acquérir leur spectre de rotation pure dans le domaine MW. La quinoléine et l'isoquinoléine, deux dérivés du naphthalène avec un atome d'azote, ont été étudiées par Kisiel *et al.* [42]. Plusieurs autres publications traitent de la spectroscopie MW de PANHs bicycliques comme la quinoxaline, la quinazoline, la phtalazine [43], et l'indole [44, 45]. Le GS de la phénanthridine, de l'acridine et du 1,10-phénanthroline, quatre PANHs possédant trois cycles aromatiques a également été étudié par McNaughton *et al.* [46].

Molécules centrosymétriques ($|\vec{\mu}| = 0$)

Pour les molécules centrosymétriques qui ne possèdent pas de moment dipolaire permanent, l'étude par spectroscopie MW est généralement impossible sauf si la molécule ne présente pas de centre d'inversion (par exemple : la molécule de CH_4 [47]). Cependant, il est possible à partir de transitions rovibrationnelles dans l'IR ou rovibronique dans l'UV enregistrées à haute résolution, de déterminer les constantes rotationnelles du GS. Le naphthalène a notamment bénéficié de plusieurs études dans l'UV [48, 49] et dans l'IR [50, 51]. Les constantes du GS de l'anthracène ont été obtenues par Baba *et al.* [52] à partir de l'analyse de plusieurs bandes rovibroniques du système $S_1 \ ^1B_{2u} \leftarrow S_0 \ ^1A_g$. Dans l'IR, les constantes du GS du pyrène, un PAH avec quatre cycles aromatiques, ont été déterminées par Brumfield *et al.* [53] à partir du mode ν_{68} localisé vers 1184 cm^{-1} , sondé par technique CRDS (« *Cavity Ring Down Spectroscopy* ») dans un jet supersonique.

4.2.2 États vibrationnels excités

Domaine des micro-ondes

Les PAHs possèdent de nombreux états vibrationnels à basse énergie qui correspondent à des déformations de leurs squelettes carbonés. Ces états peuvent être accessibles par spectroscopie MW notamment dans le cas de spectres enregistrés à température ambiante. Cependant, l'étude de ces états vibrationnels excités par spectroscopie de rotation pure demeure peu rapportée dans la littérature. On notera néanmoins la publication de plusieurs modes vibrationnels excités de l'azulène par Christen *et al.* [39] et la publication du premier état excité de l'indole par Caminati et Di Bernardo [45].

Domaine de l'infrarouge

Comme déjà mentionné précédemment, la majorité des études de spectroscopie IR dans la littérature concerne l'étude à basse résolution des modes vibrationnels. Les résultats à haute résolution sont peu nombreux et relativement récents. Hewett *et al.* [54] ont rapportés le premier spectre haute résolution du naphthalène refroidi dans un jet supersonique (la bande ν_{29} – GS à 3 μm). Les premières analyses de spectres rovibrationnelles enregistrés avec un spectromètre IRTF furent publiées à partir de 2011 par Albert *et al.* [50] sur le naphthalène et l'indole ; l'année suivante Brumfield *et al.* [53] publièrent l'analyse d'une bande du pyrène.

4.3 Notre travail sur la ligne AILES de SOLEIL

4.3.1 Difficultés liées à l'étude des PAHs par spectroscopie IRTF

L'étude à haute résolution de PAHs dans l'IRL fait face aux limites actuelles de la spectroscopie IRTF. L'acquisition des spectres expérimentaux et leur analyse s'apparente souvent à un défi.

Du point de vue expérimental, la pression de vapeur saturante de ces espèces à température ambiante est relativement faible de 1 à 100 μbar seulement. L'utilisation d'une cellule avec un grand parcours d'absorption qui permet d'augmenter la sensibilité est de fait impérative. De plus, l'étude des modes basses fréquences des PAHs dans l'infrarouge lointain requiert l'utilisation du rayonnement synchrotron, qui est actuellement la seule source suffisamment intense dans cette gamme spectrale permettant d'obtenir en quelques jours des spectres avec un signal-sur-bruit (S/B) suffisant pour une analyse à haute résolution.

Du point de vue de l'analyse, les PAHs possédant deux cycles aromatiques que nous avons étudiés sont des molécules de type toupie asymétrique avec des constantes rotationnelles A , B , et C relativement petites qui se traduit par une densité spectrale très importante pour chaque mode vibrationnel. Ces molécules possèdent généralement plus de 40 modes vibrationnels fondamentaux dont plusieurs modes basses fréquences (autour de 160-180 cm^{-1}). Lors de l'acquisition des spectres IR, ces modes basses fréquences sont responsables de nombreuses bandes chaudes rendant parfois l'analyse beaucoup plus complexe. L'IRL est une région particulièrement intéressante car les bandes vibrationnelles dans cette région sont généralement plus isolées que dans l'infrarouge moyen (IRM) où la densité d'état devient très importante [55]. Les mouvements de vibration mis en jeu

impliquent des déformations du squelette de la molécule contrairement à l'IRM où les modes vibrationnels impliquent des combinaisons de liaisons chimiques spécifiques.

4.3.2 Objectifs de notre étude

Au début de cette thèse, il n'y avait que trois publications sur l'analyse rotationnelle des spectres de vibration-rotation de PAHs dans l'infrarouge [50, 53, 54], dont deux sur le naphthalène et une seule dans l'infrarouge lointain ($\leq 780 \text{ cm}^{-1}$). La cellule à long parcours associée à la ligne AILES est un dispositif unique permettant de réaliser la spectroscopie à haute résolution de modes rovibrationnels de basse fréquence de nombreux PAHs et dérivés. Au cours de cette thèse, nous avons apporté de nouvelles données expérimentales sur la structure rotationnelle de seize modes vibrationnels excités de basse fréquence de neuf PAHs différents. Dans la suite de ce chapitre, l'analyse de dix de ces modes est présentée. L'étude (presque complète) de la famille des PAHs doublement azoté à deux cycles qui a été réalisée dans cette thèse, pour la première fois dans la région de l'infrarouge, combinée aux données d'autres PAHs bicycliques purement carbonés ou monoazoté permet de réaliser des observations générales sur l'ensemble de cette famille moléculaire. Ces observations nous ont conduites vers l'étude du paramètre de défaut d'inertie pour lequel nous avons réussi à déterminer une relation impliquant l'ensemble des PAHs plans.

Résultats publiés

Les premiers résultats concernant le naphthalène ont été obtenus par Pirali *et al.* [51], avec l'analyse de trois bandes rovibrationnelles : ν_{48} (167 cm^{-1}), ν_{47} (474 cm^{-1}) et ν_{46} (782 cm^{-1}). Les modes basse fréquence ν_{48} et ν_{47} ont été mesurés à température ambiante avec la cellule à long parcours optique et le mode ν_{46} a été enregistré avec le jet supersonique du dispositif Jet-AILES. L'analyse de la bande ν_{30} de l'azulène et de la bande ν_{41} de l'isoquinoline ont été publiées par Goubet et Pirali [56] en incluant une comparaison entre résultats expérimentaux et calculs DFT anharmoniques. Ces calculs au niveau B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP (voir la section 5.4 p. 55), sont ceux que nous avons utilisés pour l'ensemble de ce cette étude afin d'obtenir la géométrie d'équilibre et les fréquences des modes de vibration, et ainsi initier les analyses spectroscopiques. L'analyse des bandes du [1,6]-naphthyridine et du [1,5]-naphthyridine a été publiée [57] et est détaillée dans ce manuscrit. Récemment, nous avons également publié l'analyse des modes de vibration excités ν_{45} et ν_{44} de la quinoléine enregistrées par spectroscopie submillimétrique [58]. Nous préparons actuellement une publication regroupant l'ensemble de nos résultats sur la quinoxaline, la quinazoline et l'indole.

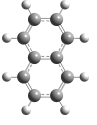
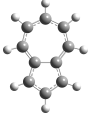

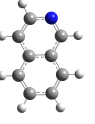
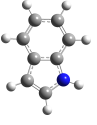
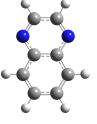
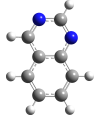
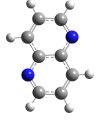
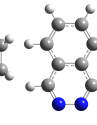
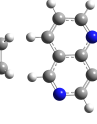
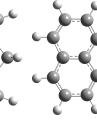
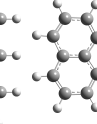
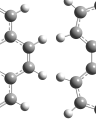
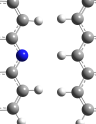
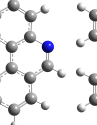
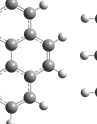
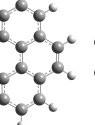

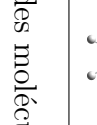
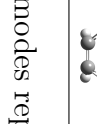
Molécule	Sym.	Structure	Modes étudiés	Molécule	Sym.	Structure	Modes étudiés
Naphthalène (C ₁₀ H ₈)	D _{2h}		GS* [48, 49], [50, 51] <i>ν</i> ₄₈ (167 cm ⁻¹) [51] <i>ν</i> ₄₇ (474 cm ⁻¹) [51] <i>ν</i> ₄₆ (782 cm ⁻¹) [50, 51]	Azulène (C ₁₀ H ₈)	C _{2v}		GS [38, 39, 59] <i>ν</i> ₂₃ , <i>2ν</i> ₂₃ , <i>ν</i> ₃₂ , <i>2ν</i> ₃₂ , <i>ν</i> ₂₃₊₃₂ , <i>ν</i> ₃₁ [39] <i>ν</i> ₃₀ (556 cm ⁻¹) [56] <i>ν</i> ₄₄ (765 cm ⁻¹) [60]
Quinololéne (C ₉ H ₇ N)	C _s		GS [42] <i>ν</i> ₄₅ (168 cm ⁻¹) [58] <i>ν</i> ₄₄ (177 cm ⁻¹) [58]	Isoquinoléne (C ₉ H ₇ N)	C _s		GS [42] <i>ν</i> ₄₁ (479 cm ⁻¹) [56]
Indole (C ₈ H ₇ N)	C _s		GS [61], [44, 45] <i>ν</i> ₄₂ (207 cm ⁻¹) [45] <i>ν</i> ₃₅ (738 cm ⁻¹) [50] <i>2ν</i> ₄₀ (790 cm ⁻¹) [50]	Quinoxaline (C ₈ H ₆ N ₂)	C _s		GS [43] <i>ν</i> ₂₈ (177 cm ⁻¹) <i>ν</i> ₂₇ (400 cm ⁻¹)
Quinazoline (C ₈ H ₆ N ₂)	C _s		GS [43] <i>ν</i> ₃₈ (484 cm ⁻¹)	[1, 5]-Naphthylridine (C ₈ H ₆ N ₂)	C _{2h}		GS* [57] <i>ν</i> ₂₂ (166 cm ⁻¹) [57] <i>ν</i> ₁₈ (818 cm ⁻¹) [57]
Phthalazine (C ₈ H ₆ N ₂)	C _s		GS [43]	[1, 6]-Naphthylridine (C ₈ H ₆ N ₂)	C _s		GS [57] <i>ν</i> ₃₈ (483 cm ⁻¹) [57] <i>ν</i> ₃₄ (842 cm ⁻¹) [57]
Acénaphtylène (C ₁₂ H ₈)	C _{2v}		GS [38]	Acénaphthène (C ₁₂ H ₁₀)	C _{2v}		GS [38]
Fluorène (C ₁₃ H ₁₀)	C _{2v}		GS [38]	Anthracène (C ₁₄ H ₁₀)	D _{2h}		GS* [52]
Phénanthrène (C ₁₄ H ₁₀)	C _{2v}		GS [41]	Acridine (C ₁₃ H ₉ N)	C _{2v}		GS [46]
Phénanthridine (C ₁₃ H ₉ N)	C _s		GS [46]	1,10-Phénanthroline (C ₁₂ H ₈ N ₂)	C _{2v}		GS [46]
Pyrène (C ₁₆ H ₁₀)	D _{2h}		GS* [53] <i>ν</i> ₆₈ (1184 cm ⁻¹) [53]	Corannulène (C ₂₀ H ₁₂)	C _{5v}		GS [40]

TABLE 4.1 – Récapitulatif des molécules étudiées à haute résolution dans la littérature. Les modes représentés **en gras** ont été analysés au cours de ce travail. Dans le cas de molécules centrosymétriques, l'état vibrationnel fondamental est marqué d'un astérisque (*).

Chapitre 5

Étude rotationnelle des bandes IR de PAHs - Généralités

Sommaire

5.1	État vibrationnel fondamental	50
5.2	États vibrationnels excités	50
5.2.1	Spectres IR à basse résolution	50
5.2.2	Spectres à très haute résolution	51
5.3	Hamiltonien effectif pour des molécules de type toupie asy- métrique	53
5.4	Calculs DFT anharmoniques	55
5.5	Analyse des spectres à l'aide de diagramme Loomis-Wood .	56
5.5.1	Élaboration des diagrammes Loomis-Wood	56
5.5.2	Exploitation des diagrammes Loomis-Wood	57

L'analyse des spectres de rovibration de molécules lourdes de type PAH est particulièrement complexe à cause de la grande densité spectrale présente au sein de chacune des bandes infrarouges. Une telle analyse requiert l'utilisation de la technique des combinaisons de différences basée sur une connaissance très précise des niveaux d'énergie de rotation pure du GS enregistrés généralement par spectroscopie MW.

5.1 État vibrationnel fondamental

Les constantes du GS de la quinoxaline, de la quinazoline, de l'azulène et l'indole ont toutes été déterminées antérieurement avec des études par spectroscopie MW (voir la table 4.1 p. 48). Le [1,5]-naphthyridine et le [1,6]-naphthyridine sont deux molécules dont nous avons pu déterminer les constantes spectroscopiques dans leur GS. Ces constantes ont été déterminées pour le [1,6]-naphthyridine à partir de transitions de rotation pure enregistrées avec un spectromètre FTMW (voir la section 6.1 p. 63) et pour le [1,5]-naphthyridine à partir de transitions de rovibration enregistrées dans l'infrarouge (voir la section 6.2 p. 72).

5.2 États vibrationnels excités

5.2.1 Spectres IR à basse résolution

Les données sur les PANHs doublement azotés (la quinoxaline, la quinazoline, le [1,5]-naphthyridine et le [1,6]-naphthyridine) en phase gaz dans l'infrarouge sont très peu nombreuses. Nous avons donc enregistré les spectres d'absorption de ces quatre PANHs avec l'interféromètre de la ligne et une résolution spectrale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Ceci nous a permis de réaliser une attribution complète des bandes infrarouges fondamentales de la quinazoline et du [1,6]-naphthyridine entre 50 et 4000 cm^{-1} et d'attribuer les spectres de la quinoxaline et du [1,5]-naphthyridine dans l'infrarouge lointain ($\leq 500 \text{ cm}^{-1}$) afin d'étendre les données publiées respectivement par Merritt et Pirkle [62] et Mitchell *et al.* [63].

Pour obtenir un spectre complet entre 50 et 4000 cm^{-1} , deux acquisitions large bande d'environ 1000 enregistrements sont nécessaires. Pour le premier spectre dans l'IRL ($50 - 700 \text{ cm}^{-1}$), nous avons utilisé la séparatrice Mylar ($6 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) et un bolomètre-Si 4.2 K refroidi à l'hélium liquide. Pour le second spectre dans l'IRM ($700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), nous avons utilisé le détecteur MCT et la séparatrice KBr. La source utilisée est soit une source interne (global) soit le rayonnement synchrotron ($I = 430 \text{ mA}$) en fonction de la disponibilité. Nous avons utilisé la cellule à long parcours dont l'optique est ajustée

pour obtenir 150 mètres de longueur d'absorption, et des fenêtres séparant la cellule de l'interféromètre en polypropylène de 60 μm d'épaisseur. On injecte une pression de l'échantillon qui est souvent proche de sa pression de vapeur saturante à température ambiante (entre 1 et 100 μbar). Les échantillons de PAHs ont été acheté chez Sigma-Aldrich et utilisé sans aucune autre purification (97-99 %).

L'attribution des différents modes vibrationnels est réalisée à partir du résultat de calculs DFT anharmoniques aux niveaux B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP.

5.2.2 Spectres à très haute résolution

Détails expérimentaux :

Les détails expérimentaux pour l'enregistrement des spectres à haute résolution sont quasi-similaires à ceux utilisés pour l'enregistrement des spectres à basse résolution. Les deux différences majeures sont la nécessité d'utiliser comme source le rayonnement synchrotron pour obtenir des spectres avec un bon S/B et celle d'enregistrer les spectres avec la résolution instrumentale maximale de 0,001 cm^{-1} du spectromètre IRTF de la ligne pour pouvoir résoudre la structure rotationnelle des modes vibrationnels. La table 5.1 regroupe les conditions de pression, la source utilisée et le nombre d'enregistrements effectués pour chacun des modes analysés à haute résolution.

Molécules	Bandes	Pression (μbar)	Nombre d'enregistrements	Sources
Quinoxaline	ν_{28} – GS (177 cm^{-1})	90	320	Synchrotron SOLEIL
Quinoxaline	ν_{27} – GS (400 cm^{-1})	25	440	Synchrotron SOLEIL
Quinazoline	ν_{38} – GS (484 cm^{-1})	20	400	Synchrotron SOLEIL
[1,6]-naphthyridine	ν_{38} – GS (483 cm^{-1})	20	220	Synchrotron SOLEIL
[1,6]-naphthyridine	ν_{34} – GS (842 cm^{-1})	20	900	Globalar
[1,5]-naphthyridine	ν_{22} – GS (166 cm^{-1})	30	390	Synchrotron SOLEIL
[1,5]-naphthyridine	ν_{18} – GS (818 cm^{-1})	30	540	Synchrotron SOLEIL
Indole	ν_{42} – GS (207 cm^{-1})	25	240	Synchrotron SOLEIL

TABLE 5.1 – Conditions expérimentales pour l'acquisition des spectres IR à haute résolution de PAHs. Pour information, un enregistrement correspond à un temps d'accumulation de 6 minutes.

Les bandes que nous avons analysées correspondent généralement aux transitions les plus intenses dans l'IRL situées autour de 12 et 21 μm (830 et 480 cm^{-1}). Nous nous sommes également intéressés aux premiers modes vibrationnels excités situés autour de

50 μm (200 cm^{-1}) lorsque leur intensité était suffisante. Tous ces modes sont des transitions de type c correspondant à des vibrations hors du plan de la molécule. Dans le cas de transitions intenses, les branches Q des transitions de type c sont volontairement saturées afin d'optimiser le S/B des transitions dans les branches P et R indispensable pour l'analyse spectrale. En prenant en compte la congestion spectrale des bandes étudiées et le relativement faible S/B, la précision sur la mesure des nombres d'onde des raies d'absorption est estimée à 2.10^{-4} cm^{-1} .

Calibration :

Avant l'analyse, nous avons calibré les spectres obtenus avec des transitions de référence de H_2O [64–66] pour les spectres acquis dans l'infrarouge lointain et avec des transitions du CO_2 [67] pour les spectres enregistrés dans l'IRM. La figure 5.1 illustre un exemple de courbe de calibration pour le spectre du [1,6]-naphthyridine enregistré dans l'infrarouge lointain.

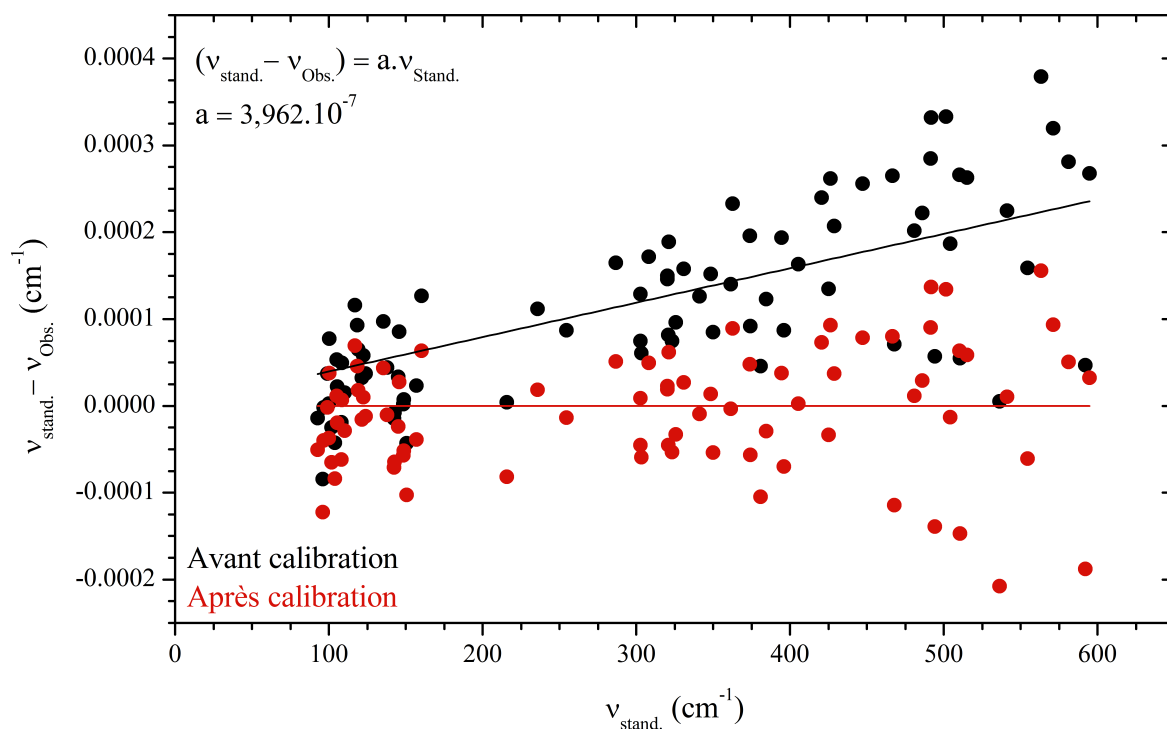


FIGURE 5.1 – Exemple de la calibration du spectre du [1,6]-naphthyridine enregistré dans l'infrarouge lointain, avec des transitions de référence de H_2O (82 transitions).

5.3 Hamiltonien effectif pour des molécules de type toupie asymétrique

Les PAHs bicycliques étudiés au cours de cette thèse sont des molécules de type toupies asymétriques allongées et planes. Chaque niveau de rotation de la molécule est défini par trois nombres quantiques : J le moment angulaire rotationnel total, K_a et K_c les projections de J respectivement sur les axes de symétrie a dans le cas de la limite allongée et c dans le cas de la limite aplatie. L'Hamiltonien effectif standard pour les rotateurs asymétriques que nous avons utilisé a été proposé par J.K.G. Watson [68, 69]. Cet Hamiltonien possède deux formes de réduction suivant le degré d'asymétrie de la molécule, A (pour asymétrique) et S (pour symétrique). L'ensemble des molécules de PAHs étudiées dans la suite de cette partie possédant un caractère plutôt asymétrique, avec un paramètre d'asymétrie de Ray $\kappa \approx -0,69$, nous avons privilégié l'utilisation de la réduction « A » de l'Hamiltonien de Watson pour analyser nos spectres.

La partie de l'Hamiltonien pour traiter le rotateur rigide (indépendamment de la réduction choisie) est définie par :

$$H = X \hat{J}_x^2 + Y \hat{J}_y^2 + Z \hat{J}_z^2 \quad (5.1)$$

$$\text{avec } \hat{J}_x^2 = \frac{1}{2}[\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2)] \text{ et } \hat{J}_y^2 = \frac{1}{2}[\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2)].$$

Dans le cas d'une molécule asymétrique allongée (prolate), il est admis d'utiliser la représentation Ir pour laquelle $A = Z$, $B = X$ et $C = Y$, on obtient ainsi :

$$H = \frac{1}{2}(B + C)\hat{J}^2 + [A - \frac{1}{2}(B + C)]\hat{J}_z^2 + \frac{1}{2}(B - C)(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) \quad (5.2)$$

Dans le cas réel (non rigide), il faut tenir compte de la distorsion centrifuge qui est calculée par deux équations différentes selon la réduction choisie (ici développée jusqu'au quartiques) :

Réduction A :

$$H_{dist} = -\Delta_J \hat{J}^4 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K \hat{J}_z^4 - 2\delta_J \hat{J}^2 (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) - \delta_K (\hat{J}_z^2 (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) + (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) \hat{J}_z^2) \quad (5.3)$$

Réduction S :

$$H_{dist} = -D_J \hat{J}^4 - D_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - D_K \hat{J}_z^4 + 2d_1 \hat{J}^2 (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) + d_2 ((\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^4 + (\hat{J}_x - i\hat{J}_y)^4) \quad (5.4)$$

Dans le cas des molécules de PAHs étudiées dans la suite, l'Hamiltonien de Watson permet de calculer les niveaux d'énergie de rotation à partir des constantes de rotation A , B et C liées aux axes principaux des moments d'inertie de la molécule ainsi que plusieurs constantes pour traiter la distorsion centrifuge (par exemple dans la réduction A : Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K). Ces molécules étant particulièrement rigide, nous n'avons pas eu besoin d'introduire les termes d'ordres plus élevés de cet Hamiltonien.

Les règles de sélection pour une molécule de type toupie asymétrique sont représentées dans la table 5.2 (Gordy et Cook [70]).

Dans le domaine MW, les transitions de rotation pure permises dépendent de la valeur de la projection du moment dipolaire permanent de la molécule sur les axes a , b , et c . Dans le cas d'un moment dipolaire permanent aligné selon un des axes a , b ou c , les transitions observées correspondront uniquement aux transitions de types a , b ou c . Plusieurs types de transitions peuvent être observées si le moment dipolaire possède des valeurs non nulles selon plusieurs axes. Les PAHs que nous avons étudiés sont plans et ne possèdent pas de composantes du moment dipolaire permanent selon l'axe c . En conséquence, nous avons observé des transitions de types a et b .

Dans le domaine de l'IR, les transitions de rovibration observées dépendent de la variation du moment dipolaire suivant la coordonnée de vibration et de la projection de ce moment dipolaire suivant les axes de la molécule. Dans notre cas, les modes de type c sont les plus intenses et correspondent à des vibrations hors du plan de la molécule alors que les modes de type a et b correspondent à des vibrations dans le plan.

Variation	Type		
	a	b	c
ΔJ	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$
ΔK_a	$0, \pm 2, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$
ΔK_c	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$0, \pm 2, \dots$

TABLE 5.2 – Règles de sélection pour les transitions de molécules de type toupie asymétrique

5.4 Calculs DFT anharmoniques

Au cours de nos études sur les PAHs, nous avons utilisé des calculs DFT (« *Density Functional Theory* ») anharmoniques pour prédire les spectres de vibration et permettre l'identification des bandes IR observés expérimentalement. Ce type de calcul fournit une estimation relativement précise de la valeur du centre de bande, des constantes rotationnelles dans le GS et dans les états vibrationnels excités qui est une aide importante pour initier l'analyse de la structure rotationnelle des bandes IR.

Les calculs théoriques au niveau B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP ont été réalisés en utilisant Gaussian 09 [71] sur le serveur de calcul de SOLEIL. Nous avons choisi d'utiliser ce niveau de calcul car il permet d'obtenir des constantes rotationnelles particulièrement précises pour un temps de calcul raisonnable. De plus, Goubet et Pirali [56] ont utilisés cette méthode sur un total de 16 PAHs et celle-ci s'est avérée très précise comparée à d'autres types de calculs anharmoniques. Une discussion sur la précision des constantes rotationnelles théoriques en comparaison avec les constantes rotationnelles expérimentales se trouve dans la section 6.8 p. 97.

Nous avons utilisé la fonctionnelle B97-1 [72] et la base de Dunning cc-pVTZ [73] inclus dans Gaussian 09. La base ANO-RCC [74] a été obtenue à partir de la bibliothèque ESML[75, 76]. La réduction de la base complète ANO-RCC à un niveau de polarisation double-zêta (ANO-DZP) a été réalisé en suivant les recommandations des auteurs [74]. La géométrie a été complètement optimisée avec un niveau de calcul B97-1/ANO-DZP en utilisant l'option de convergence élevée « *tight* ». Cette géométrie obtenue a ensuite été utilisée pour les calculs anharmoniques (calculs VPT2 mis en œuvre dans le logiciel Gaussian) au niveau B97-1/cc-pVTZ (dénommé B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP) avec un critère de convergence élevé pour la procédure SCF (« *Self Consistent Field* ») et l'option ultra fine pour la grille d'intégration.

5.5 Analyse des spectres à l'aide de diagramme Loomis-Wood

L'analyse rovibrationnelle des bandes IR de l'ensemble des PAHs présentées dans cette partie, a été réalisée en utilisant les combinaisons de différences (GSCD pour « *Ground State Combination Differences* »). Cette technique repose sur une connaissance précise des niveaux d'énergie du GS. Ces niveaux ont généralement été déterminés en analysant les transitions de rotation pure des molécules considérées par spectroscopie MW.

Pour l'attribution des transitions IR, nous utilisons les diagrammes Loomis-Wood du logiciel LWWa développé par Lodyga *et al.* [77]. Ces diagrammes sont une aide pour rechercher graphiquement et attribuer un grand nombre de séries de transitions possédant les bonnes GSCD (erreur \leq à 4.10^{-4} cm⁻¹ soit deux fois l'estimation de la précision expérimentale). En utilisant les programmes SPFIT/SPCAT [78], nos attributions permettent de déterminer les paramètres de l'Hamiltonien de Watson décrit dans la section 5.3 pour reproduire le spectre expérimental.

5.5.1 Élaboration des diagrammes Loomis-Wood

Le logiciel LWWa a besoin de deux fichiers pour produire un diagramme Loomis-Wood. Un fichier énergie (.egy) contenant les niveaux d'énergie du GS et des états excités de la molécule étudiée et un fichier qui contient l'ensemble des transitions du spectre expérimental (.csv).

Le fichier .csv est récupéré directement à partir du logiciel OPUS utilisé pour l'enregistrement des spectres expérimentaux. L'option « recherche de pics » va produire un fichier ASCII contenant la position en nombre d'onde des pics et leur intensité relative.

Le fichier .egy est généré à partir des fichiers .par et .lin en utilisant la suite de programmes SPFIT/SPCAT. Pour débiter le processus d'analyse, le fichier .par contient : les paramètres rotationnels du modèle utilisé pour le GS et pour les états vibrationnels excités. Les paramètres du GS sont issus des données MW et les paramètres pour les états vibrationnels excités proviennent des calculs DFT anharmoniques (voir la section 6.8 p. 97). Le premier fichier .egy initial est produit avec les valeurs de l'ensemble des paramètres dans le fichier .par fixées.

LWWa va ensuite générer des diagrammes Loomis-Wood en fonction des règles de sélection du type de bande à analyser. Dans notre cas, les transitions les plus intenses du spectre expérimental sont de type $^R R$ (Δ_J et $\Delta_{K_a} = +1$) et $^P P$ (Δ_J et $\Delta_{K_a} = -1$).

5.5.2 Exploitation des diagrammes Loomis-Wood

L'analyse avec les combinaisons de différences est réalisée en utilisant simultanément deux diagrammes Loomis-Wood correspondant à deux séries de transitions qui possèdent le **même** état supérieur. Un diagramme pour les transitions de type $^P P$ et un diagramme pour les transitions de type $^R R$ (figure 5.2).

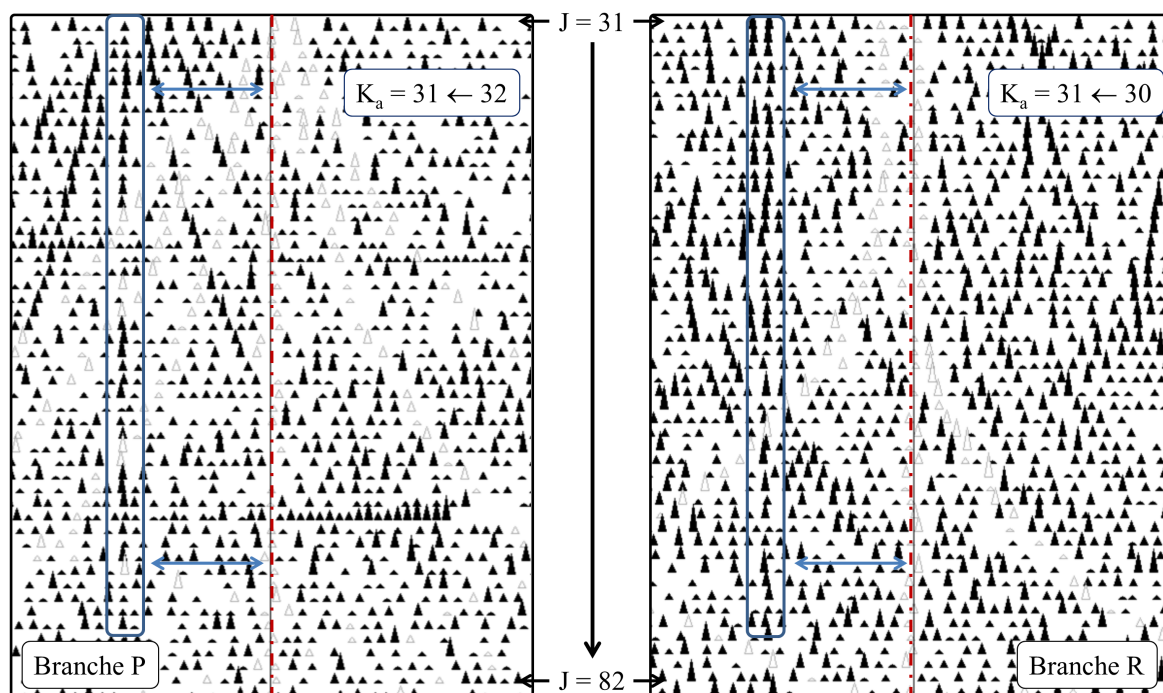


FIGURE 5.2 – Exemple de deux diagrammes LWW de l'indole au début de l'analyse. Les séries $^P P$ sont représentées sur la fenêtre de gauche et les séries $^R R$ dans la fenêtre de droite. Les deux séries partagent la valeur $K'_a = 31$. La ligne pointillée en rouge, au centre des deux fenêtres, correspond à la prédiction obtenue à partir du calcul des niveaux d'énergie. Chaque triangle (et sa taille) correspond un pic (et son intensité) du spectre expérimental issu. La première ligne correspond à $J = K_a$, chacune des lignes supplémentaires vers le bas du diagramme correspond à une augmentation d'un quantum pour J . Les séries encadrées en bleu dans chacune des fenêtres correspondent à la série respectant les combinaisons de différences (voir le texte).

Pour valider deux séries de transitions (une seule valeur de K_a), ces transitions doivent respecter une erreur sur les combinaisons de différences inférieure à $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. C'est à dire deux séries de transitions distantes de la même valeur par rapport à la prédiction (avec une incertitude de $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Après avoir trouvé des séries de transitions respectant les combinaisons de différences, leur attribution est exportée dans un fichier ASCII (.lin)

contenant les fréquences et attributions correspondantes. Certains paramètres du modèle (dans un premier temps, le centre de bande et la constante de rotation B) sont ajustés en fonction des transitions attribuées. Une prédiction plus précise des niveaux d'énergie (*.egy*) est ensuite réalisée en utilisant SPCAT. Ce nouveau fichier *.egy* plus prédictif est réinjecté dans LWWa afin de pouvoir attribuer de nouvelles séries de transitions mettant en jeu différentes valeurs de J et K_a .

Il s'agit ensuite d'une procédure itérative :

- Attribution de nouvelles séries de transitions respectant les GSCD ;
- Ajustement des paramètres du modèle (SPFIT) ;
- Prédiction plus précise des niveaux d'énergie rotationnelle (SPCAT) ;
- Attribution de nouvelles séries de transitions respectant les GSCD.

La figure 5.3 représente l'allure des diagrammes Loomis-Wood une fois l'analyse terminée. Les séries de transitions respectant les combinaisons de différences sont alignées sur la prédiction au centre de chaque fenêtre pour une valeur de K_a donnée. On peut également distinguer les séries de transitions impliquant les valeurs de K'_a inférieures et supérieures à la valeur de K'_a observée.

À la fin de l'analyse, on obtient un ensemble de paramètres ajustés pour reproduire le spectre à la précision expérimentale. Dans la plupart des cas, l'ajustement de six paramètres est suffisant pour reproduire plusieurs milliers de transitions.

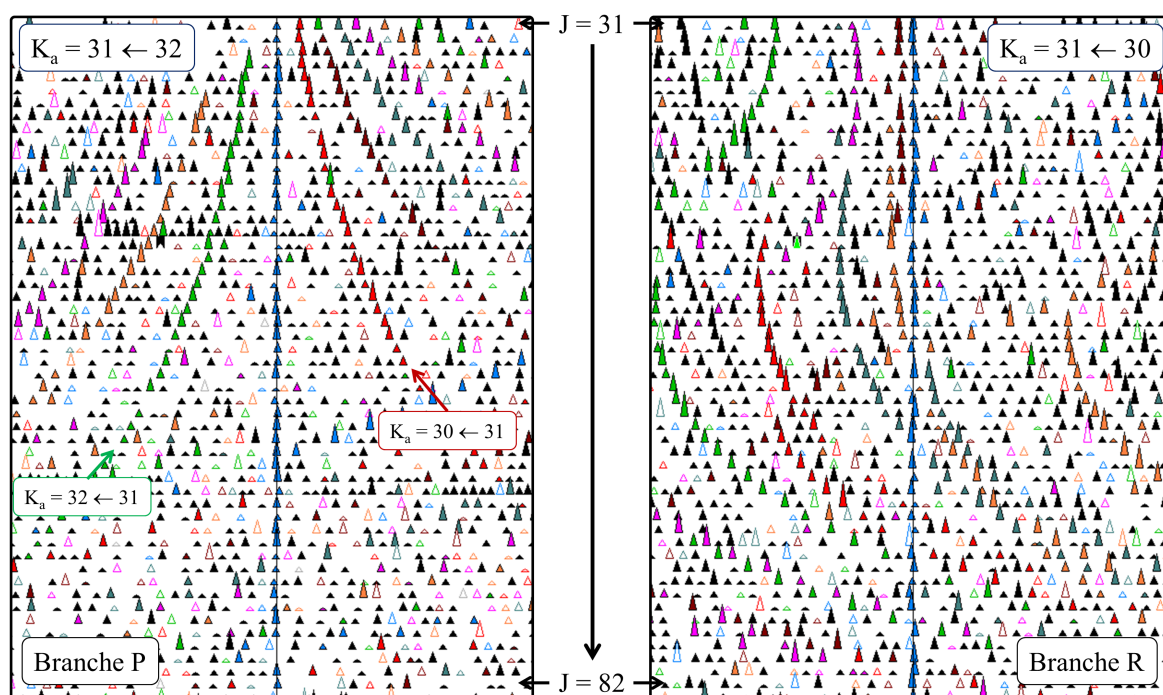


FIGURE 5.3 – Exemple de deux diagrammes LWW de l'indole à la fin de l'analyse. Les séries $^P P$ sont représentées sur la fenêtre de gauche et les séries $^R R$ dans la fenêtre de droite. La valeur de K'_a commune pour l'état supérieur est $K'_a = 31$. Les séries de transitions avec $K'_a = 31$ (en bleu) sont alignés avec la prédiction au centre des deux fenêtres. On observe également dans le diagramme de la branche P, des séries de transitions pour $K'_a = 30$ (en rouge) et $K'_a = 29$ (en vert).

Chapitre 6

Résultats

Sommaire

6.1	[1,6]-naphthyridine	63
6.1.1	Spectroscopie vibrationnelle	63
6.1.2	Étude de la structure rotationnelle des modes GS, ν_{34} et ν_{38} . .	63
6.2	[1,5]-naphthyridine	72
6.2.1	Spectroscopie vibrationnelle	72
6.2.2	Étude de la structure rotationnelle des modes GS, ν_{22} et ν_{28} . .	73
6.3	Quinazoline	77
6.3.1	Spectroscopie vibrationnelle	77
6.3.2	Étude de la structure rotationnelle du mode ν_{38}	77
6.4	Quinoxaline	82
6.4.1	Spectroscopie vibrationnelle	82
6.4.2	Étude de la structure rotationnelle des modes ν_{28} et ν_{27}	82
6.5	Indole	88
6.5.1	Étude de la structure rotationnelle du mode ν_{42}	88
6.6	Autres molécules étudiées	92
6.6.1	Quinoléine	92
6.7	Étude du fluorène et du phénanthrène avec le dispositif Jet-AILES	94
6.7.1	Acquisition des spectres	94
6.7.2	Comparaison avec les spectres « chauds »	95
6.8	Comparaison entre les constantes expérimentales et calculées 97	
6.8.1	Discussion sur la précision des constantes rotationnelles	97
6.8.2	Discussion sur la correction des constantes calculées	97

6.9	Discussion sur les défauts d'inertie	100
6.9.1	Description du défaut d'inertie	100
6.9.2	Estimation du défaut d'inertie de point zéro	100

6.1 [1,6]-naphthyridine

Le [1,6]-naphthyridine ($C_8H_6N_2$) est une molécule de type toupie asymétrique allongée (prolate) avec un coefficient d'asymétrie de Ray : $\kappa = -0,69$. Cette molécule plane dérivée du naphthalène possède des composantes du moment dipolaire permanent selon les axes a et b , avec $\mu_a = 1,55D$ et $\mu_b = 0,46D$. Les valeurs des composantes du moment dipolaire ont été déterminées à partir des charges atomiques de Mulliken calculées et les coordonnées cartésiennes des atomes suivant les principaux axes d'inertie obtenus par le calcul DFT. Dans la littérature, il n'y a eu sur le [1,6]-naphthyridine que des études vibrationnelles en phase liquide et en phase solide menées par Carrano et Wait [79] et Armarego *et al.* [80] mais aucune en phase gaz.

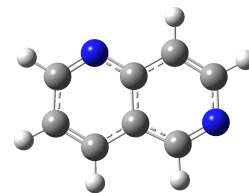


FIGURE 6.1 – Structure du [1,6]-naphthyridine

6.1.1 Spectroscopie vibrationnelle

Le [1,6]-naphthyridine est une molécule appartenant au groupe de symétrie C_s qui possède 42 modes vibrationnels actifs dans l'infrarouge : $\Gamma = 29A' + 13A''$. Les modes de types A'' sont les modes les plus intenses du spectres et correspondent aux vibrations hors du plan de la molécule (type c). Les modes de types A' sont les plus nombreux et correspondent aux vibrations dans le plan de la molécule (type a et b). Nous avons enregistré le spectre infrarouge à $0,5\text{ cm}^{-1}$ de résolution du [1,6]-naphthyridine dans la gamme $50\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en injectant $20\text{ }\mu\text{bar}$ d'échantillon dans la cellule à long parcours optique. Un aperçu du spectre expérimental obtenu est représenté sur la figure 6.2. La table 8.2 en annexe p. 118 regroupe l'ensemble des attributions qui ont été réalisées à partir des calculs DFT anharmoniques de niveau B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP (section 5.4 p. 55). Ces calculs sont relativement précis, l'erreur moyenne sur le centre de bande inférieure est de 1% entre les valeurs anharmoniques et expérimentales.

6.1.2 Étude de la structure rotationnelle des modes GS, ν_{34} et ν_{38}

Analyse des spectres obtenus par technique FTMW

Le spectre de rotation pure du [1,6]-naphthyridine a été enregistré avec le spectromètre MW à transformation de Fourier (FTMW) du PhLAM à Lille dans la gamme $4\text{ - }20\text{ GHz}$ ($\approx 0,13\text{ - }0,67\text{ cm}^{-1}$). Une description de ce dispositif expérimental est disponible dans la

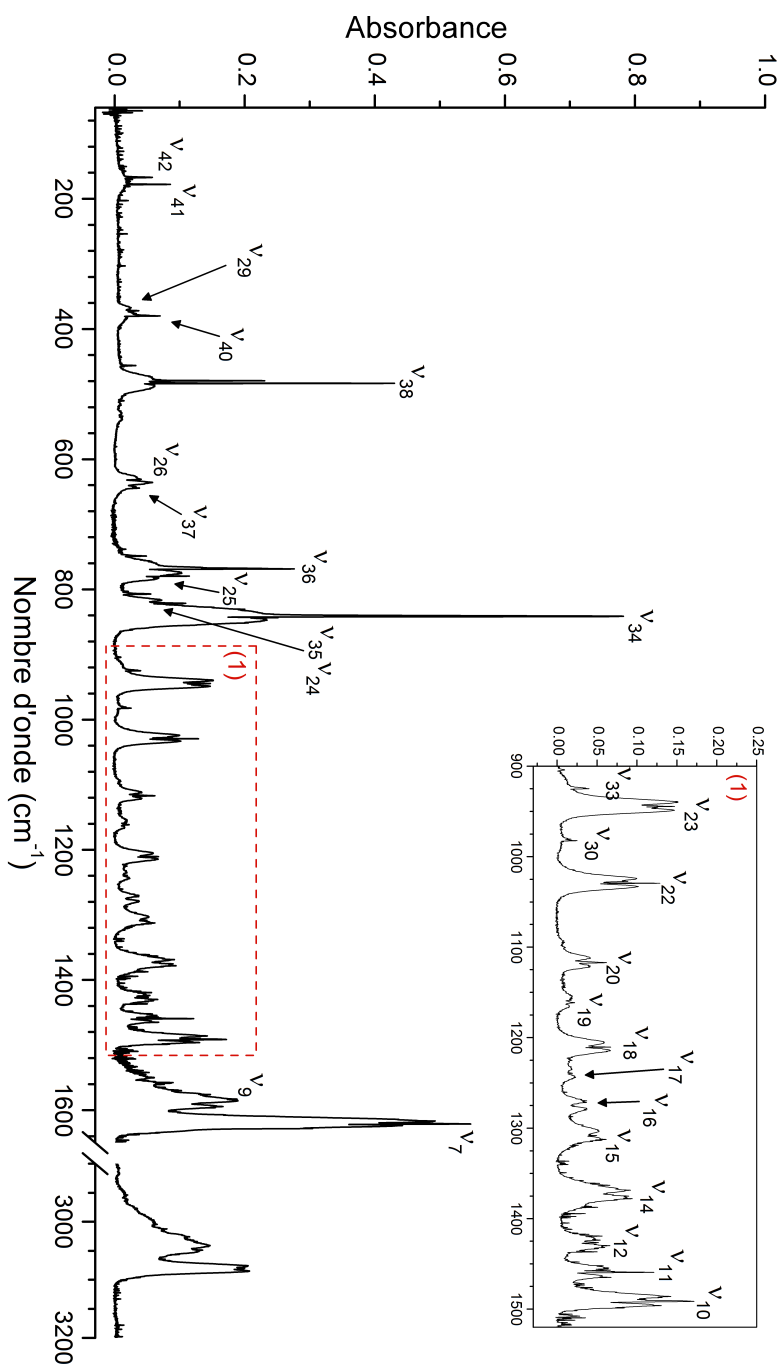


FIGURE 6.2 – Spectre vibrationnel entre 50 et 4000 cm^{-1} du [1,6]-naphthyridine enregistré avec le spectromètre IRTF avec une résolution spectrale de 0,5 cm^{-1} . Les bandes fondamentales sont attribuées en utilisant les résultats du calcul DFT anharmonique (voir texte)

section 3.1.1 p. 30. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Manuel Goubet du laboratoire du PhLAM à l'Université de Lille 1.

L'ensemble de l'injecteur a été chauffé entre 373K et 413K pour augmenter la pression de vapeur du [1,6]-naphthyridine avant son mélange avec 0.2MPa de gaz porteur (néon) afin d'optimiser le S/B des transitions observées. Une accumulation du signal FID entre 50 et 1000 fois est nécessaire pour obtenir un bon S/B. L'incertitude sur la fréquence des transitions est estimée à 1,8 kHz.

Le spectre de rotation pure obtenu présente des transitions dont la structure hyperfine est résolue. Cette structure hyperfine est une levée de dégénérescence causée par le moment quadripolaire électrique des atomes d'azote qui possèdent un spin nucléaire $I_N = 1$ (donc $I_{tot} = 2$) permettant des transitions entre différents états du spin nucléaire. Nous avons observé une répartition de ces composantes sur le spectre pouvant s'étendre sur plus de 4 MHz. Trois exemples de transitions sont représentés sur la figure 6.3. La structure hyperfine est modélisée avec les composantes diagonales χ_{ii} ($i = a, b$ ou c) du tenseur du couplage quadripolaire de chaque atome d'azote en prenant en compte l'égalité suivante : $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$ [70].

Les niveaux hyperfins de cette molécule sont décrits par deux nombres quantiques : F_1 et F . F_1 représente le couplage entre le spin nucléaire I_1 d'un des noyaux d'azote (ici, celui de l'atome N_1) et le moment angulaire total J , en respectant $F_1 = I_1 + J$. F correspond au couplage entre F_1 et I_{tot} , le vecteur somme des spins des deux atomes d'azote N_1 et N_6 en respectant $F = F_1 + I_{tot}$ [70].

Pour attribuer le spectre, une première prédiction a été faite avec les programmes SPFIT/SPCAT en utilisant les valeurs théoriques des différentes constantes de rotation, de distorsion centrifuge et de couplage quadripolaire obtenues à partir des calculs DFT anharmoniques (section 5.4 p. 55). Cette prédiction particulièrement précise ($\nu_{obs} - \nu_{calc} \approx 5$ MHz pour des transitions impliquant des valeurs de $J'' = 3$) a permis de mesurer plusieurs transitions intenses de type aR et bR avec des faibles valeurs de J'' ($J'' = 2$ et $J'' = 3$). Après cette première étape, les constantes de rotation ont été corrigées et les valeurs des constantes hyperfines sont déjà proche de leur valeur finale.

Une amélioration progressive de la précision des constantes est ensuite réalisée en incluant de nouvelles séries avec différentes valeurs de K_a et K_c , ainsi que de plus hautes valeurs de J'' ($J''_{max} = 17$) et K_a'' ($K''_{amax} = 6$), des transitions de type bQ ainsi que les deux transitions de type aQ observables dans la gamme du spectromètre. La liste complète des transitions est disponible en annexe p. 108. La figure 6.4 représente une comparaison entre une partie du spectre expérimental (en noir) et une simulation (en rouge). Le spectre simulé a été obtenu avec le logiciel PGOPHER et les constantes déterminées expérimentalement.

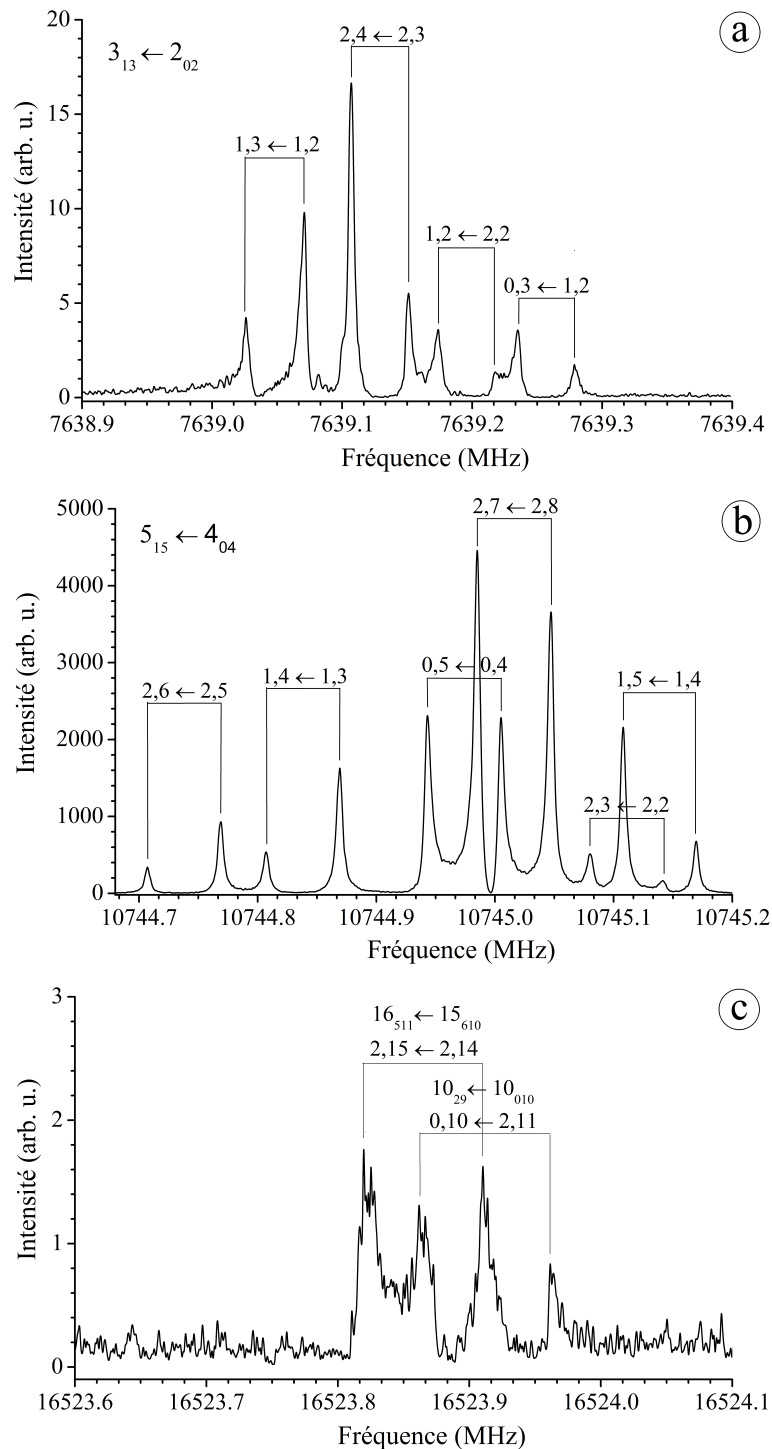


FIGURE 6.3 – Exemples de transitions de rotation pure présentant une structure hyperfine complètement résolue. (a) Transitions d'intensité moyenne avec des basses valeurs de J (400 accumulations). (b) Transitions très intenses avec des valeurs moyennes de J (20 accumulations). (c) Transitions très faibles avec des hautes valeurs de J (1000 accumulations)

talement. On observe que la simulation reproduit particulièrement bien la fréquence des transitions hyperfines du spectre expérimental. Des différences apparaissent néanmoins au niveau des intensités. Ces différences d'intensité sont dues au mode gaussien de la cavité qui n'est pas centré sur chacune des transitions hyperfines mais sur la position centrale de l'ensemble des composantes hyperfines.

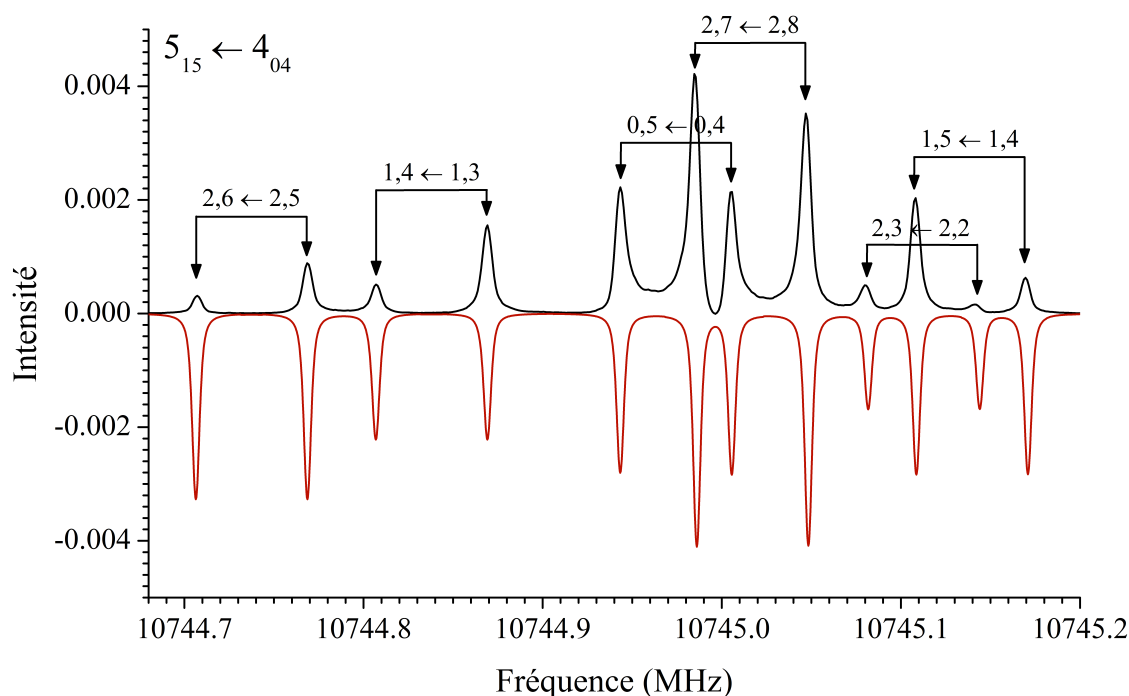


FIGURE 6.4 – Comparaison entre le spectre de rotation pure expérimental (en noir) et le spectre simulé (en rouge) de la transition $5_{15} \leftarrow 4_{04}$ présentant une structure hyperfine (due aux deux atomes d'azotes) complètement résolue.

Analyse des bandes $\nu_{34} - \text{GS}$ et $\nu_{38} - \text{GS}$

Les spectres enregistrés à haute résolution du [1,6]-naphthyridine ont été obtenus en moyennant respectivement un total de 220 enregistrements pour le spectre IRL (rayonnement synchrotron) et 900 enregistrements pour le spectre IRM en utilisant la source interne (globar). Notre étude porte sur les deux modes les plus intenses de la gamme enregistrée : le mode ν_{38} localisé vers 483 cm^{-1} et le mode ν_{34} localisé vers 842 cm^{-1} . Le mode ν_{38} correspond au mode de vibration « drumhead » alors que le mode ν_{34} correspond au mouvement des C-H hors du plan des cycles. La figure 6.5 illustre les déplacements des noyaux de ces deux modes de vibrations.

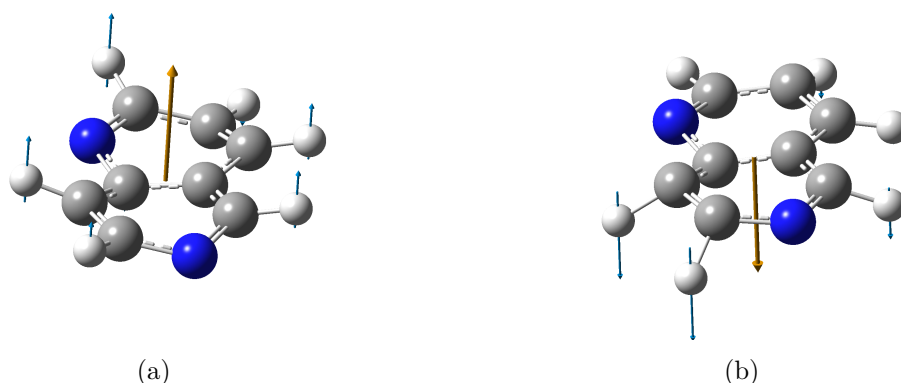


FIGURE 6.5 – Illustration schématique des déplacements atomiques pour les modes ν_{38} (a) et ν_{34} (b). Les flèches bleues correspondent aux vecteurs de déplacement des atomes, et la flèche orange indique la variation du moment dipolaire suivant la coordonnée de vibration.

En utilisant la technique des GSCD, nous avons attribué respectivement 2780 et 1230 transitions pour les bandes $\nu_{38} - \text{GS}$ et $\nu_{34} - \text{GS}$. Nous avons pu attribuer des transitions dans la bande $\nu_{38} - \text{GS}$ incluant des transitions avec des valeurs de J'' et K_a'' comprises entre $15 \leq J'' \leq 99$ et $15 \leq K_a'' \leq 60$, alors que dans la bande $\nu_{34} - \text{GS}$, la congestion spectrale limite l'attribution à $15 \leq J'' \leq 73$ et $15 \leq K_a'' \leq 40$.

Ajustement simultané des constantes spectroscopiques

Afin d'améliorer notre précision sur l'ensemble des paramètres rotationnels nous avons réalisé un ajustement simultané des paramètres du modèle en incluant les données de rotation pure et de rovibration des deux bandes étudiées. La combinaison de ces données permet d'améliorer les constantes par rapport à un ajustement des constantes ne prenant en compte qu'un mode vibrationnel. Concernant les données MW, nous avons attribué un total de 280 transitions ce qui nous a permis de déterminer les constantes de rotation et de distorsion centrifuge quartique du GS. Toutes ces transitions sont reproduites à la précision expérimentale avec une déviation standard (RMS) de 2,6 kHz.

Pour la partie IR, afin d'optimiser la précision sur les paramètres et limiter la corrélation entre les paramètres Δ_J , Δ_K , et Δ_{JK} , les constantes de distorsion centrifuge dans l'état ν_{34} ont été fixées aux valeurs correspondantes dans l'état fondamental. Les valeurs des constantes δ'_J et δ'_K des deux états vibrationnels excités sont également fixées à leur valeur correspondante dans le GS. Les paramètres rotationnels pour l'ensemble des modes vibrationnels sont reportés dans la table 6.1 et reproduisent l'ensemble des 4290 transitions à la précision expérimentale avec un RMS total de 1,04.

L'ajout des données MW dans le modèle permet de décorrélérer la plupart des paramètres rotationnels du GS et des états vibrationnels excités. De plus, les données IR mettant en jeu des valeurs plus élevées de J et K_a par rapport aux transitions mesurées dans le MW, la précision sur les paramètres du GS est améliorée. Nous avons observé un bon accord entre les constantes expérimentales et calculées dans le GS (voir la section 6.8 p. 97 pour une discussion plus détaillée sur la comparaison entre paramètres expérimentaux et calculés).

Paramètres	GS	GS	ν_{38}	ν_{34}
	Théorie ^a	Exp.	Exp.	Exp.
ν_0 (MHz/cm ⁻¹)			14490562,34(45)/ 483,353132(15)	25247267,84(47)/ 842,158205(16)
A	3227,59558	3227,104274(70)	3226,28045(68)	3225,90185(54)
B	1274,83745	1276,297178(30)	1276,1874(40)	1276,09822(73)
C	914,097184	914,802113(21)	915,1597(57)	914,8647(12)
Δ_J (.10 ⁻³)	0,019198	0,01973(11)	0,01953(12)	[0,01973]
Δ_{JK} (.10 ⁻³)	0,048498	0,04866(58)	0,04954(66)	[0,04866]
Δ_K (.10 ⁻³)	0,167769	0,16660(89)	0,16524(96)	[0,16660]
δ_J (.10 ⁻⁶)	5,645	5,598(61)	[5,598]	[5,598]
δ_K (.10 ⁻⁶)	62,331	70,4(16)	[70,4]	[70,4]
$\chi_{aa}(N_1)$	1,4557	1,5191(18)	-	-
$\chi_{bb}(N_1)$	-4,9329	-4,6809(12)	-	-
$\chi_{aa}(N_6)$	-3,8874	-3,6392(15)	-	-
$\chi_{bb}(N_6)$	0,116	0,2234(17)	-	-
Nb. de transitions	-	280 ^b	2780	1230
Ecart type	-	2,6 kHz	1,7.10 ⁻⁴ cm ⁻¹	2,3.10 ⁻⁴ cm ⁻¹
J''_{\min}/J''_{\max}	-	2/17 ^b	15/99	15/83
$K''_{a(\min)}/K''_{a(\max)}$	-	0/6 ^b	14/61	14/41

^a Calcul DFT anharmonique au niveau B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP.

^b Incluant uniquement les transitions de rotations pures observées avec le spectromètre FTMW.

TABLE 6.1 – Résultat de l'ajustement des paramètres pour les modes GS, ν_{38} et ν_{34} du [1,6]-naphthyridine. Hors indications, les paramètres sont exprimés en MHz. Les incertitudes sont représentées entre parenthèses et correspondent à une fois la déviation standard. Les valeurs entre crochets ont été fixées aux valeurs du GS.

Simulation des spectres infrarouges

À partir des paramètres rotationnels déterminés dans l'ajustement simultané des données MW et IR, on peut effectuer une simulation des différentes bandes enregistrées. Les spectres simulés du [1,6]-naphthyridine ont été réalisés avec le logiciel PGOPHER. La figure 6.6 représente une vue d'ensemble de la bande ν_{38} – GS et la figure 6.7 représente un

agrandissement du spectre représentant une partie de la branche P de la bande ν_{38} – GS et une partie de la branche R de la bande ν_{34} – GS du [1,6]-naphthyridine.

On observe un bon accord concernant la fréquence des transitions de la bande fondamentale. Les transitions les plus intenses sur la prédiction (en rouge sur la figure 6.7) sont clairement observées sur le spectre expérimental (en noir sur la figure 6.7). Les groupes de raies observés dans la branche P de ν_{38} sont également très bien reproduits. Cependant, la comparaison avec les intensités relatives est plus difficile notamment à cause du faible S/B et de la présence de nombreuses bandes chaudes (figure 6.6).

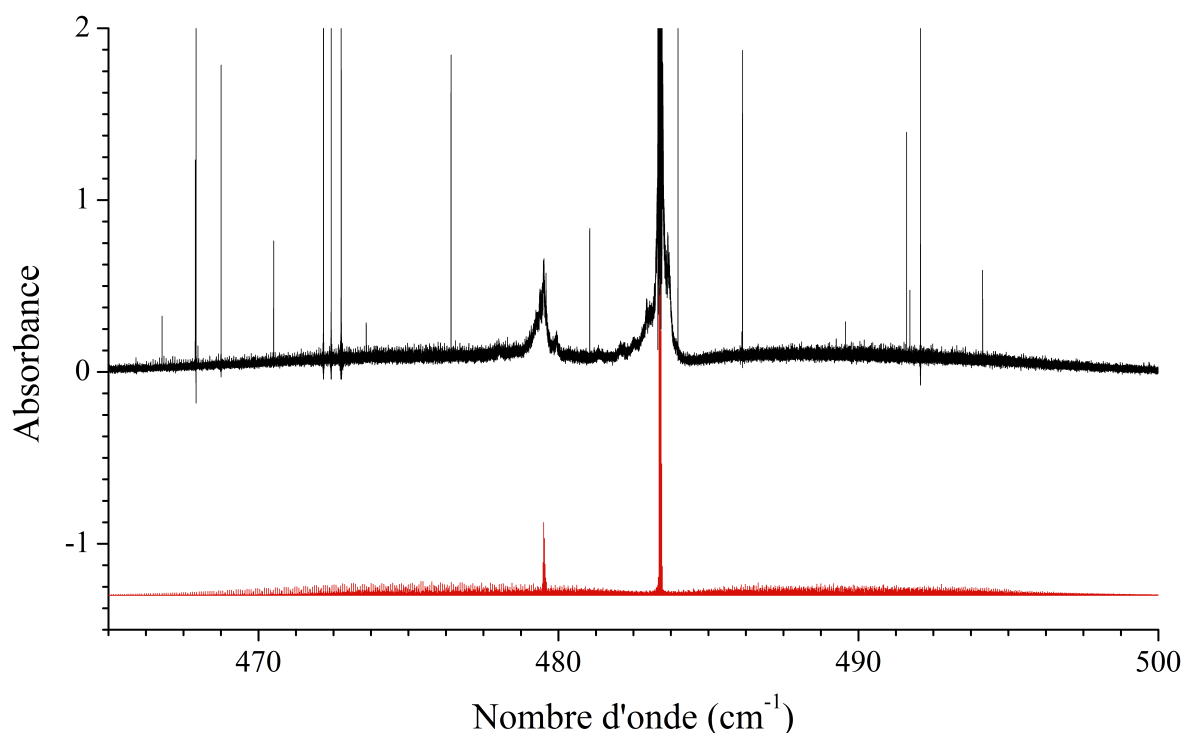


FIGURE 6.6 – Vue d’ensemble de la bande ν_{38} – GS du [1,6]-naphthyridine. Le spectre expérimental est représenté en noir et la simulation de la bande fondamentale en rouge. La branche Q localisée vers $479,5\text{ cm}^{-1}$ est causée par une impureté d’isoquinoléine dans la cellule.

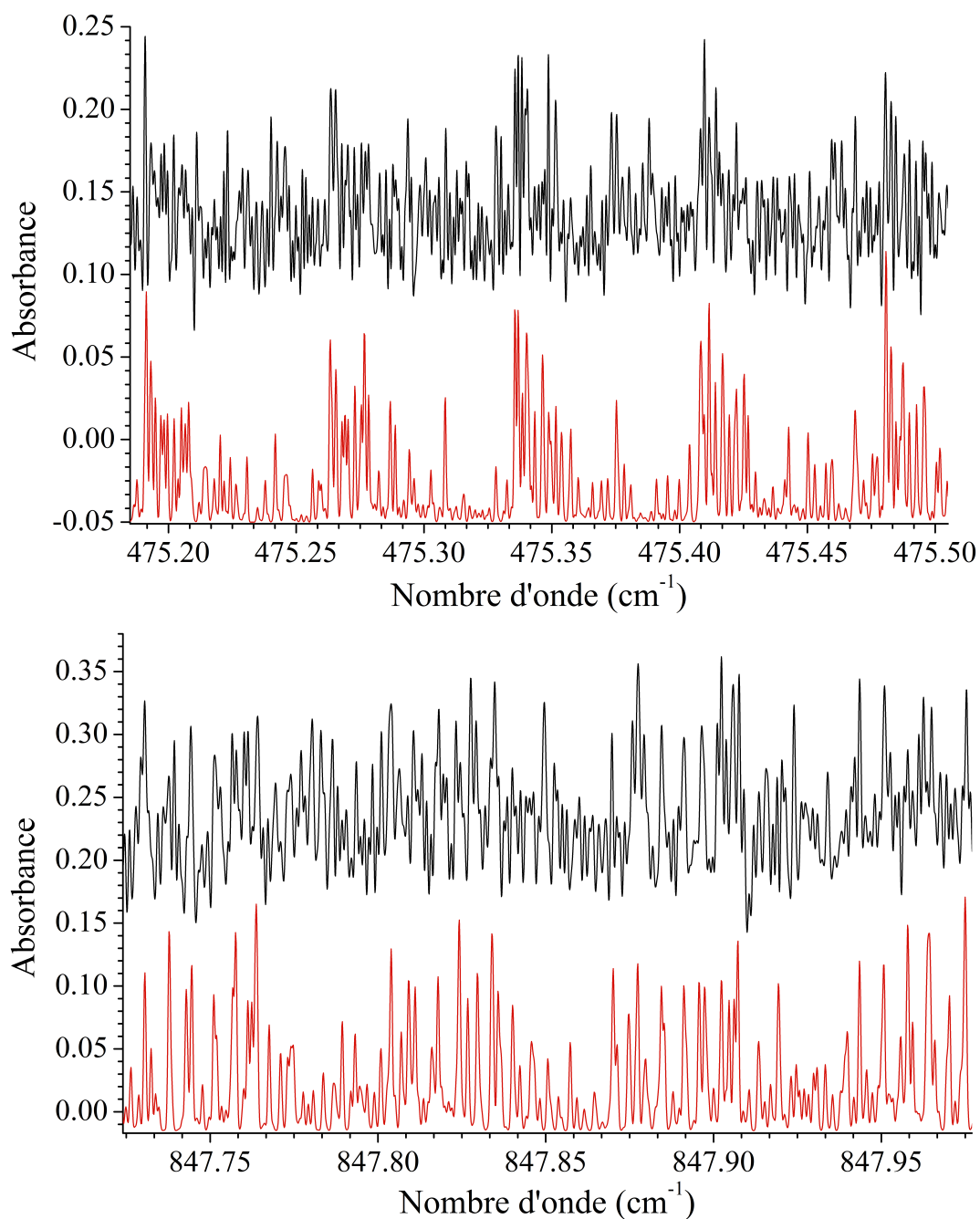


FIGURE 6.7 – Comparaisons entre les spectres expérimentaux (en noir) et les spectres simulés (en rouge) du [1,6]-naphthyridine. En haut, un agrandissement dans la branche P de la bande ν_{38} – GS et en bas, un agrandissement dans la branche R de la bande ν_{34} – GS.

6.2 [1,5]-naphthyridine

Le [1,5]-naphthyridine ($C_8H_6N_2$) est un dérivé doublement azoté du naphthalène avec un atome d'azote, remplaçant une liaison C-H, sur chaque cycle aromatique comme le [1,6]-naphthyridine. Néanmoins, contrairement au [1,6]-naphthyridine, le [1,5]-naphthyridine est une molécule centrosymétrique (qui ne possède pas de moment dipolaire permanent) due à la configuration des deux atomes d'azote. Cette géométrie particulière rend inaccessible l'étude du GS de cette molécule par spectroscopie MW. Dans l'IR, la seule étude en phase gaz du [1,5]-naphthyridine concerne la spectroscopie vibrationnel du [1,5]-naphthyridine entre 450 et 4000 cm^{-1} par Merritt et Pirkle [62].

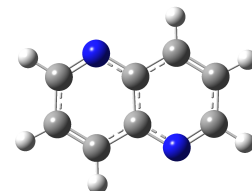


FIGURE 6.8 – Structure du [1,5]-naphthyridine

6.2.1 Spectroscopie vibrationnelle

La molécule de [1,5]-naphthyridine est centrosymétrique et appartient au groupe de symétrie C_{2h} . Elle possède, comme le [1,6]-naphthyridine, 42 modes de vibrations mais seulement la moitié sont infrarouges actifs. Pour le groupe C_{2h} , les modes de vibration peuvent être donnés selon les symétries suivantes : $\Gamma = 15A_G + 7A_U + 6B_G + 14B_U$. Seuls les modes A_U (hors plan) et B_U (plan) sont IR actifs. Le spectre vibrationnel du [1,5]-naphthyridine ayant déjà été étudié par Merritt et Pirkle [62] entre 450 et 4000 cm^{-1} ; notre étude sera donc limitée à la gamme IRL entre 50 et 700 cm^{-1} (figure 6.9). La table 8.3 en annexe p. 119 regroupe l'attribution des bandes fondamentales du [15]-naphthyridine ainsi qu'une comparaison avec les valeurs théoriques du calcul DFT anharmonique. Les valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales avec une erreur moyenne de 1,4% mais nous notons cependant un écart plus important pour les deux premiers modes vibrationnels ν_{22} et ν_{21} avec une erreur de 7,5% pour ν_{22} et de 4,5% pour ν_{21} . A noter que nos observations comparées à celles de Merritt et Pirkle [62] permettent de confirmer que la bande observée à 282 cm^{-1} par Lippincott et O'Reilly [81] est effectivement un artefact alors que la bande observée à 482 cm^{-1} est bien présente sur notre spectre et nous l'avons attribuée au mode vibrationnel ν_{20} .

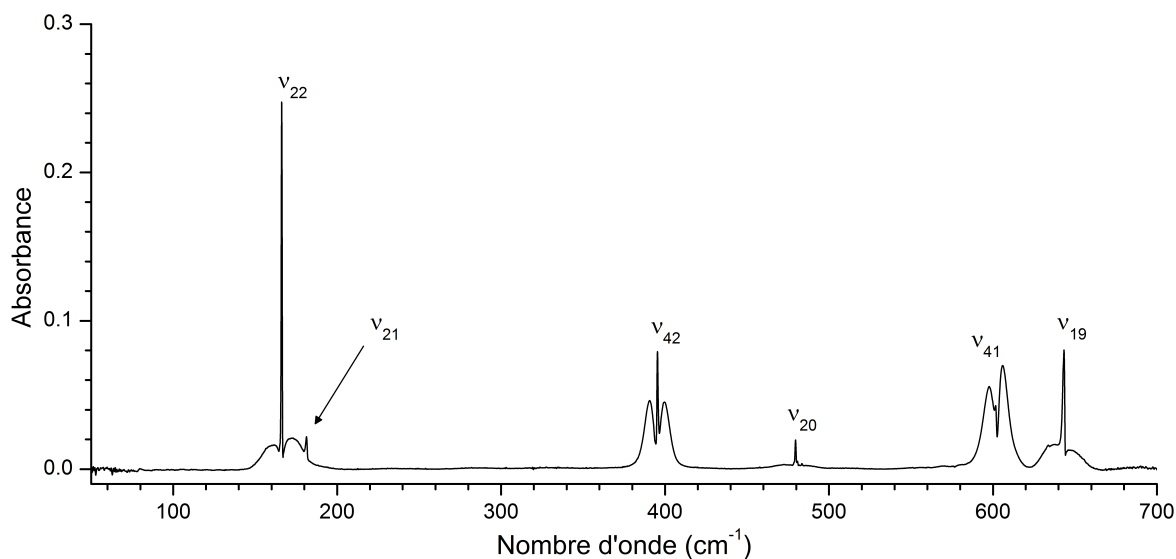


FIGURE 6.9 – Spectre infrarouge lointain du [1,5]-naphthyridine enregistré avec une résolution spectrale égale à $0,5\text{cm}^{-1}$

6.2.2 Étude de la structure rotationnelle des modes GS, ν_{22} et ν_{28}

Le [1,5]-naphthyridine est une molécule centrosymétrique qui ne possède pas de moment dipolaire permanent et avec un centre d'inversion, ce qui exclut l'observation des transitions de rotation pure par spectroscopie MW. De plus, aucune autre donnée à haute résolution dans l'IR ou l'UV n'a été publiée sur le [1,5]-naphthyridine. L'analyse des bandes IR par GSCD devient alors très complexe et repose sur l'analyse simultanée de deux bandes IR. Nous avons choisi d'analyser les bandes ν_{22} – GS (centrée à 160 cm^{-1}) et ν_{18} – GS (centrée à 817 cm^{-1}). Le principe de l'analyse repose sur l'identification de deux couples de transition (un couple de transition $^{\text{P}}\text{P}$ et $^{\text{R}}\text{R}$ de ν_{38} – GS et un autre couple de transition $^{\text{P}}\text{P}$ et $^{\text{R}}\text{R}$ de ν_{34} – GS) qui ont le même GSCD. Dans la réalité, nous avons cherché des branches impliquant de nombreuses valeurs de J dont les GSCD sont identiques. La précision accordée sur les combinaisons de différences est toujours le paramètre clé de l'analyse comme pour le cas du [1,6]-naphthyridine avec une estimation sur l'erreur des combinaisons de différence de 4.10^{-4} cm^{-1} .

En utilisant cette procédure nous avons été capable d'attribuer un total de 4428 transitions, soit 2469 pour ν_{22} et 1959 pour ν_{18} . Les valeurs de nombres quantiques impliqués sont $9 \leq J'' \leq 99$ et $9 \leq K''_a \leq 51$ pour ν_{22} et $11 \leq J'' \leq 91$ et $9 \leq K''_a \leq 51$ pour ν_{18} . Pour limiter les fortes corrélations entre les paramètres du modèle, nous avons fixé

plusieurs constantes à leurs valeurs calculées : les constantes de distorsion centrifuge Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_J , δ_K pour l'état vibrationnel fondamental et uniquement δ'_J , δ'_K pour les états vibrationnels excités. Nous avons également contraint les constantes A, B et C de l'état fondamental à la valeur du défaut d'inertie attendu pour cette molécule (voir la discussion sur les défauts d'inertie dans la section 6.9 p. 100). L'ensemble des données IR sont reproduites avec un écart type de $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Le résultat de l'ajustement des paramètres du modèle est présenté dans la table 6.2. Du fait de l'absence de données MW expérimentales pour contraindre la valeur des constantes du GS, les paramètres rotationnels du [1,5]-naphthyridine sont moins bien déterminés que pour le [1,6]-naphthyridine. Cependant, les données IR sont reproduites à la précision expérimentale.

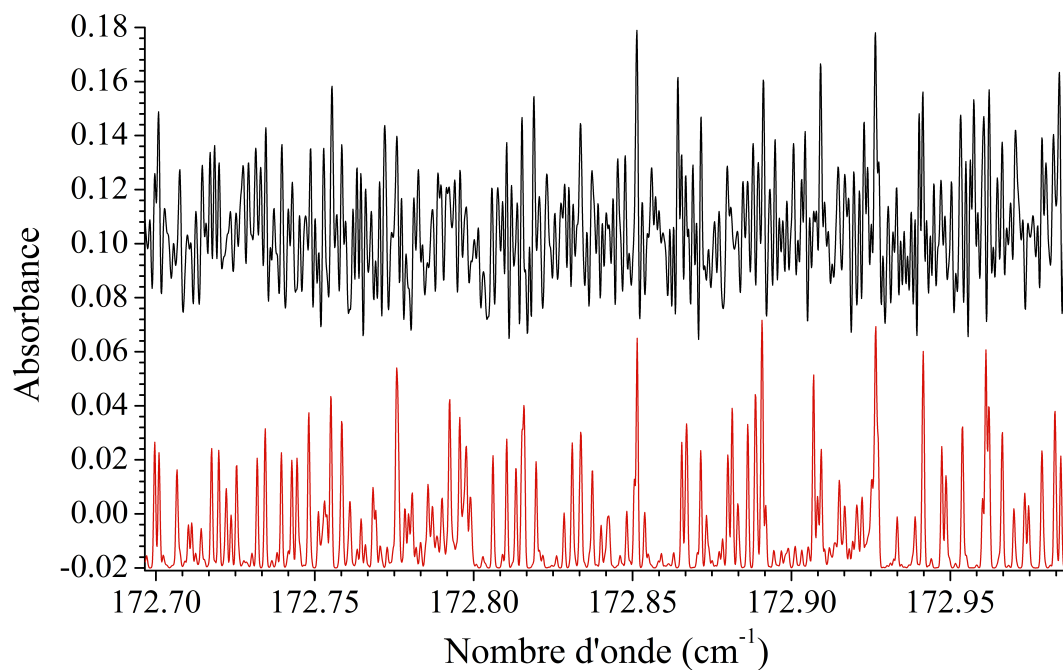
Paramètres	GS	GS	ν_{22}	ν_{18}
	Théorie ^a	Exp.	Exp.	Exp.
ν_0 (MHz/cm ⁻¹)			4983714,66(37)/ 166,238827(12)	24518122,03(41)/ 817,836519(14)
A	3173,3331	3170,9675(20)	3168,8103(22)	3166,2677(22)
B	1309,2836	1312,0922(45)	1311,9904(52)	1311,7859(47)
C	927,0781	928,2887(37)	929,0061(52)	928,3064(40)
Δ_J (.10 ⁻³)	0,019462	[0,019462]	0,019731(56)	0,022130(60)
Δ_{JK} (.10 ⁻³)	0,047954	[0,047954]	0,04967(37)	0,04563(28)
Δ_K (.10 ⁻³)	0,172395	[0,172395]	0,17964(62)	0,15799(49)
δ_J (.10 ⁻⁶)	5,862	[5,862]	[5,862]	[5,862]
δ_K (.10 ⁻⁶)	61,290	[61,290]	[61,290]	[61,290]
Nb. de transitions	-	-	2469	1959
Ecart type	-	-	$1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
RMS	-	-	0,75	0,98
J''_{\min}/J''_{\max}	-	-	9/99	11/91
$K''_{a(\min)}/K''_{a(\max)}$	-	-	9/51	9/51

^a Calcul DFT anharmonique au niveau B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP.

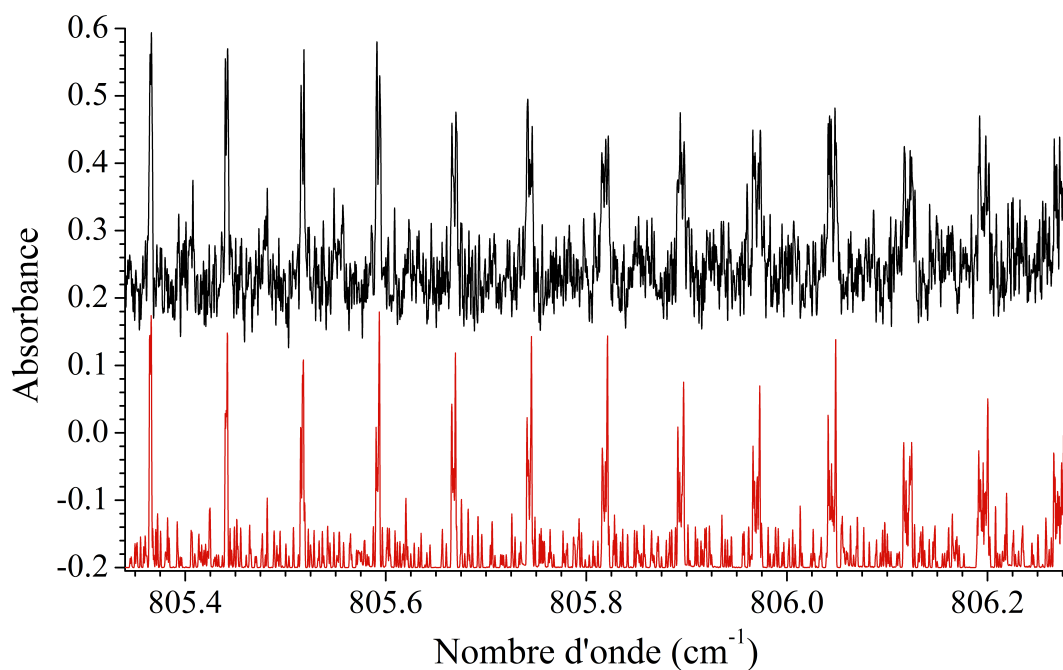
TABLE 6.2 – Résultat de l'ajustement des paramètres pour les modes ν_{22} et ν_{18} du [1,5]-naphthyridine. Hors indications, les paramètres sont exprimés en MHz. Les incertitudes sont représentées entre parenthèses et correspondent à une fois la déviation standard. Les valeurs entre crochets ont été fixées aux valeurs théoriques du calcul DFT anharmonique au niveau B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP.

La figure 6.10 représente deux agrandissements différents du spectre expérimental. Comme pour le [1,6]-naphthyridine, le spectre simulé du [1,5]-naphthyridine reproduit correctement les fréquences des transitions mais les intensités relatives restent affectées par le S/B et la congestion spectrale. Contrairement au spectre du [1,6]-naphthyridine, il n'y a pas de paquets de raies observables dans la branche R de la band ν_{22} – GS (Figure

6.10(a)). Cependant, la branche P de la bande $\nu_{18} - \text{GS}$ présente un important phénomène d'accumulation de transitions impliquant des niveaux différents (Figure 6.10(b)). Lorsque la valeur de J augmente, l'ensemble des transitions mettant en jeu différentes valeurs de K_a se regroupent progressivement en une raie non résolue. Ce phénomène est observé pour des valeurs de J supérieures à 65. A cause de cette congestion spectrale, il devient difficile de suivre des branches impliquant différentes valeurs de K_a dans les diagrammes Loomis-Wood de la branche ${}^{\text{P}}\text{P}$ car toutes les séries convergent rapidement vers la même fréquence. Cependant, on peut voir sur la figure 6.10(b) que le spectre simulé basé sur les constantes expérimentales reproduit relativement bien ce phénomène d'accumulation.



(a)



(b)

FIGURE 6.10 – Comparaison entre le spectre expérimental (en noir) et le spectre simulé (en rouge) du [1,5]-naphthyridine. En haut (a), un agrandissement d'une partie de la branche R de la bande $\nu_{22} - \text{GS}$ et en bas (b), un agrandissement d'une partie de la branche P de la bande $\nu_{18} - \text{GS}$.

6.3 Quinazoline

La quinazoline ($C_8H_6N_2$) est un dérivé doublement azoté du naphthalène, également appelé 1,3-diazanaphtalène. Les modes de vibrations IR dans la gamme $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ de cette molécule ont uniquement été observés en phase solide et en phase liquide [63, 80]. Nous avons enregistré le spectre IRM et IRL de la quinazoline en phase gaz. Concernant la structure rotationnelle, les seules données dans la littérature concernent la spectroscopie de son GS par spectroscopie MW [43].

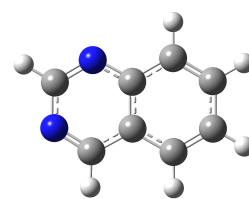


FIGURE 6.11 – Structure de la Quinazoline

6.3.1 Spectroscopie vibrationnelle

La quinazoline appartient au groupe de symétrie de C_s et possède 42 modes de vibrations ($\Gamma = 29A' + 13A''$). L'ensemble des modes de vibrations plans (A') et hors plans (A'') sont actifs dans l'infrarouge. Nous avons enregistré les spectres en phase gaz de la quinazoline entre 50 et 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre large bande de la quinazoline est présenté sur la figure 6.12 avec l'attribution des modes vibrationnels réalisée à partir des calculs DFT anharmoniques B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP. Le table 8.5 en annexe p. 121 contient l'ensemble des bandes fondamentales avec pour chaque bande, la fréquence expérimentale, les fréquences calculées (harmonique et anharmonique), le type de mode, son attribution et son intensité. Comme dans le cas du [1,6]-naphthyridine et du [1,5]-naphthyridine, la position du centre de bande donnée par le calcul anharmonique est relativement précise avec une erreur inférieure à 1%.

6.3.2 Étude de la structure rotationnelle du mode ν_{38}

Le spectre IRL de la quinazoline a été enregistré à haute résolution avec le spectromètre IRTF. Une accumulation de 200 acquisitions a été nécessaire afin d'obtenir un S/B suffisant pour réaliser une analyse rotationnelle de la bande ν_{38} – GS centré à 484 cm^{-1} (figure 6.13). Les modes de vibrations basse fréquence sont localisés vers 170 cm^{-1} . Nous avons détecté ces bandes sur le spectre mais leur intensité est insuffisante pour permettre une analyse à haute résolution. ν_{38} correspond au mode de vibration de type « c », hors du plan de la molécule, caractéristique des PAHs dans cette région du spectre, le mode « *Drumhead* ». Un total de 1893 transitions ont été attribuées avec le logiciel LWWa.

L'ajustement des paramètres a été réalisé avec une réduction de l'Hamiltonien de Watson de type « A » et « S ». Nous avons choisi d'utiliser les deux réductions afin de

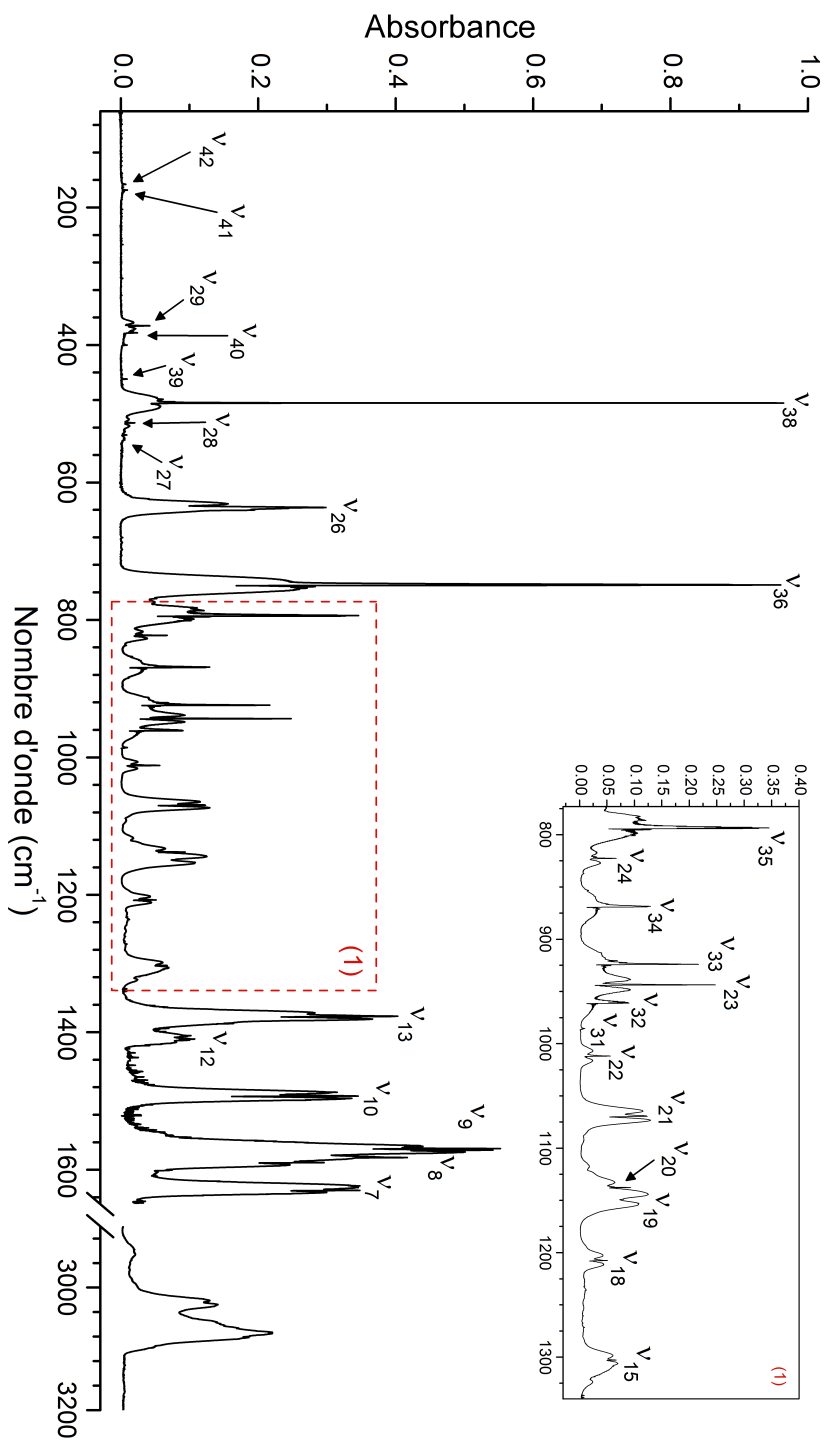


FIGURE 6.12 – Spectre enregistré entre 100 et 3200 cm⁻¹ de la quinazoline avec une résolution spectrale de 0,5 cm⁻¹. Les bandes fondamentales sont attribuées en utilisant les résultats d'un calcul DFT anharmonique (section 5.4 p. 55)

rester en accord avec l'étude du GS réalisé par McNaughton *et al.* [43] (réduction « S ») et avec notre étude sur les autres bandes IR analysées dans cette partie (réduction « A »). Nous n'avons pas observé de fortes différences concernant la détermination des paramètres de l'Hamiltonien ou sur les corrélations entre ces mêmes paramètres suivant la réduction choisi : « A » ou « S ». Les paramètres rotationnels de ν_{38} sont obtenus en gardant fixes les paramètres du GS aux valeurs publiées par McNaughton *et al.* [43]. L'ensemble des paramètres rotationnels de ν_{38} a été déterminé à l'exception des paramètres de distorsion centrifuge d_1 , d_2 et H_J (ou δ_J , δ_K et ϕ_J) fixés aux valeurs de l'état fondamental.

L'ensemble des transitions sont reproduites à la précision expérimentale avec un RMS de 1,06 et un écart type de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (table 6.3). Un agrandissement représentant une partie caractéristique de la branche P du mode ν_{38} est illustré sur la figure 6.14. On constate sur cette figure que les transitions sont regroupées et que la simulation, réalisée à partir des constantes expérimentales, reproduit relativement bien ces paquets de raies.

Paramètres	McNaughton <i>et al.</i> [43]		Notre Travail	
	GS		ν_{38}	
	Réduction « S »	Réduction « A »	Réduction « S »	Réduction « A »
ν_0	-	-	14517345,71(48)/	14517345,71(48)/
(MHz/cm ⁻¹)	-	-	484,246529(16)	484,246529(16)
A	3229,85422(55)	3229.85421(55)	3229,17317(65)	3229,17316(65)
B	1276,210633(19)	1276.210764(20)	1276,0753(58)	1276,0753(58)
C	914,986972(22)	914.986851(21)	915,3788(80)	915,3788(80)
D_J/Δ_J (.10 ⁻³)	0,01680(12)	0.01946(14)	0,01516(18)	0,01782(18)
D_{JK}/Δ_K (.10 ⁻³)	0,0641(12)	0.0481(10)	0,07129(66)	0,05535(66)
D_K/Δ_{JK} (.10 ⁻³)	0,1569(33)	0.1702(31)	0,14871(63)	0,16203(63)
d_1/δ_J (.10 ⁻⁶)	-5,753(27)	5.753(27)	[-5,753]	[5,753]
d_2/δ_K (.10 ⁻⁶)	-1,331(31)	62.9(15)	[-1,331]	[62.9]
H_J/ϕ_J (.10 ⁻⁹)	-0,206(75)	-0,206(75)	[-0,206]	[-0,206]
Nb. de transitions	213	213	1893	1893
Ecart type	19,2 kHz	19,2 kHz	$2,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
RMS	1,01	1,01	1,06	1,06
J''_{\min}/J''_{\max}	5/8 – 20/35	5/8 – 20/35	13/89	13/89
$K''_{a(\min)}/K''_{a(\max)}$	0/4 – 0/12	0/4 – 0/12	13/61	13/61

TABLE 6.3 – Résultat de l'ajustement des paramètres pour le mode ν_{38} de la quinazoline dans la réduction « S » et « A » de l'Hamiltonien de Watson. Hors indications, les paramètres sont exprimés en MHz. Les incertitudes sont représentées entre parenthèses et correspondent à une fois la déviation standard. Les valeurs entre crochets ont été fixées aux valeurs du GS.

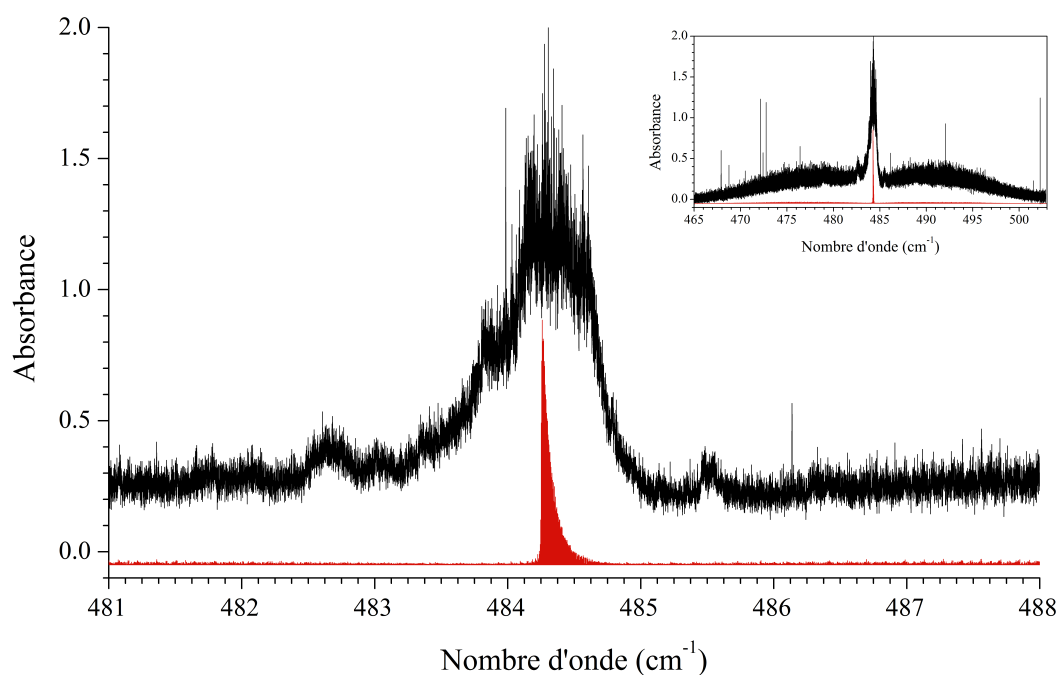


FIGURE 6.13 – Agrandissement de la région du centre de bande du mode ν_{38} de la quinazoline. Le spectre expérimental est représenté en noir et la simulation de la bande fondamentale en rouge. En raison, de la très forte saturation de la branche Q, il est difficile d’observer les séries de bandes chaudes généralement présentes dans cette zone. Un aperçu général de l’allure de la bande ν_{38} – GS est représenté dans l’encadré.

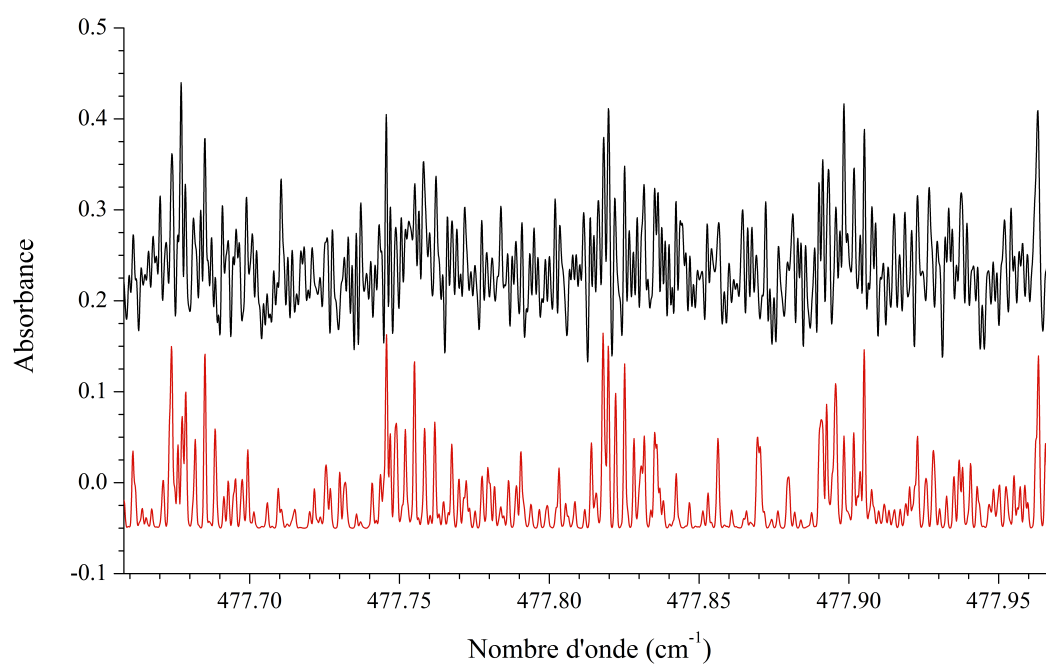


FIGURE 6.14 – Agrandissement d’une partie de la branche P de la bande ν_{38} – GS de la quinazoline. Le spectre expérimental est représenté en noir et la simulation de la bande fondamentale en rouge.

6.4 Quinoxaline

La quinoxaline ($C_8H_6N_2$) est un dérivé doublement azoté du naphthalène, également appelé 1,4-diazanaphtalène. Les données expérimentales sur cette molécule sont peu nombreuses. Les deux seules études sur la quinoxaline en phase gaz correspondent à l'étude vibrationnelle des modes IR entre 400 et 4000 cm^{-1} par Mitchell *et al.* [63] et l'analyse du GS entre 13 et 87 GHz par spectroscopie MW [43]. Jusqu'à aujourd'hui, aucune information sur la structure rotationnelle d'un état vibrationnel excité de la quinoxaline n'a été publiée.

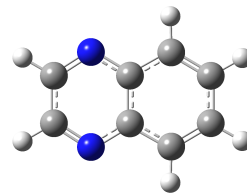


FIGURE 6.15 – Structure de la Quinoxaline

6.4.1 Spectroscopie vibrationnelle

La quinoxaline appartient au groupe de symétrie C_{2v} . Elle possède 42 modes de vibrations ($\Gamma = 15A_1 + 7A_2 + 6B_1 + 14B_2$), cependant les modes de symétrie A_2 sont infrarouges inactifs. Les modes A_1 et B_2 correspondent à des vibrations dans le plan alors que les modes B_1 impliquent des modes de vibration hors plan. Nous avons enregistré le spectre de la quinoxaline avec une résolution spectrale de 0,5 cm^{-1} entre 100 et 4000 cm^{-1} (figure 6.16). L'attribution des bandes fondamentales a été réalisée à partir des résultats du calcul DFT anharmonique. La table 8.4 en annexe p. 120 contient la fréquence des modes attribués et les compare avec les fréquences calculées. Il y a une très bonne correspondance entre les fréquences expérimentales et calculées avec une erreur inférieure à 1%.

6.4.2 Étude de la structure rotationnelle des modes ν_{28} et ν_{27}

Nous avons analysé le spectre de rovibration des modes ν_{28} et ν_{27} de la quinoxaline. Le mode ν_{28} centré à 177 cm^{-1} correspond au mode de vibration dit « papillon » alors que le mode ν_{27} centré à 400 cm^{-1} est différent du mode de vibration caractéristique dit « *Drumhead* » que l'on peut observer pour d'autres PAHs dans cette région du spectre. Le mode « *Drumhead* » est IR actif mais beaucoup plus faible en intensité pour des raisons de symétrie. Dans la région des branches Q de chacune des deux bandes, nous avons pu observer de nombreuses séries de branche Q attribuées aux bandes chaudes impliquant les états de basse énergie peuplés à température ambiante (figure 6.17). Sur la figure 6.17(b), on peut voir qu'une partie de la bande ν_{42} – GS est mélangée avec la bande ν_{27} – GS.

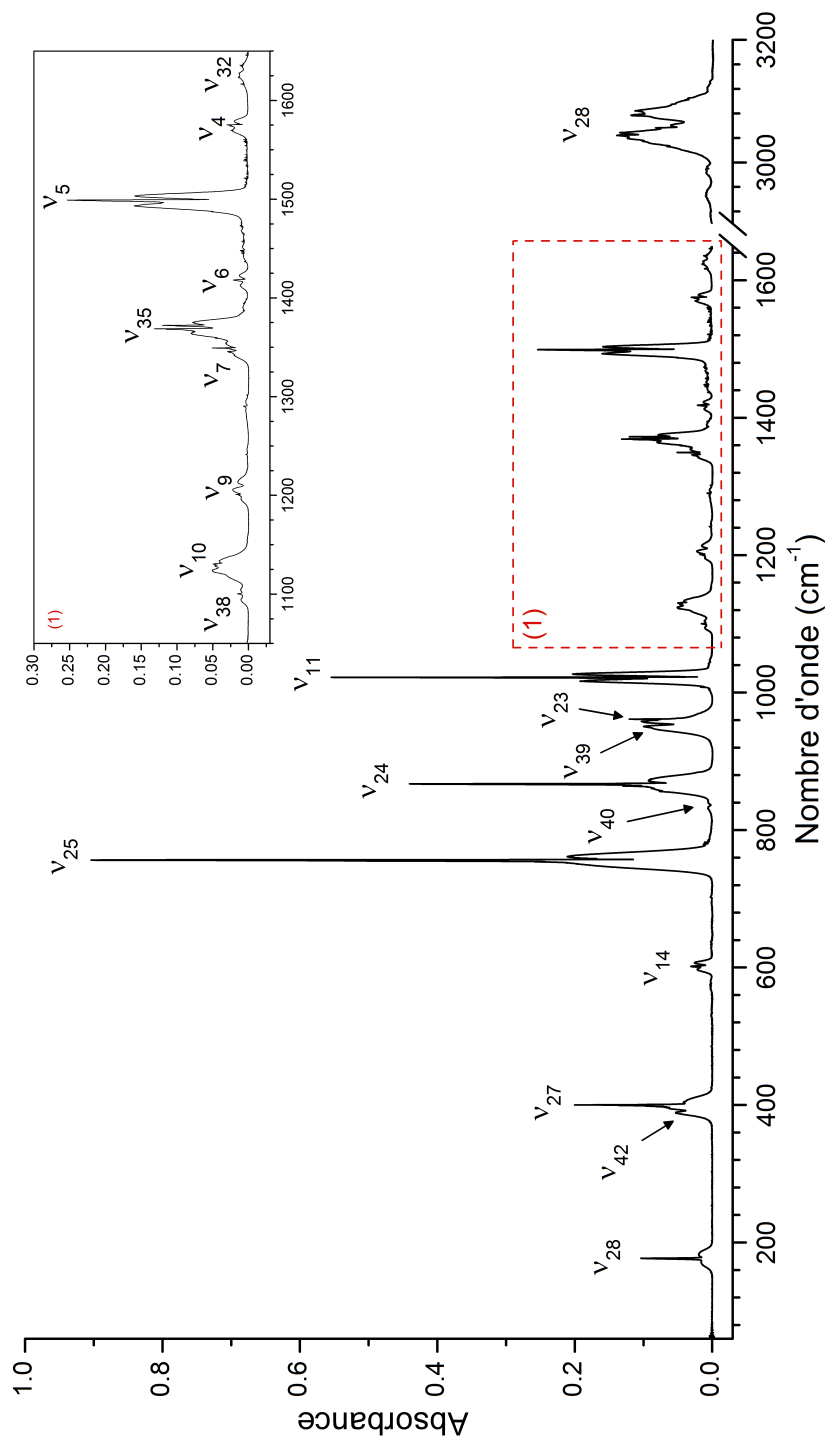


FIGURE 6.16 – Spectre de la quinoxaline enregistré entre 100 et 3200 cm⁻¹ avec une résolution spectrale de 0,5 cm⁻¹. Les bandes fondamentales ont été attribuées en utilisant les résultats d'un calcul DFT anharmonique (section 5.4 p. 55)

Cette particularité n'a pas trop compliqué l'analyse spectrale car les transitions étaient encore suffisamment résolues.

Pour l'analyse par combinaisons de différences, les modes ν_{28} et ν_{27} ont été traités séparément. Les valeurs du GS utilisées sont issues des données MW publiées par McNaughton *et al.* [43]. De ce fait, comme pour la quinazoline l'ajustement des paramètres a été réalisé avec une réduction de l'Hamiltonien de Watson de type « A » et « S » afin de rester en accord avec l'étude du GS réalisé par McNaughton *et al.* [43] (réduction « S ») et avec notre étude sur les autres bandes IR analysées dans cette partie (réduction « A »). Nous avons néanmoins réajusté les paramètres du GS dans le cas de réduction « A » car il y avait une erreur sur le signe de D_K qui est maintenu fixé dans [43], influençant la valeur des autres paramètres. Cet ajustement a été réalisé en prenant en compte exclusivement les données MW et en fixant la valeur du paramètre D_K avec le bon signe. Ces valeurs ont ensuite été définies comme valeurs fixes pour le GS lors de l'analyse des bandes $\nu_{28} - \text{GS}$ et $\nu_{27} - \text{GS}$. Les constantes expérimentales obtenues pour le GS, ν_{28} et ν_{27} , nous ont permis de simuler le spectre théorique de chacune des bandes. Sur la figure 6.18, on peut remarquer que les transitions dans la branche R de la bande ν_{28} sont regroupées par paquets facilement identifiables sur le spectre simulé. On peut également observer entre ces groupes de transitions issues de la bande fondamentale, d'autres groupes de raies attribuées aux absorptions des multiples bandes chaudes. La comparaison entre le spectre expérimental et le spectre simulé dans la branche P de la bande ν_{27} est plus difficile à cause de la densité spectrale plus importante de cette région due à la présence de la bande $\nu_{42} - \text{GS}$.

Réduction « S » de l'Hamiltonien de Watson				
Paramètres	Ref. [43]	Notre travail	Notre travail	
	GS	GS	ν_{28}	ν_{27}
ν_0	-	-	5306705,92(67)	11991393,74(38)
(MHz/cm ⁻¹)	-	-	177,012656(22)	399,989840(13)
A	3165,90728(64)	3165,90879(64)	3159,7447(13)	3163,65975(70)
B	1310,636904(72)	1310,636929(72)	1311,5862(21)	1310,8709(22)
C	927,130503(46)	927,130486(46)	927,9262(36)	927,4768(35)
D _J (.10 ⁻³)	0,01779(29)	0,01738(28)	0,019711(59)	0,017509(63)
D _{JK} (.10 ⁻³)	0,0635(58)	0,0635(58)	0,02158(49)	0,06389(33)
D _K (.10 ⁻³)	-0,1557*	0,1557*	0,17492(85)	0,15153(48)
d ₁ (.10 ⁻⁶)	-5.60(15)	-5.62(15)	[-5.62]	[-5.62]
d ₂ (.10 ⁻⁶)	-1.02(13)	-1.34(12)	[-1.34]	[-1.34]
Nb. de transitions	102	102	2131	2549
Ecart type	21,8 kHz	17,5 kHz	1,7.10 ⁻⁴ cm ⁻¹	1,7.10 ⁻⁴ cm ⁻¹
RMS	1,08	1,03	0,85	0,84
J'' _{min} /J'' _{max}	6/10 – 20/25	6/10 – 20/25	17/99	10/99
K'' _{a(min)} /K'' _{a(max)}	0/3 – 6/10	0/3 – 6/10	13/48	9/56
Réduction « A » de l'Hamiltonien de Watson				
Paramètres	Notre travail		Notre travail	
	GS		ν_{28}	ν_{27}
ν_0	-	-	5306705.88(67)	11991393.72(38)
(MHz/cm ⁻¹)	-	-	177,012655(22)	399,989840(13)
A	3165.90878(65)	3165.90878(65)	3159.7447(13)	3163.65979(70)
B	1310.637049(72)	1310.637049(72)	1311.5863(22)	1310.8710(22)
C	927.130377(46)	927.130377(46)	927.9262(36)	927.4768(35)
Δ_J (.10 ⁻³)	0.02006(28)	0.02006(28)	0.022401(59)	0.020196(63)
Δ_{JK} (.10 ⁻³)	0.0474(51)	0.0474(51)	0.00545(49)	0.04777(33)
Δ_K (.10 ⁻³)	0,1677**	0,1677**	0.18697(86)	0.16357(48)
δ_J (.10 ⁻⁶)	5.61(15)	5.61(15)	[5.61]	[5.61]
δ_K (.10 ⁻⁶)	57.2(54)	57.2(54)	[57.2]	[57.2]
Nb. de transitions	102	102	2131	2549
Ecart type	17,5 kHz	17,5 kHz	1,7.10 ⁻⁴ cm ⁻¹	1,7.10 ⁻⁴ cm ⁻¹
RMS	1,03	1,03	0,85	0,84
J'' _{min} /J'' _{max}	6/8 – 20/24	6/8 – 20/24	17/99	10/99
K'' _{a(min)} /K'' _{a(max)}	0/2 – 6/10	0/2 – 6/10	13/48	9/56

* Fixé à la valeur du calcul publié par McNaughton *et al.* [43] (voir texte).

** Fixé à la valeur de notre calcul DFT anharmonique.

TABLE 6.4 – Résultat de l'ajustement des paramètres pour les modes ν_{28} et ν_{27} de la quinoxaline dans la réduction « S » et « A » de l'Hamiltonien de Watson. Hors indications, les paramètres sont exprimés en MHz. Les incertitudes sont représentées entre parenthèses et correspondent à une fois la déviation standard. Les valeurs entre crochets ont été fixées aux valeurs du GS.

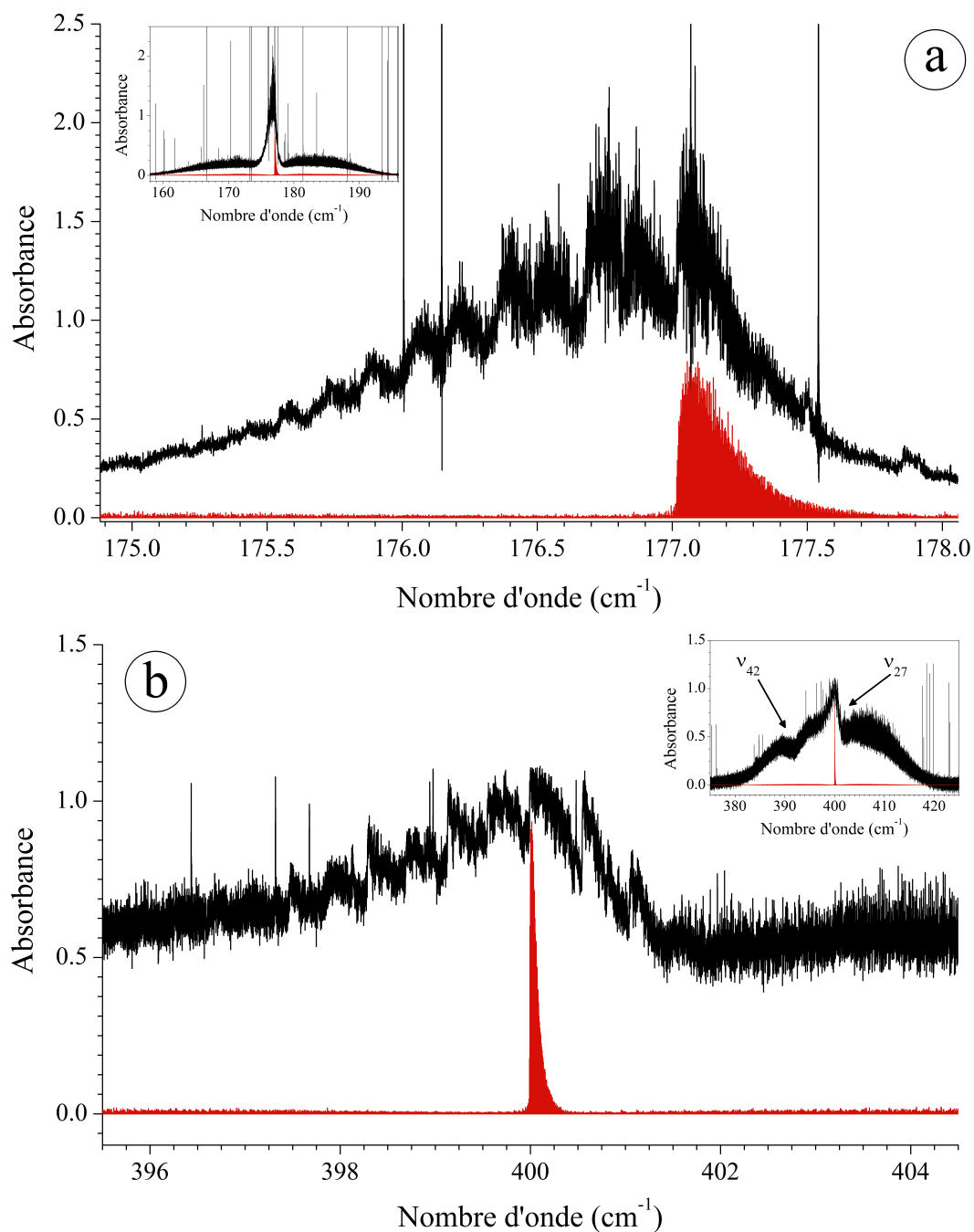


FIGURE 6.17 – Agrandissements de la région du centre de bande des modes ν_{28} (a) et ν_{27} (b) de la quinoxaline. Le spectre expérimental est représenté en noir et la simulation des deux bandes fondamentales en rouge. On constate sur chacune des figures plusieurs séries de branche Q impliquant des transitions issues de bandes chaudes. Contrairement au mode ν_{28} , la région du centre de bande du mode ν_{27} est fortement saturée. L'encadré montre l'allure générale de la bande avec notamment la présence d'un autre mode (ν_{42}) mélangé au mode ν_{27} (b).

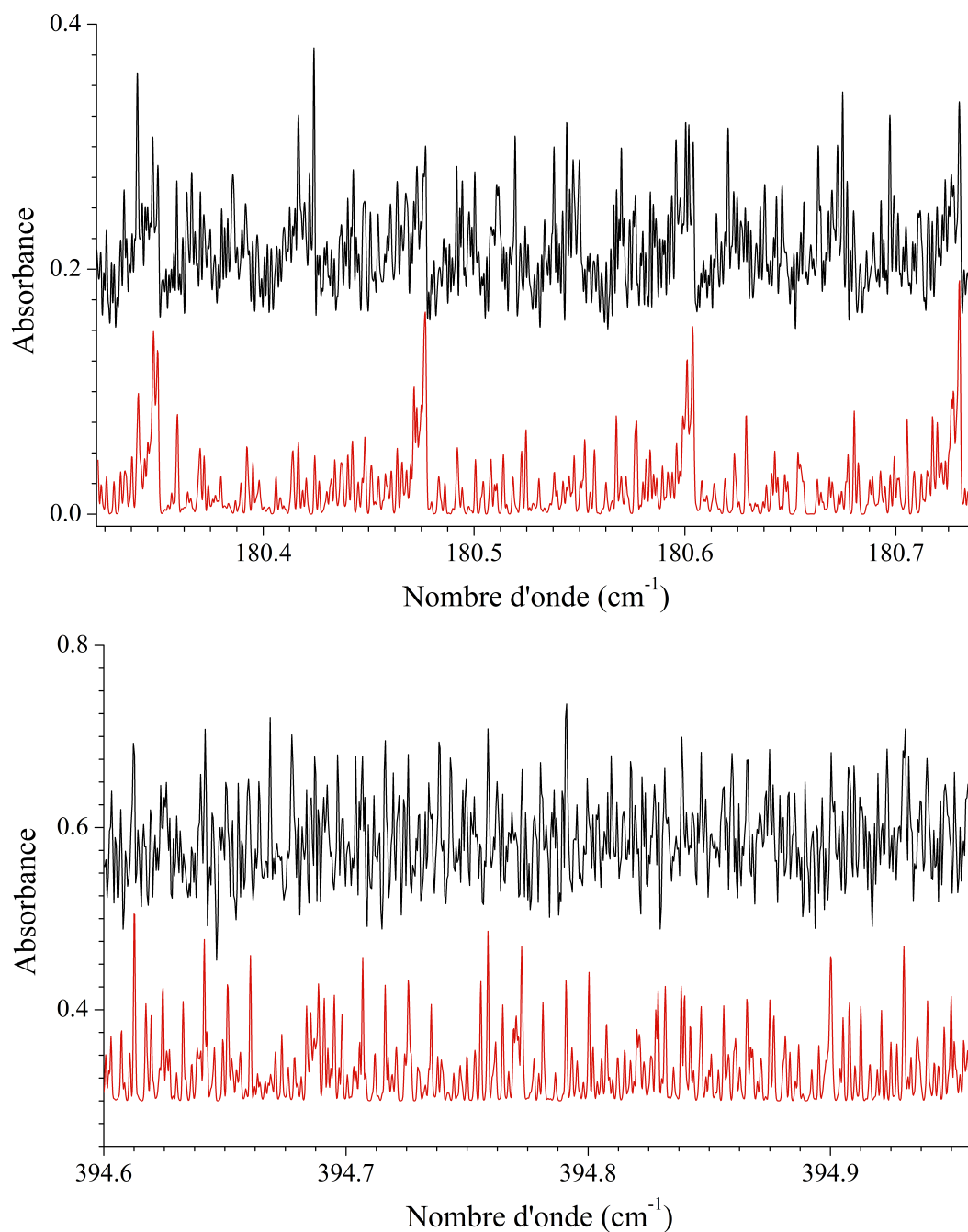


FIGURE 6.18 – Le spectre expérimental est représenté en noir et la simulation des deux bandes fondamentales en rouge. La figure en haut est un agrandissement dans la région de la branche R pour la bande ν_{28} – GS, on observe plusieurs paquets de transitions issues de la bande fondamentale et entre ces paquets d’autres groupes de raies issues probablement de bandes chaudes. La figure en bas est un agrandissement dans la région de la branche P pour la bande ν_{27} – GS de la quinoxaline, la comparaison est plus difficile compte tenu de la grande densité spectrale causée par la proximité du mode ν_{42} avec le mode ν_{27} (voir texte).

6.5 Indole

L'indole est une molécule dérivée des PAHs à deux cycles. Elle possède un cycle aromatique avec six atomes de carbone associé à un cycle avec cinq atomes de carbone dont l'un des groupements C-H est remplacé par un groupement N-H. Cette molécule a été particulièrement étudiée pour son intérêt en tant que molécule prébiotique et pour des questions sur la planéité de sa géométrie à l'équilibre. L'ensemble des bandes

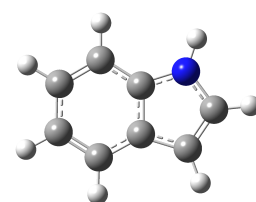


FIGURE 6.19 – Structure de l'Indole

fondamentales dans la gamme $100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ a été attribué par Majoube et Vergoten [82] et Klots et Collier [83]. Plusieurs études à haute résolution ont également été réalisées dans les domaines des MW, de l'IR et de l'UV. Le spectre du GS a été enregistré jusqu'à 60 GHz par spectroscopie MW par Suenram *et al.* [44] et Caminati et Di Bernardo [45]. Dans l'IR, Albert *et al.* [50] a rapporté l'étude rovibrationnelle des bandes $\nu_{35} - \text{GS}$ (centré à 738 cm^{-1}) et $2\nu_{40} - \text{GS}$ (centré à 790 cm^{-1}) enregistrées avec un spectromètre IRTF. Et dans l'UV, plusieurs groupes ont étudié la transition électronique résolue rotationnellement : $S_1 \leftarrow S_0$ [61, 84, 85].

6.5.1 Étude de la structure rotationnelle du mode ν_{42}

Nous avons étudié la bande $\nu_{42} - \text{GS}$ de l'indole localisée vers 207 cm^{-1} . Ce mode de vibration correspond au mode de pliage hors du plan des deux cycles carbonés identique au mode « papillon » observé dans le cas des autres molécules PAHs étudiées précédemment. Comme pour les autres spectres de PAHs que nous avons enregistrés, la région du centre de bande de ν_{42} contient des séries de branches Q de plusieurs bandes chaudes. Cependant, on peut voir sur la figure 6.20 que ces séries de branches Q sont plus espacées que pour les autres bandes rovibrationnelles de PAHs présentées dans les sections précédentes. On constate également sur cette figure que la branche Q de la bande fondamentale $\nu_{42} - \text{GS}$ est partiellement résolue.

L'analyse de cette bande par combinaisons de différences a été réalisée en combinant l'ensemble des données MW publiées par Caminati et Di Bernardo [45] et des données IR publiées par Albert *et al.* [50]. Caminati et Di Bernardo [45] ont également observé quelques transitions de rotation pure de la bande $\nu_{42} - \text{GS}$ leur permettant d'obtenir une estimation relativement précise des constantes rotationnelles de ν_{42} . Les paramètres rotationnels de ν_{42} ajoutés aux paramètres du GS nous ont particulièrement aidé pour attribuer les transitions rovibrationnelles observées sur le spectre IR. La région du centre de bande de ν_{42} étant moins dense et plus résolue, nous avons pu attribuer, en plus des

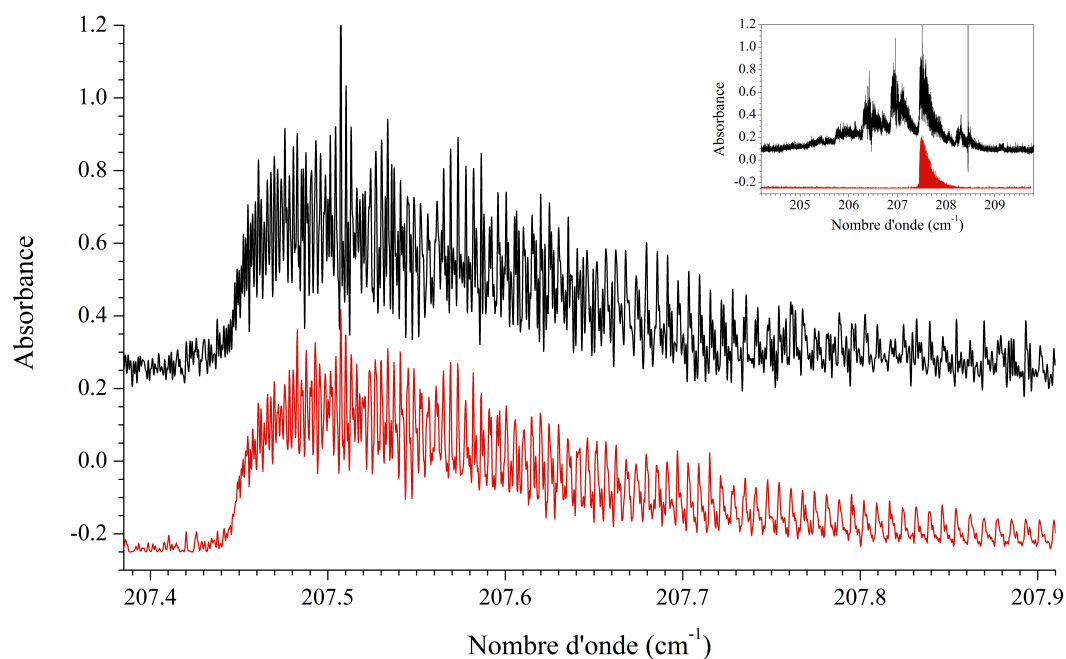


FIGURE 6.20 – Agrandissement de la région du centre de bande du mode ν_{42} . Le spectre expérimental est représenté en noir et la simulation de la bande fondamentale en rouge. On observe que la branche Q du modes ν_{42} est partiellement résolue. L’encadré montre l’allure générale de la région du centre de bande ν_{42} – GS avec les séries de branches Q issues de bandes chaudes typiques des bandes rovibrationnelles de PAHs.

transitions de type ${}^P P$ et ${}^R R$, d'autres transitions de type (${}^P Q$ et ${}^R Q$) avec $\Delta J = 0$ et $\Delta K_a = \pm 1$ et quelques transitions de type ${}^Q Q$ avec ΔJ et $\Delta K_a = 0$.

Un total de 7355 transitions ont été utilisées pour ajuster les paramètres rotationnels du mode ν_{42} et réajuster simultanément les paramètres rotationnels des modes GS, ν_{35} , $2\nu_{40}$ et ν_{42} . Nous avons obtenu un RMS total de 0,92 et la précision sur l'ensemble des paramètres des modes GS, ν_{35} et $2\nu_{40}$ a été améliorée (table 6.5). Cette amélioration générale des paramètres est le résultat de la combinaison de données complémentaires, avec des transitions MW impliquant des faibles valeurs de J et K_a et des transitions infrarouges impliquant des hautes valeurs de J et K_a . Comme pour les autres modes vibrationnels excités que nous avons étudiés, la figure 6.21 représente une comparaison entre une partie de la branche P et une simulation réalisée à partir des constantes déterminées expérimentalement.

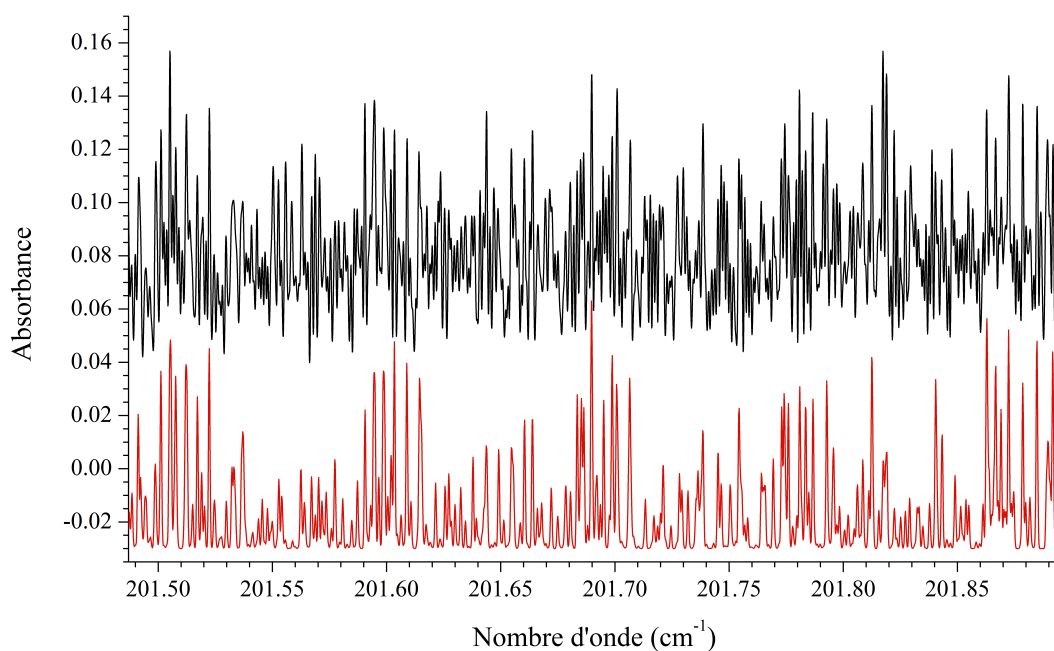


FIGURE 6.21 – Agrandissement d'une partie de la branche P de la bande ν_{42} – GS de l'indole. Le spectre expérimental est représenté en noir et la simulation en rouge.

Paramètres	GS		ν_{42}		ν_{35}		$2\nu_{40}$	
	Ref. [45]	Ce travail	Ref. [45]	Ce travail	Ref. [50]	Ce travail	Ref. [50]	Ce travail
ν_0 (MHz/cm ⁻¹)	-	-	-	6218967,95(24)	22139180,97(42)	22139180,71(40)	23709516,32(72)	23709533,12(67)
A	3877,828(6)	3877,83840(44)	3869,08(4)	207,4424417(80)	738,483587(14)	738,483578(13)	790,864336(24)	790,864896(22)
B	1636,047(1)	1636,04572(29)	1637,125(2)	3869,11356(56)	3874,9084(10)	3874,91975(72)	3874,26(11)	3874,49(10)
C	1150,8997(8)	1150,90021(11)	1151,970(2)	1637,12757(36)	1635,5762(39)	1635,5727(25)	1635,166(16)	1635,117(15)
Δ_J ($\cdot 10^{-3}$)	0,0352(12)	0,03281(40)	[0,0352]	1151,96809(31)	1151,0190(54)	1151,0231(33)	1150,68128(66)	1150,66194(47)
Δ_{JK} ($\cdot 10^{-3}$)	0,042(4)	0,0568(20)	[0,042]	0,03297(41)	0,0298(20)	0,03298(43)	0,0303(54)	0,03148(41)
Δ_K ($\cdot 10^{-3}$)	0,16(6)	0,2700(18)	[0,16]	0,0654(20)	0,0761(66)	0,0660(21)	-0,063(27)	-0,0838(49)
δ_J ($\cdot 10^{-6}$)	10,5(9)	9,29(17)	[10,5]	0,2491(19)	0,2515(51)	0,2607(19)	0,00115(19)	1,021(53)
δ_K ($\cdot 10^{-6}$)	128(10)	85,9(57)	[128]	[9,29]	9,9(20)	[9,29]	8,5(27)	[9,29]
Données MW				[85,9]	58	[85,9]	58	[85,9]
Nb. de transitions	122	-	39	-	-	-	-	-
J''_{\min}/J''_{\max}	1/25	-	10/15	-	-	-	-	-
$K''_{a(\min)}/K''_{a(\max)}$	0/21	-	0/9	-	-	-	-	-
Ecart type	78,7 kHz	-	85,8 kHz	-	-	-	-	-
Données IR								
Nb. de transitions	-	-	-	4265	2086	-	1004	-
J''_{\min}/J''_{\max}	-	-	-	4/99	18/83	-	12/99	-
$K''_{a(\min)}/K''_{a(\max)}$	-	-	-	1/61	2/68	-	0/10	-
Ecart type	-	-	-	1,6 $\cdot 10^{-4}$ cm ⁻¹	1,9 $\cdot 10^{-4}$ cm ⁻¹	-	2,6 $\cdot 10^{-4}$ cm ⁻¹	-
Total				7355 Transitions reproduites avec un RMS de 0,92				

TABLE 6.5 – Résultat de l’ajustement des paramètres pour les modes GS, ν_{42} , ν_{35} et $2\nu_{40}$ de l’indole. Hors indications, les paramètres sont exprimés en MHz. Les incertitudes sont représentées entre parenthèses et correspondent à une fois la déviation standard. Les valeurs entre crochets ont été fixées aux valeurs du GS.

6.6 Autres molécules étudiées

Cette section contient des données dont l'analyse est incomplète à ce jour ou dont je n'ai pas été l'investigateur principal.

6.6.1 Quinoléine

La quinoléine (C_9H_7N) est une molécule aromatique de type C_s pour laquelle le groupement C-H en position 1 du naphthalène a été remplacé par un atome d'azote. Plusieurs études à basse résolution ont permis l'attribution des bandes fondamentales de cette molécule dans l'IRM [86] et dans l'IRL [37]. Le spectre du GS de la quinoléine a été enregistré par des techniques MW et submillimétriques [42]. Pirali *et al.* [58] a également récemment publié l'analyse des premiers états vibrationnels excités de la quinoléine (ν_{45} et ν_{44}) en combinant des données de rovibration et de rotation pure.

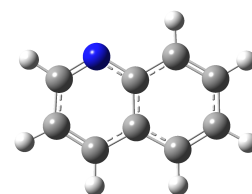


FIGURE 6.22 – Structure de la quinoléine

Ayant collaboré à l'article de Pirali *et al.* [58], une brève description de l'expérience ainsi que les principaux résultats obtenus sont détaillés ci-après. Dans cet article, nous avons étudié l'interaction entre les deux premiers niveaux vibrationnels (ν_{45} et ν_{44}) de la quinoléine localisé respectivement vers 168 cm^{-1} et 178 cm^{-1} . Cette étude a été réalisée en collaboration avec le laboratoire du PhLAM à Lille, le LPCA de Dunkerque et l'IFPAN de Pologne. Le spectre de rotation pure des modes ν_{45} et ν_{44} a été enregistré par spectroscopie MW et le spectre de la bande ν_{45} – GS a été enregistré par spectroscopie IRTF. L'analyse rotationnelle de ces deux états vibrationnels de symétrie A'' (modes hors plan) a révélé des perturbations importantes de leur structure rotationnelle sur les spectres de rotation pure que les spectres de vibration-rotation enregistrés par spectroscopie IRTF ne permettaient pas d'identifier. L'Hamiltonien utilisé pour modéliser ce spectre contient une partie rotationnelle identique aux spectres présentés dans les sections précédentes et nous avons rajouté des termes de Coriolis et de Fermi adaptés pour traiter cette perturbation. Le résultat de l'ajustement des paramètres de l'Hamiltonien pour chacun des états vibrationnels est présenté dans la table 6.6.

Les deux états vibrationnels excités considérés dans cette étude de la quinoléine sont similaires pour l'ensemble des PAHs contenant deux cycles aromatiques. Il est donc probable que ce type de perturbation soit généralisée à toute les molécules PAHs. Notons néanmoins que pour des raisons de résolution moindre nous n'avons pas explicitement identifié de perturbation importante sur les spectres obtenus avec le spectromètre IRTF

des molécules de PAHs étudiées au cours de cette thèse.

Paramètre	GS	ν_{45}	ν_{44}
Énergie		$E_{45} = 5049310(47)$	$E_{44} - E_{45} = 277935(94)$
A	3145.533086(71)	3141.723(10)	3142.092(10)
B	1271.578056(61)	1271.9959(11)	1271.6425(11)
C	905.739457(38)	906.4587(11)	906.4012(11)
$\Delta_J (.10^{-3})$	0.0191129(28)	0.0191541(71)	0.0192330(70)
$\Delta_{JK} (.10^{-3})$	0.0470270(89)	0.056545(79)	0.037301(79)
$\Delta_K (.10^{-3})$	0.161469(18)	0.08473(12)	0.23231(12)
$\delta_J (.10^{-6})$	5,6627(13)	5,96471(64)	5,35848(62)
$\delta_K (.10^{-6})$	60,613(22)	59,3138(77)	60,9730(72)
		$\nu_{45} \leftrightarrow \nu_{44}$	
G_c		107.701(37)	
$G_c^J (.10^{-3})$		-0.3270(16)	
$G_c^K (.10^{-3})$		-1.388(13)	
F_{ab}		[0]	
W_F		22652(288)	
W_F^J		0.5218(19)	
W_F^K		5.5069(26)	
W_{\pm}		[0]	
W_{\pm}^J		[0]	
$W_{\pm}^K (.10^{-3})$		-0.003605(29)	

TABLE 6.6 – Résultat de l’ajustement des paramètres pour les modes GS, ν_{45} et ν_{44} de la quinoléine. Hors indications, les paramètres sont exprimés en MHz. Les incertitudes sont représentées entre parenthèses et correspondent à une fois la déviation standard. Les valeurs entre crochets ont été gardées fixes. La partie inférieure du tableau fournit les constantes de couplage de Coriolis (G_c , G_c^J , G_c^K) et de Fermi (F_{ab} , W_F , W_F^J , W_F^K , W_{\pm} , W_{\pm}^J , W_{\pm}^K). Pour plus de détails ce référer à l’article de Pirali *et al.* [58].

6.7 Étude du fluorène et du phénanthrène avec le dispositif Jet-AILES

Le fluorène et le phénanthrène sont deux PAHs avec trois cycles aromatiques dont le GS a respectivement été étudié par spectroscopie MW [38] et par spectroscopie électronique [41]. Les valeurs des constantes rotationnelles (A , B , C) de ces deux molécules sont plus petites que celles pour les PAHs bicycliques que nous avons étudié précédemment ce qui se traduit par une congestion spectrale encore plus importante. À température ambiante, le nombre de bandes chaudes est aussi plus important complexifiant fortement le spectre expérimental. Dans ces conditions, l'analyse rotationnelle des bandes observées n'a pas été possible car la résolution instrumentale maximale du spectromètre IRTF (0.001 cm^{-1}) n'est pas suffisante.

Les conditions obtenues dans un jet moléculaire sont idéales pour l'étude de telles molécules car cela permet de diminuer fortement la présence de bandes chaudes et la densité spectrale en abaissant considérablement les températures de rotation et de vibration. L'étude de modes rovibrationnels de PAHs enregistrée dans des conditions de jet moléculaire dans l'IR a déjà été réalisée par Brumfield *et al.* [53] sur le pyrène et récemment par Pirali *et al.* [51] sur le naphthalène avec le dispositif Jet-AILES installé sur la ligne AILES. Cette dernière étude avait permis d'obtenir un spectre de la bande ν_{46} du naphthalène à une température rotationnelle ($T_{\text{rot}} = 30\text{K}$), menant à une forte amélioration des constantes du GS de cette molécule centrosymétrique.

6.7.1 Acquisition des spectres

Les spectres en jet du fluorène et du phénanthrène ont été enregistrés avec le dispositif Jet-AILES couplé au spectromètre IRTF de la ligne AILES. Nous avons utilisé le global comme source pour l'interféromètre qui est une meilleure source que le rayonnement synchrotron dans la gamme spectrale $700 - 900 \text{ cm}^{-1}$ quand les spectres sont enregistrés à une résolution spectrale $\geq 0,005 \text{ cm}^{-1}$. La séparatrice de l'interféromètre ainsi que les fenêtres de la chambre d'expansion étaient en KBr. Nous avons effectué plusieurs remplissages du four nécessaire à l'évaporation des échantillons avec à chaque fois environ 200 g d'échantillon (1kg au total fût utilisé). Plusieurs conditions expérimentales pour l'enregistrement des spectres de ces deux molécules sont résumées dans la table 6.7. L'ensemble de la ligne d'injection a été chauffée à 180°C pour éviter la recondensation des échantillons avant la zone d'expansion. Nous avons utilisé le même type de fente que lors de l'enregistrement du naphthalène [51] soit une ouverture de 6 cm de long et $100 \mu\text{m}$ de large.

Molécule	T _{Four} (°C)	Gaz porteur	P _{Helium} (Torr)	P _{Total} (Torr)	P _{Residuelle} (Torr)	Résolution (cm ⁻¹)	Nb. de scans
Fluorène	150	Hélium	110	140	0,6	0,005	190
Phénanthrène	160	Hélium	150	185	0,6	0,010	690

TABLE 6.7 – Conditions expérimentales pour l’enregistrement des spectres du fluorène et du phénanthrène avec le dispositif Jet-AILES.

6.7.2 Comparaison avec les spectres « chauds »

La figure 6.23 illustre la comparaison entre les spectres de chacune des deux molécules (fluorène et phénanthrène) enregistrés à température ambiante (« chauds ») et dans des conditions de jet moléculaire (« froids »). Les spectres enregistrés à température ambiante ont été obtenus avec la cellule à long parcours couplée avec le spectromètre IRTF (Résolution spectrale : 0,005 cm⁻¹). On constate une très grande différence entre le spectre « chaud » et le spectre « froid ». Le centre de bande relativement large sur les spectres « chauds », à cause de la contribution d’un nombre important de bandes chaudes, est désormais particulièrement fin sur les spectres « froids ». Nous avons pu relever avec précision le centre de la bande ν_{38} – GS du fluorène (739,6100 cm⁻¹) et des deux bandes du phénanthrène ν_{39} – GS (733.8986 cm⁻¹) et ν_{40} – GS (811.3098 cm⁻¹). L’intensité des branches P et R est malheureusement trop faible pour pouvoir déterminer les constantes rotationnelles des trois modes vibrationnels excités observés. Néanmoins, grâce à cette détermination précise du centre de bande, nous espérons pouvoir identifier sur les spectres chauds quelques séries de transitions qui permettront de déterminer les constantes rotationnelles des modes impliqués.

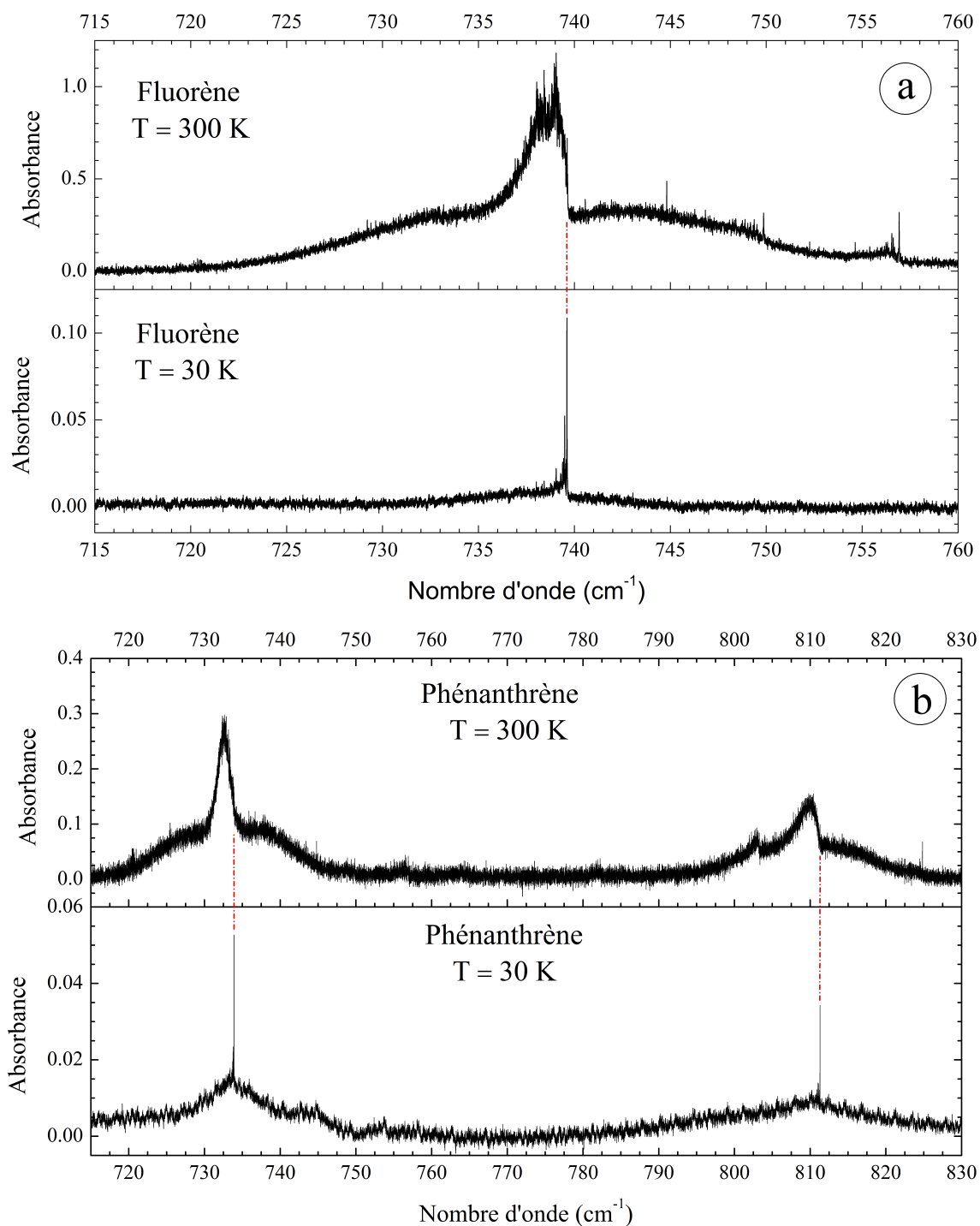


FIGURE 6.23 – Comparaisons entre les spectres enregistrés à température ambiante (« chauds ») et dans les conditions de jet moléculaire (« froids »). Le fluorène est représenté sur la figure (a) et le phénanthrène sur la figure (b). Sur chaque figure le spectre « chaud » est au dessus du spectre « froid ».

6.8 Comparaison entre les constantes expérimentales et calculées

6.8.1 Discussion sur la précision des constantes rotationnelles

La table 6.8 regroupe l'ensemble des données publiées par Goubet et Pirali [56] auxquelles se rajoute l'ensemble de nos données analysées. Les constantes rotationnelles obtenues à partir des calculs DFT anharmoniques (section 5.4 p. 55) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales pour l'ensemble des molécules étudiées. Les paramètres du GS des 19 PAHs sont déterminés avec une erreur entre la valeur observée et la valeur calculée (obs.-calc.) inférieure à $12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Les erreurs pour le naphthalène, le [1,5]-naphthyridine, et le phénanthrène sont légèrement plus élevées car les constantes du GS de ces molécules ne sont pas connues précisément par spectroscopie MW. On peut également noter l'écart important sur les constantes « A » de l'azulène et de l'indole probablement lié leurs structures électroniques atypiques.

6.8.2 Discussion sur la correction des constantes calculées

Afin d'améliorer la précision des constantes calculées, nous avons déterminé deux méthodes de correction représentées dans les colonnes : méthode n° 1 et méthode n° 2.

Méthode n° 1 : Cette méthode peut être utilisée lorsque seules les constantes du GS sont connues. On corrige alors la valeur des états excités par l'erreur des obs.-calc. de l'état fondamental. Après cette correction, l'erreur absolue moyenne (M.A.E) totale des erreurs observées sur les obs.-calc. est environ dix fois meilleure. On peut noter que la valeur pour la constante « A » du mode $2\nu_{40}$ de l'indole est anormalement élevée. Ce désaccord important sur les erreurs des valeurs du mode $2\nu_{40}$ par rapport aux erreurs des autres modes de l'indole (GS, ν_{42} , ν_{35}) peut être révélateur d'une forte corrélation entre les paramètres lors de l'analyse ou alors d'une mauvaise attribution du mode ; ce qui entrainerait une comparaison entre des valeurs expérimentales et des valeurs calculées qui ne correspondent pas.

Méthode n° 2 : Cette méthode n'est utilisable que lorsque les constantes du GS et d'au moins un état vibrationnel excité sont connues avec précision. On utilise la moyenne individuelle (obs.-calc.) de chaque constantes rotationnelles (A, B et C) sur chaque état (y compris l'état fondamental) pour corriger les valeurs calculées. Cela permet d'améliorer encore un peu plus la précision sur les constantes calculées d'environ 20 %. Une M.A.E « limitée » ne prenant en compte que les molécules dont les données de plusieurs états

vibrationnels sont connues a été calculée pour comparaison avec la méthode n° 1.

Ces deux méthodes sont complémentaires, la méthode n° 1 permet d'obtenir des constantes pour les états vibrationnels excités suffisamment fiables pour permettre la première analyse d'un état vibrationnel excité. Puis lorsque les constantes de plusieurs états vibrationnels excités ont été déterminées, la méthode n° 2 permet d'obtenir des valeurs encore plus prédictives pour pouvoir analyser les autres états vibrationnels excités plus rapidement.

Molécules	Modes	Obs.-Calc,			Methode n° 1			Methode n° 2		
		ΔA	ΔB	ΔC	ΔA	ΔB	ΔC	ΔA	ΔB	ΔC
Naphthalène	GS	-8,00	-0,50	-0,90				1,30	-0,35	0,63
	ν_{46}	-13,60	-0,60	-0,90	-5,60	-0,10	0,00	-4,30	-0,45	0,62
	ν_{47}	-8,20	1,50	-3,40	-0,20	2,00	-2,50	1,10	1,65	-1,87
	ν_{48}	-7,40	-1,00	-0,90	0,60	-0,50	0,00	1,90	-0,85	0,62
Azulène	GS	-26,30	3,00	-1,10				0,45	0,26	0,25
	ν_{30}	-27,10	2,80	-1,20	-0,80	-0,20	-0,10	-0,35	0,06	0,15
	ν_{23}	-26,61	2,80	-1,30	-0,31	-0,20	-0,20	0,14	0,06	0,05
	$2\nu_{23}$	-26,90	3,00	-1,50	-0,60	0,00	-0,40	-0,15	0,26	-0,15
	ν_{32}	-26,00	2,60	-1,40	0,30	-0,40	-0,30	0,75	-0,14	-0,05
	$2\nu_{32}$	-25,20	2,20	-1,60	1,10	-0,80	-0,50	1,55	-0,54	-0,25
	ν_{23+32}	-26,10	2,60	-1,50	0,20	-0,40	-0,40	0,65	-0,14	-0,15
	ν_{31}	-29,80	2,90	-1,20	-3,50	-0,10	-0,10	-3,05	0,16	0,15
Indole	GS	18,48	10,96	7,19				0,85	0,12	0,08
	ν_{42}	16,97	11,07	7,05	-1,50	0,11	-0,14	-0,66	0,23	-0,06
	ν_{35}	17,44	10,48	7,10	-1,04	-0,48	-0,09	-0,19	-0,35	-0,01
	$2\nu_{40}$	48,11	12,46	6,60	29,63	1,50	-0,59	30,48	1,63	-0,52
Quinoléine	GS	-8,10	4,20	2,20				0,23	0,00	0,43
	ν_{41}	-8,00	4,20	1,50	0,10	0,00	-0,70	0,33	0,00	-0,27
	ν_{45}	-8,90	4,20	1,60	-0,80	0,00	-0,60	-0,57	0,00	-0,17
Isoquinoléine	GS	-3,30	0,60	0,10						
	ν_{41}	-1,90	0,50	0,00	1,40	-0,10	-0,10			
Quinazoline	GS	2,10	5,70	3,20						
	ν_{38}	2,76	5,53	3,27	0,66	-0,17	0,07			
Quinoxaline	GS	-0,60	10,60	5,30				-0,09	0,06	0,07
	ν_{28}	-0,50	10,31	5,30	0,10	-0,29	0,00	0,01	-0,23	0,08
	ν_{27}	-0,43	10,72	5,08	0,17	0,12	-0,22	0,08	0,18	-0,15
[1, 6]-Naphthyridine	GS	-1,64	4,87	2,35				-0,51	0,35	-0,29
	ν_{38}	-0,68	4,74	2,39	0,96	-0,13	0,04	0,44	0,22	-0,25
	ν_{34}	-1,06	3,94	3,19	0,58	-0,93	0,84	0,07	-0,58	0,54
[1, 5]-Naphthyridine	GS	-7,80	6,03	8,05				1,15	0,03	0,07
	ν_{22}	-9,37	6,35	7,78	-1,58	0,32	-0,27	-0,42	0,35	-0,19
	ν_{18}	-9,68	5,61	8,09	-1,89	-0,42	0,04	-0,73	-0,39	0,12
Pyrène	GS	-3,10	-0,50	-0,70						
	ν_{68}	-3,00	-0,50	-0,60	0,10	0,00	0,10			
Acénaphthylène	GS	-2,50	-3,80	-1,70						
Acénaphthène	GS	4,50	-2,00	2,00						
Fluorène	GS	-11,40	1,70	0,40						
Anthracène	GS	-2,90	0,50	0,70						
Phénanthrène	GS	-38,10	-4,70	-5,90						
Phtalazine	GS	-2,90	0,60	0,10						
Phénanthridine	GS	12,70	-1,00	0,10						
Phénanthroline	GS	-5,60	5,50	2,40						
Acridine	GS	-4,70	1,60	0,90						
M.A.E (totale)		11,01	4,01	2,69	1,05	0,40	0,36	0,82	0,30	0,29
M.A.E (limitée)		14,50	4,68	3,20	1,10	0,37	0,37	0,87	0,34	0,30

TABLE 6.8 – Comparaison entre les constantes expérimentales et les constantes théoriques du calcul DFT anharmonique. La M.A.E (totale) prend en compte toutes les molécules du tableau alors que la M.A.E (limitée) ne considère que les molécules dont les données de plusieurs états vibrationnels excités sont connues. Les valeurs sont en ($\cdot 10^{-5}$ cm $^{-1}$).

6.9 Discussion sur les défauts d'inertie

Note : L'ensemble des valeurs des défauts d'inertie pour chacune des molécules déterminées dans cette section est résumé dans la table 6.9 p. 103.

6.9.1 Description du défaut d'inertie

Le défaut d'inertie est défini pour une molécule par :

$$\Delta = I_{cc} - I_{bb} - I_{aa} \quad (6.1)$$

Où I_{xx} ($x = a, b, c$) sont les moments d'inertie principaux de la molécule.

À la géométrie d'équilibre, le défaut d'inertie pour une molécule plane doit être égal à zéro. Pour l'ensemble des PAHs plans que nous avons étudié, nous avons déterminé les défauts d'inertie à la géométrie d'équilibre (noté $\Delta_{\text{Eq,calc.}}$) en utilisant les constantes rotationnelles issues des calculs DFT anharmoniques. Comme attendu pour des molécules planes, les valeurs de $\Delta_{\text{Eq,calc.}}$ sont proches de zéro. Dans le GS, les valeurs des défauts d'inertie calculés et expérimentaux (notés respectivement $\Delta_{\text{GS,calc.}}$ et $\Delta_{\text{GS,exp.}}$) sont en bon accord et ont des valeurs légèrement négatives. Cette valeur négative a déjà été observée expérimentalement pour certains PAHs [38, 43] ce qui montre à nouveau la fiabilité des calculs anharmoniques. Oka [87] a démontré que des valeurs négatives pour des molécules planes pouvaient être observées dans le cas de molécules possédant des modes de vibrations hors plan basse fréquence comme c'est le cas pour l'ensemble des membres de la famille des PAHs. Les PAHs bicycliques possèdent notamment plusieurs modes hors plan basse fréquence autour de 170, 180 et 380 cm^{-1} .

6.9.2 Estimation du défaut d'inertie de point zéro

Introduction

La contribution des modes hors plan basse fréquence peut être estimée en calculant le défaut d'inertie de point zéro (noté Δ_0). Oka [87] a réduit l'expression complète de Δ_0 (référéncée comme l'équation (10) dans son article) à une simple formule empirique (référéncée comme l'équation (12) dans son article) :

$$\Delta_0 = \Delta_{0l} + \alpha \sqrt{I_{cc}} \quad (6.2)$$

et

$$\Delta_{0l} = -\frac{h}{4\pi^2c} \cdot \frac{1}{\nu_1} = -\frac{33.715}{\nu_1} \text{u.}\text{\AA}^2 \quad (6.3)$$

Δ_0 est le défaut d'inertie de point zéro, ν_1 la fréquence du mode vibrationnel excité hors plan le plus bas en fréquence, I_{cc} le moment d'inertie selon l'axe c , et α un paramètre constant.

Cette formule est basée sur l'approximation de proportionnalité entre Δ_0 et $\sqrt{I_{cc}}$ déterminée expérimentalement et observée de manière empirique pour un groupe de molécules mécaniquement similaires. C'est à dire avec un schéma structural proche impliquant le même type de mouvement de vibration. En traçant les valeurs de $\Delta_0 - \Delta_{0l}$ en fonction de $\sqrt{I_{cc}}$, on peut déterminer le coefficient de régression linéaire α . Oka [87] a obtenu une valeur de α pour des molécules aliphatiques ($\alpha = 0.0186$) et pour des molécules aromatiques monocycliques ($\alpha = 0.00803$). Pour les molécules aromatiques polycycliques aucun paramètre n'avait été déterminé jusqu'à aujourd'hui par manque de données expérimentales.

Détermination du paramètre α spécifique aux PAHs plans

Nous avons tracé une régression linéaire en suivant l'équation 6.3 pour déterminer une nouvelle valeur du paramètre α spécifique pour les espèces de PAHs planes (figure 6.24). Seules les données concernant des PAHs dont les paramètres rotationnels du GS ont été déterminés par spectroscopie MW ont été utilisées pour une plus grande fiabilité. Nous avons utilisé les données expérimentales des espèces suivantes : azulène [39], acénaphthylène [38], quinoléine et isoquinoléine [42], phénantridine, 1,10-phénantroline, quinoxaline, quiazoline and phtalazine [43, 46] et aussi du [1,6]-naphthyridine (analysé au cours de cette thèse). À partir de la droite de la figure 6.24, nous avons trouvé une valeur pour α de 0.00311 ce qui est significativement plus petit que la valeur de 0.00803 obtenue précédemment par Oka [87] pour des molécules monocycliques (Courbe en rouge sur la figure 6.24). D'autres PAHs comme le naphthalène [51], le pyrène [53] et le [1,5]-naphthyridine (analysés au cours de cette thèse) dont les données du GS ont été obtenues par spectroscopie IR à haute résolution et non par spectroscopie MW pour des raisons de symétrie, montrent également un bon accord avec le graphique tracé avec la nouvelle valeur de α .

À partir de la valeur du paramètre α spécifique aux PAHs plans, nous avons pu estimer expérimentalement une valeur de défaut d'inertie de point zéro (noté $\Delta_{0,\text{est}}$) qui est très proche de la valeur expérimentale du défaut d'inertie de l'état fondamental ($\Delta_{\text{GS},\text{exp}}$) déduit des constantes rotationnelles expérimentales du GS de chacune des molécules. Ces valeurs confirment la contribution importante du mode de vibration hors plan le plus bas

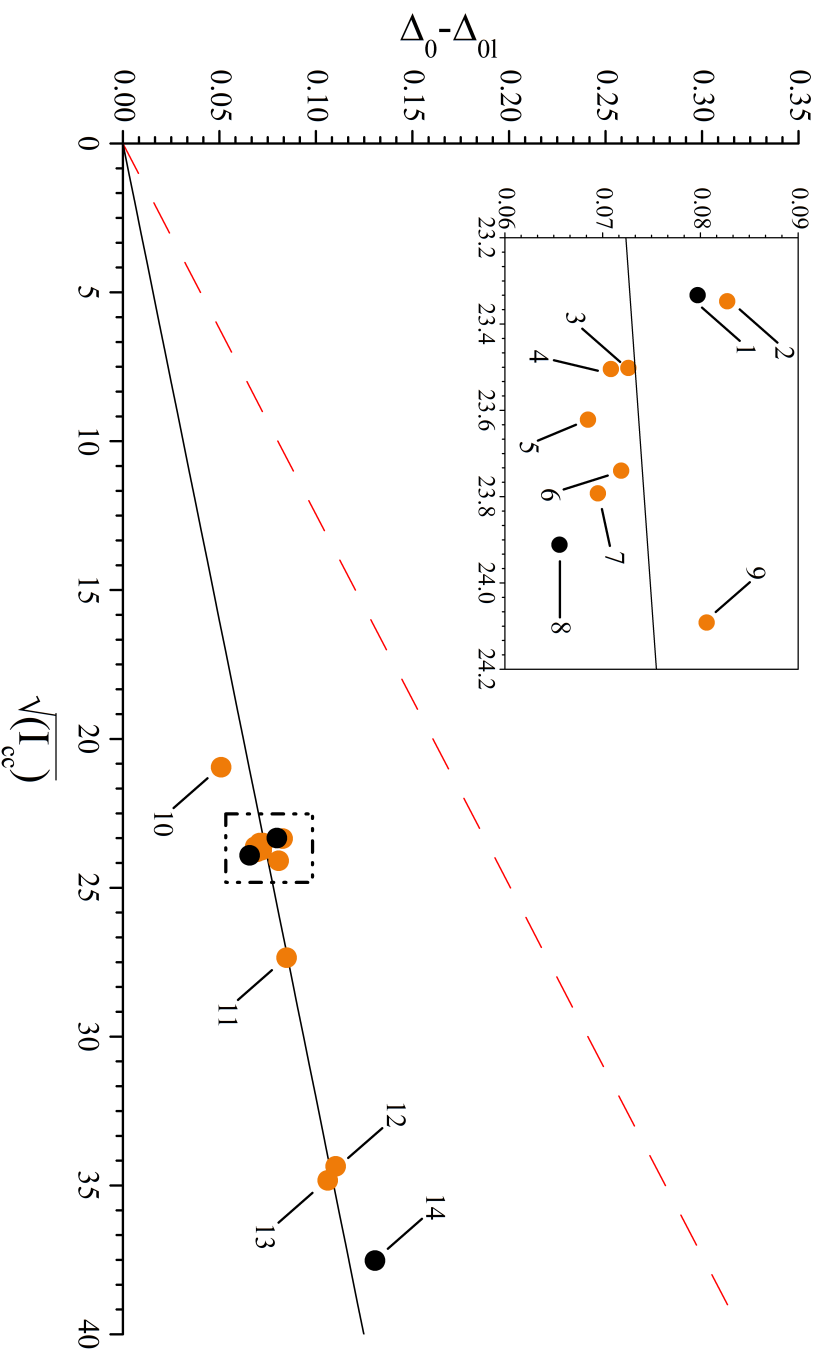


FIGURE 6.24 – Détermination du nouveau paramètre $\Delta_0 - \Delta_{0I}$ en traçant $\Delta_0 - \Delta_{0I}$ en fonction de $\sqrt{I_{cc}}$. La courbe en pointillée rouge correspond à une prédiction avec α fixé à la valeur trouvée par Oka [87] pour les molécules aromatiques monocycliques (voir texte). La courbe en noir correspond à la régression linéaire qui ne prend en compte que les ronds oranges. Les ronds oranges correspondent aux valeurs pour les PAHs dont les constantes rotationnelles du GS ont été déterminé par spectroscopie MW. Les ronds noirs correspondent aux PAHs dont les constantes rotationnelles du GS ont été obtenues par spectroscopie IR à haute résolution. Tous les points ont été calculés à partir des équations 6.2 et 6.3 avec les valeurs de ν_1 obtenues expérimentalement ou extraites du calcul DFT anharmonique. La correspondance entre nombre/molécules est la suivante : 1 = [1,5]-naphthylidène, 2 = quinoxaline, 3 = quinazoline, 4 = [1,6]-naphthylidène, 5 = quinoline, 6 = phthalazine, 7 = isoquinoline, 8 = naphthalène, 9 = azulène, 10 = indole, 11 = acénaphthylène, 12 = 1,10-phénanthroline, 13 = phénanthridine, 14 = pyrène.

en énergie sur les valeurs négatives observées pour $\Delta_{\text{GS,exp}}$. En d'autres termes, la valeur du défaut d'inertie à l'équilibre (noté $\Delta_{\text{Eq,est}}$) obtenue en soustrayant la contribution de $\Delta_{0,\text{est}}$ aux valeurs de $\Delta_{\text{GS,exp}}$ est proche de zéro comme attendue dans le cas de molécules planes.

Molécules	$\Delta_{\text{Eq,calc}}$	$\Delta_{\text{GS,calc}}$	$\Delta_{\text{GS,exp}}$	$\Delta_{0,\text{est}}$	$\Delta_{\text{Eq,est}}$
Naphtalène*	0.005	-0.149	-0.137	-0.128	-0.009
Azulène	-0.002	-0.152	-0.155	-0.161	0.005
Quinoléine	0.004	-0.125	-0.132	-0.127	-0.005
Isoquinoléine	-0.006	-0.125	-0.134	-0.129	-0.005
Quinazoline	0.002	-0.122	-0.141	-0.140	-0.001
Quinoxaline	0.000	-0.128	-0.136	-0.146	0.010
[1, 6]-Naphthyridine	-0.007	-0.135	-0.131	-0.129	-0.002
[1, 5]-Naphthyridine*	0.005	-0.124	-0.127	-0.130	0.003
Indole	-0.005	-0.096	-0.112	-0.097	-0.015
Phtalazine	-0.005	-0.141	-0.141	-0.139	-0.002
Acénaphtylène	-0.006	-0.196	-0.183	-0.183	-0.001
Phénanthridine	-0.027	-0.580	-0.439	-0.436	-0.003
1,10-Phénanthroline	0.050	-0.543	-0.383	-0.386	0.003
Pyrène*	-0.023	-0.477	-0.399	-0.412	0.013

TABLE 6.9 – Défauts d'inertie pour chaque PAHs plans à l'équilibre, dans le GS et de point zéro calculés et expérimentaux. Les données du GS des molécules avec un astérisque (*) ont été obtenues par spectroscopie IR à haute résolution et non par spectroscopie MW pour des raisons de symétrie.

Les défauts d'inertie dans les états vibrationnels excités

Nous avons déterminé les valeurs théoriques et calculées des défauts d'inertie dans les états vibrationnels excités de plusieurs PAHs (table 6.10). Dans cette table, on constate que les défauts d'inertie théoriques issus des calculs DFT anharmoniques sont très proches des valeurs expérimentales déduites des constantes expérimentales. Les valeurs des défauts d'inertie pour les états excités sont aussi plus négatives que celles pour le GS obtenues précédemment. Plusieurs travaux corrént la valeur du défaut d'inertie avec l'amplitude des mouvement hors plans du mode de vibration considérés (voir par exemple Asselin *et al.* [88]). On peut également observer que la valeur du défaut d'inertie pour un même type de vibration (« Papillon », *Drumhead*, liaisons C-H hors plan, etc) semble être relativement

similaire pour différentes molécules. Sachant que les défauts d'inertie sont très sensibles aux valeurs des constantes rotationnelles, il est évident qu'ils représentent un paramètre pertinent pour vérifier la validité des constantes expérimentales déterminées.

Mode de vibration « Papillon »							
Naphtalène		Quinoline		Quinoxaline		Azulène	
ν_{48} (166,658 cm ⁻¹)		ν_{45} (168,366 cm ⁻¹)		ν_{28} (177,012 cm ⁻¹)		ν_{32} (147,453 cm ⁻¹)	
Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
-0,751	-0,792	-0,706	-0,744	-0,662	-0,693	-0,774	-0,733

Mode de vibration « Drumhead »							
[1,6]-naphthyridine		Quinoline		Isoquinoline		Quinazoline	
ν_{38} (483,353 cm ⁻¹)		ν_{41} (476,300 cm ⁻¹)		ν_{41} (479,485 cm ⁻¹)		ν_{38} (484,000 cm ⁻¹)	
Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
-0,406	-0,408	-0,373	-0,379	-0,415	-0,394	-0,410	-0,447

Mode de vibration des C-H hors plan			
Naphtalène		[1,5]-naphthyridine	
ν_{46} (782,331 cm ⁻¹)		ν_{18} (817,836 cm ⁻¹)	
Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
-0,447	-0,545	-0,436	-0,464

TABLE 6.10 – Défauts d'inertie théoriques et expérimentaux dans les états vibrationnels excités.

Chapitre 7

Conclusions

Au cours de cette thèse, nous avons enregistré les spectres vibrationnels résolus rotationnellement dans l'IRL de PAHs bicycliques : [1,6]-naphthyridine, [1,5]-naphthyridine, quinoxaline, quinazoline, indole et quinoléine. L'analyse de ces spectres à température ambiante, nous a permis de déterminer les constantes rotationnelles de seize bandes de type *c* relativement intenses dans la gamme 50 – 1000 cm^{-1} .

En plus de cette étude rovibrationnelle à température ambiante, nous avons enregistré les spectres de deux molécules avec trois cycles aromatiques (fluorène et phénanthrène) dans des conditions de jet moléculaire avec le dispositif Jet-AILES. Le centre des bandes observées a pu être déterminé avec précision mais la sensibilité de l'expérience n'était pas suffisante pour permettre une analyse rotationnelle à partir des branches P et R. Néanmoins, le développement d'un système multipassage a été envisagé pour pouvoir sonder plusieurs fois la zone du jet et ainsi augmenter la sensibilité du dispositif.

En combinant les données à haute résolution de la littérature et les nouvelles données que nous avons obtenu, nous avons pu réaliser une étude sur le défaut d'inertie des espèces planes de cette famille moléculaire dans leur GS et dans leur état vibrationnel excité. Nous avons notamment déterminé une valeur du paramètre α spécifique aux PAHs plans. Ce paramètre permet d'estimer la contribution des modes vibrationnelles hors plan basse fréquence sur le défaut d'inertie dans le GS.

Le calcul DFT anharmonique au niveau B97-1/cc-pVTZ//ANO-DZP utilisé tout au long de cette partie a également montré une grande fiabilité et une grande précision sur l'estimation des constantes rotationnelles de ces molécules. Les résultats de ces calculs théoriques ont été une aide importante pour débiter les analyses rotationnelles de l'ensemble des bandes vibrationnelles étudiées. De plus, tous nos résultats expérimentaux obtenus à haute résolution devraient également permettre d'améliorer les modèles actuels

qui essaient de reproduire les émissions des UIBs. Ces modèles sont pour le moment généralement basés sur des données purement théoriques ou sur des données expérimentales à basse résolution.

Chapitre 8

Annexes

Table 8 - *Liste des fréquences des transitions de rotation pure du [1,6]-naphthyridine enregistrées avec le spectromètre FTMW du laboratoire du PhLAM à Lille* - page 108

Table 8.2 - *Attribution des modes de vibration du [1,6]-naphthyridine* - page 118

Table 8.3 - *Attribution des modes de vibration du [1,5]-naphthyridine* - page 119

Table 8.4 - *Attribution des modes de vibration de la quinoxaline* - page 120

Table 8.5 - *Attribution des modes de vibration de la quinazoline* - page 121

TABLE 8.1 – Liste des fréquences des transitions de rotation pure du [1,6]-naphthyridine enregistrées avec le spectromètre FTMW du PhLAM à Lille

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.
$^aR : K''_a = J'' - K''_c ; \Delta K_a = 0 ; \Delta K_c = 1 ; K''_a = 0$												
3	0	3	2	3	←	2	0	2	1	3	6393.4865	
3	0	3	2	2	←	2	0	2	2	1	6394.7462	
3	0	3	2	3	←	2	0	2	2	2	6394.8345	
3	0	3	1	2	←	2	0	2	2	2	6394.8808	
3	0	3	1	4	←	2	0	2	1	3	6394.8808	
3	0	3	2	2	←	2	0	2	1	2	6394.8808	
3	0	3	0	3	←	2	0	2	1	2	6394.9069	
3	0	3	2	4	←	2	0	2	2	3	6394.9783	
3	0	3	1	2	←	2	0	2	1	1	6395.0703	
3	0	3	2	1	←	2	0	2	2	0	6395.1270	
3	0	3	2	5	←	2	0	2	2	4	6395.1590	
3	0	3	1	3	←	2	0	2	0	2	6395.2365	
3	0	3	0	3	←	2	0	2	2	3	6396.8642	
4	0	4	2	4	←	3	0	3	1	4	8343.5169	
4	0	4	2	5	←	3	0	3	2	5	8343.8255	
4	0	4	1	3	←	3	0	3	1	3	8343.8971	
4	0	4	2	4	←	3	0	3	2	4	8344.8868	
4	0	4	2	4	←	3	0	3	2	3	8344.9116	
4	0	4	2	3	←	3	0	3	0	3	8344.9584	
4	0	4	2	3	←	3	0	3	2	2	8344.9847	
4	0	4	1	5	←	3	0	3	1	4	8345.0584	
4	0	4	2	5	←	3	0	3	2	4	8345.2262	
4	0	4	0	4	←	3	0	3	0	3	8345.2981	
4	0	4	1	3	←	3	0	3	1	2	8345.2981	
4	0	4	1	3	←	3	0	3	2	3	8345.3305	
4	0	4	2	6	←	3	0	3	2	5	8345.4010	
4	0	4	2	2	←	3	0	3	2	1	8345.4010	
4	0	4	2	2	←	3	0	3	2	2	8345.4392	
4	0	4	1	4	←	3	0	3	1	3	8345.4676	
4	0	4	1	4	←	3	0	3	1	4	8345.5114	
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq. Obs.
5	0	5	2	6	←	4	0	4	2	5	10201.8933
5	0	5	0	5	←	4	0	4	0	4	10201.9986
5	0	5	2	7	←	4	0	4	2	6	10202.0536
5	0	5	2	3	←	4	0	4	2	2	10202.0536
5	0	5	1	5	←	4	0	4	1	4	10202.1030
6	0	6	2	6	←	5	0	5	2	5	12007.1054
6	0	6	2	5	←	5	0	5	2	4	12007.1997
6	0	6	1	7	←	5	0	5	1	6	12007.2400
6	0	6	2	7	←	5	0	5	2	6	12007.3787
6	0	6	1	5	←	5	0	5	1	4	12007.3970
6	0	6	0	6	←	5	0	5	0	5	12007.4712
6	0	6	2	8	←	5	0	5	2	7	12007.5088
7	0	7	2	7	←	6	0	6	2	6	13800.3572
7	0	7	2	6	←	6	0	6	2	5	13800.4276
7	0	7	1	8	←	6	0	6	1	7	13800.4606
7	0	7	2	8	←	6	0	6	2	7	13800.5659
7	0	7	1	6	←	6	0	6	1	5	13800.5659
7	0	7	0	7	←	6	0	6	0	6	13800.6368
7	0	7	2	5	←	6	0	6	2	4	13800.6368
7	0	7	2	9	←	6	0	6	2	8	13800.6620
7	0	7	1	7	←	6	0	6	1	6	13800.6721
8	0	8	2	8	←	7	0	7	2	7	15599.9540
8	0	8	1	9	←	7	0	7	1	8	15600.0332
8	0	8	2	9	←	7	0	7	2	8	15600.1088
8	0	8	2	6	←	7	0	7	2	5	15600.1527
8	0	8	0	8	←	7	0	7	0	7	15600.1597
8	0	8	1	8	←	7	0	7	1	7	15600.1829
8	0	8	2	10	←	7	0	7	2	9	15600.1829
9	0	9	2	9	←	8	0	8	2	8	17409.5386
9	0	9	1	10	←	8	0	8	1	9	17409.5990
9	0	9	1	8	←	8	0	8	1	7	17409.6507
9	0	9	2	10	←	8	0	8	2	9	17409.6562
9	0	9	2	7	←	8	0	8	2	6	17409.6805
9	0	9	0	9	←	8	0	8	0	8	17409.6914
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq. Obs.

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq. Obs.
9	0	9	1	9	←	8	0	8	1	8	17409.7130
9	0	9	2	11	←	8	0	8	2	10	17409.7130
10	0	10	1	11	←	9	0	9	1	10	19227.1303
10	0	10	1	9	←	9	0	9	1	8	19227.1632
10	0	10	2	11	←	9	0	9	2	10	19227.1706
10	0	10	2	8	←	9	0	9	2	7	19227.1875
10	0	10	0	10	←	9	0	9	0	9	19227.1980
10	0	10	1	10	←	9	0	9	1	9	19227.2095
10	0	10	2	12	←	9	0	9	2	11	19227.2173
R : $K''_a = J'' - K''_c$; $\Delta K_a = 1$; $\Delta K_c = 1$; $K''_a = 0$											
3	1	3	1	2	←	2	0	2	2	1	7637.2200
3	1	3	2	3	←	2	0	2	0	2	7637.2464
3	1	3	2	4	←	2	0	2	1	3	7637.6644
3	1	3	2	4	←	2	0	2	2	4	7637.9094
3	1	3	2	3	←	2	0	2	2	2	7638.2788
3	1	3	2	3	←	2	0	2	2	3	7638.3952
3	1	3	1	4	←	2	0	2	1	3	7638.4296
3	1	3	2	2	←	2	0	2	1	2	7638.6097
3	1	3	1	3	←	2	0	2	1	2	7639.0481
3	1	3	2	4	←	2	0	2	2	3	7639.1294
3	1	3	0	3	←	2	0	2	1	2	7639.2570
3	1	3	1	2	←	2	0	2	1	1	7639.3988
3	1	3	2	1	←	2	0	2	2	1	7639.5197
3	1	3	2	5	←	2	0	2	2	4	7639.5197
3	1	3	1	3	←	2	0	2	1	3	7639.5426
3	1	3	2	1	←	2	0	2	2	0	7639.8547
3	1	3	1	3	←	2	0	2	0	2	7639.8547
3	1	3	1	4	←	2	0	2	2	3	7639.8925
3	1	3	0	3	←	2	0	2	0	2	7640.0653
3	1	3	2	2	←	2	0	2	2	2	7640.4516
3	1	3	1	3	←	2	0	2	2	2	7640.8911
3	1	3	0	3	←	2	0	2	2	3	7641.2152
4	1	4	1	3	←	3	0	3	2	2	9202.3236
4	1	4	2	5	←	3	0	3	2	5	9202.5946
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq. Obs.

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.
4	1	4	2	5	←	3	0	3	1	4	9202.6283	
4	1	4	2	4	←	3	0	3	2	4	9203.1114	
4	1	4	2	4	←	3	0	3	2	3	9203.1386	
4	1	4	2	3	←	3	0	3	0	3	9203.4268	
4	1	4	1	5	←	3	0	3	1	4	9203.4268	
4	1	4	2	3	←	3	0	3	2	2	9203.4388	
4	1	4	2	5	←	3	0	3	2	4	9203.9951	
4	1	4	1	3	←	3	0	3	1	2	9204.1735	
4	1	4	0	4	←	3	0	3	0	3	9204.2579	
4	1	4	2	6	←	3	0	3	2	5	9204.3462	
4	1	4	2	2	←	3	0	3	2	1	9204.5431	
4	1	4	1	4	←	3	0	3	1	3	9204.5632	
4	1	4	1	5	←	3	0	3	2	4	9204.7930	
4	1	4	2	3	←	3	0	3	2	3	9205.3277	
4	1	4	0	4	←	3	0	3	2	4	9206.1449	
5	1	5	1	4	←	4	0	4	1	3	10744.8381	
5	1	5	0	5	←	4	0	4	0	4	10744.9745	
5	1	5	2	7	←	4	0	4	2	6	10745.0166	
5	1	5	2	3	←	4	0	4	2	2	10745.1109	
5	1	5	1	5	←	4	0	4	1	4	10745.1388	
6	1	6	2	7	←	5	0	5	2	6	12327.1369	
6	1	6	1	5	←	5	0	5	1	4	12327.1831	
6	1	6	0	6	←	5	0	5	0	5	12327.3081	
6	1	6	2	8	←	5	0	5	2	7	12327.3387	
6	1	6	2	4	←	5	0	5	2	3	12327.3635	
6	1	6	1	6	←	5	0	5	1	5	12327.3946	
9	1	9	2	9	←	8	0	8	2	8	17459.8218	
9	1	9	2	8	←	8	0	8	2	7	17459.8671	
9	1	9	1	10	←	8	0	8	1	9	17459.8923	
9	1	9	1	8	←	8	0	8	1	7	17459.9641	
9	1	9	2	10	←	8	0	8	2	9	17459.9641	
9	1	9	2	7	←	8	0	8	2	6	17460.0035	
9	1	9	0	9	←	8	0	8	0	8	17460.0104	
9	1	9	1	9	←	8	0	8	1	8	17460.0305	
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq. Obs.
9	1	9	2	11	←	8	0	8	2	10	17460.0305
$aR : K''_a = J'' - K''_c + 1 ; \Delta K_a = 0 ; \Delta K_c = 1 ; K''_a = 1$											
3	1	3	2	5	←	2	1	2	2	4	6004.2195
5	1	5	2	5	←	4	1	4	2	4	9885.8361
5	1	5	2	4	←	4	1	4	2	3	9885.8659
5	1	5	0	5	←	4	1	4	0	4	9886.0151
5	1	5	1	5	←	4	1	4	1	4	9886.0490
5	1	5	2	7	←	4	1	4	2	6	9886.0728
6	1	6	2	6	←	5	1	5	2	5	11784.1705
6	1	6	2	5	←	5	1	5	2	4	11784.2021
6	1	6	1	5	←	5	1	5	1	4	11784.2817
6	1	6	2	7	←	5	1	5	2	6	11784.2927
6	1	6	0	6	←	5	1	5	0	5	11784.3316
6	1	6	1	6	←	5	1	5	1	5	11784.3595
6	1	6	2	8	←	5	1	5	2	7	11784.3751
7	1	7	2	7	←	6	1	6	2	6	13659.4278
7	1	7	2	6	←	6	1	6	2	5	13659.4544
7	1	7	2	8	←	6	1	6	2	7	13659.5423
7	1	7	2	5	←	6	1	6	2	4	13659.5592
7	1	7	0	7	←	6	1	6	0	6	13659.5752
7	1	7	1	7	←	6	1	6	1	6	13659.5940
7	1	7	2	9	←	6	1	6	2	8	13659.6082
8	1	8	2	7	←	7	1	7	2	6	15517.4714
8	1	8	1	9	←	7	1	7	1	8	15517.5044
8	1	8	1	7	←	7	1	7	1	6	15517.5374
8	1	8	2	9	←	7	1	7	2	8	15517.5465
8	1	8	2	6	←	7	1	7	2	5	15517.5625
8	1	8	0	8	←	7	1	7	0	7	15517.5731
8	1	8	1	8	←	7	1	7	1	7	15517.5909
8	1	8	2	10	←	7	1	7	2	9	15517.6028
9	1	9	2	9	←	8	1	8	2	8	17363.7013
9	1	9	2	8	←	8	1	8	2	7	17363.7261
9	1	9	1	10	←	8	1	8	1	9	17363.7554
9	1	9	1	8	←	8	1	8	1	7	17363.7810
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq. Obs.

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq. Obs.
9	1	9	2	10	←	8	1	8	2	9	17363.7901
9	1	9	2	7	←	8	1	8	2	6	17363.8011
9	1	9	0	9	←	8	1	8	0	8	17363.8158
9	1	9	1	9	←	8	1	8	1	8	17363.8291
9	1	9	2	11	←	8	1	8	2	10	17363.8396
10	1	10	2	10	←	9	1	9	2	9	19202.5392
10	1	10	2	9	←	9	1	9	2	8	19202.5626
10	1	10	1	11	←	9	1	9	1	10	19202.5864
10	1	10	1	9	←	9	1	9	1	8	19202.6079
10	1	10	2	11	←	9	1	9	2	10	19202.6170
10	1	10	2	8	←	9	1	9	2	7	19202.6271
10	1	10	0	10	←	9	1	9	0	9	19202.6390
10	1	10	1	10	←	9	1	9	1	9	19202.6491
10	1	10	2	12	←	9	1	9	2	11	19202.6592
${}^a\mathbf{R} : K''_a = J'' - K''_c ; \Delta K_a = 0 ; \Delta K_c = 1 ; K''_a = 2$											
7	2	5	1	8	←	6	2	4	1	7	16500.5865
7	2	5	2	6	←	6	2	4	2	5	16500.6135
7	2	5	2	9	←	6	2	4	2	8	16500.6542
7	2	5	0	7	←	6	2	4	0	6	16500.6542
7	2	5	2	5	←	6	2	4	2	4	16500.6826
7	2	5	2	7	←	6	2	4	2	6	16500.6826
7	2	5	1	7	←	6	2	4	1	6	16500.6826
7	2	5	1	6	←	6	2	4	1	5	16500.7549
7	2	5	2	8	←	6	2	4	2	7	16500.7549
8	2	7	2	8	←	7	2	6	2	7	16996.9710
8	2	7	0	8	←	7	2	6	1	7	16997.1898
8	2	7	2	10	←	7	2	6	2	9	16997.1999
8	2	7	1	8	←	7	2	6	0	7	16997.2145
${}^a\mathbf{R} : K''_a = J'' - K''_c ; \Delta K_a = 0 ; \Delta K_c = 1 ; K''_a = 3$											
8	3	6	2	9	←	7	3	5	2	8	17726.0924
8	3	6	1	7	←	7	3	5	1	6	17726.0924
8	3	6	1	8	←	7	3	5	1	7	17726.2279
8	3	6	2	10	←	7	3	5	2	9	17726.2393
8	3	6	1	9	←	7	3	5	1	8	17726.2741
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq. Obs.

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.
8	3	6	2	7	←	7	3	5	2	6	17726.2860	
$^aR : K''_a = J'' - K''_c + 1 ; \Delta K_a = 0 ; \Delta K_c = 1 ; K''_a = 4$												
8	4	5	2	10	←	7	4	4	2	9	17820.7562	
8	4	5	0	8	←	7	4	4	0	7	17820.7772	
8	4	5	2	9	←	7	4	4	2	8	17820.9136	
8	4	5	1	7	←	7	4	4	1	6	17820.9466	
$^aR : K''_a = J'' - K''_c ; \Delta K_a = 0 ; \Delta K_c = 1 ; K''_a = 5$												
8	5	3	2	8	←	7	5	2	2	7	17756.1868	
8	5	3	0	8	←	7	5	2	1	7	17756.3044	
8	5	3	2	10	←	7	5	2	2	9	17756.3305	
8	5	3	1	8	←	7	5	2	0	7	17756.3841	
8	5	3	2	9	←	7	5	2	1	8	17756.5548	
8	5	3	1	7	←	7	5	2	2	6	17756.6125	
$^aR : K''_a = J'' - K''_c ; \Delta K_a = 0 ; \Delta K_c = 1 ; K''_a = 6$												
8	6	2	2	10	←	7	6	1	2	9	17702.6748	
8	6	3	1	8	←	7	6	2	1	7	17702.7279	
8	6	2	2	6	←	7	6	1	2	5	17702.7279	
8	6	2	1	8	←	7	6	1	1	7	17702.7741	
8	6	3	1	9	←	7	6	2	1	8	17702.9092	
8	6	2	2	7	←	7	6	1	2	6	17703.0433	
$^bQ : K''_a = J'' - K''_c ; \Delta K_a = 0 ; \Delta K_c = -1 ; K''_a = 0$												
7	1	6	1	7	←	7	0	7	0	7	9615.2205	
8	1	7	2	6	←	8	0	8	2	6	11720.1608	
8	1	7	0	8	←	8	0	8	1	8	11720.3050	
8	1	7	1	8	←	8	0	8	0	8	11720.4295	
8	1	7	2	10	←	8	0	8	2	10	11720.5202	
$^bQ : K''_a = J'' - K''_c + 1 ; \Delta K_a = 1 ; \Delta K_c = -1 ; K''_a = 1$												
4	2	3	1	4	←	4	1	4	0	4	8274.0382	
4	2	3	0	4	←	4	1	4	1	4	8274.0474	
4	2	3	1	5	←	4	1	4	1	5	8275.3984	
4	2	3	2	5	←	4	1	4	2	5	8275.5389	
5	2	4	0	5	←	5	1	5	1	5	9242.0686	
5	2	4	1	5	←	5	1	5	0	5	9242.1354	
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.
5	2	4	2	7	←	5	1	5	2	7	9242.3016	
6	2	5	1	6	←	6	1	6	0	6	10400.9227	
6	2	5	2	8	←	6	1	6	2	8	10401.0536	
^bQ : $K''_a = J'' - K''_c$; $\Delta K_a = 1$; $\Delta K_c = -1$; $K''_a = 2$												
15	3	12	2	13	←	15	2	13	2	13	16611.2534	
15	3	12	1	15	←	15	2	13	0	15	16611.2840	
15	3	12	0	15	←	15	2	13	1	15	16611.3358	
^bQ : $K''_a = J'' - K''_c$; $\Delta K_a = 1$; $\Delta K_c = -1$; $K''_a = 4$												
15	5	10	0	15	←	15	4	11	0	15	13951.8506	
15	5	10	2	14	←	15	4	11	2	14	13951.8689	
15	5	10	1	15	←	15	4	11	1	15	13951.9018	
15	5	10	2	13	←	15	4	11	2	13	13951.9018	
^bR : $K''_a = J'' - K''_c + 1$; $\Delta K_a = 1$; $\Delta K_c = -1$; $K''_a = 2$												
4	3	1	1	3	←	3	2	2	2	2	19556.3340	
4	3	1	2	5	←	3	2	2	1	4	19556.3445	
4	3	1	2	4	←	3	2	2	2	3	19556.3715	
3	3	0	1	4	←	2	2	1	1	3	17261.5094	
3	3	0	2	5	←	2	2	1	2	4	17261.5882	
3	3	0	0	3	←	2	2	1	0	2	17261.5987	
3	3	0	1	3	←	2	2	1	1	2	17261.7365	
3	3	0	2	3	←	2	2	1	2	2	17261.7681	
^bR : $K''_a = J'' - K''_c + 1$; $\Delta K_a = -1$; $\Delta K_c = 1$; $K''_a = 1$												
6	0	6	2	4	←	5	1	5	2	3	11464.4254	
6	0	6	1	6	←	5	1	5	1	5	11464.4931	
6	0	6	0	6	←	5	1	5	0	5	11464.4931	
6	0	6	2	7	←	5	1	5	2	6	11464.5311	
6	0	6	2	8	←	5	1	5	2	7	11464.5449	
6	0	6	2	5	←	5	1	5	2	4	11464.5641	
6	0	6	2	6	←	5	1	5	2	5	11464.6122	
6	0	6	1	7	←	5	1	5	1	6	11464.6318	
10	0	10	2	10	←	9	1	9	2	9	19176.7983	
10	0	10	1	9	←	9	1	9	1	8	19176.8527	
10	0	10	2	11	←	9	1	9	2	10	19176.8624	
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.
10	0	10	2	8	←	9	1	9	2	7	19176.8624	
10	0	10	0	10	←	9	1	9	0	9	19176.8784	
10	0	10	1	10	←	9	1	9	1	9	19176.8880	
10	0	10	2	12	←	9	1	9	2	11	19176.8985	
${}^b\mathbf{R}$: $K''_a = J'' - K''_c + 1$; $\Delta K_a = -1$; $\Delta K_c = 1$; $K''_a = 4$												
11	3	8	1	11	←	10	4	7	1	10	14485.3872	
11	3	8	2	10	←	10	4	7	2	9	14485.4229	
11	3	8	2	13	←	10	4	7	2	12	14485.4692	
11	3	8	0	11	←	10	4	7	0	10	14485.4866	
11	3	8	1	12	←	10	4	7	1	11	14485.5195	
${}^b\mathbf{R}$: $K''_a = J'' - K''_c + 1$; $\Delta K_a = -1$; $\Delta K_c = 1$; $K''_a = 5$												
13	4	9	2	15	←	12	5	8	2	14	13777.7427	
13	4	9	0	13	←	12	5	8	0	12	13777.7560	
14	4	10	2	15	←	13	5	9	2	14	17604.4621	
${}^b\mathbf{R}$: $K''_a = J'' - K''_c$; $\Delta K_a = 1$; $\Delta K_c = 1$; $K''_a = 2$												
3	3	1	2	2	←	2	2	0	1	2	17211.9621	
3	3	1	1	4	←	2	2	0	1	3	17211.9763	
3	3	1	2	5	←	2	2	0	2	4	17212.2734	
3	3	1	2	3	←	2	2	0	2	2	17212.3082	
3	3	1	0	3	←	2	2	0	0	2	17212.3082	
4	3	2	2	4	←	3	2	1	2	3	19306.4583	
4	3	2	1	4	←	3	2	1	1	3	19306.6185	
4	3	2	2	6	←	3	2	1	2	5	19306.6936	
4	3	2	2	2	←	3	2	1	2	1	19306.8286	
${}^b\mathbf{Q}$: $K''_a = J'' - K''_c$; $\Delta K_a = 1$; $\Delta K_c = -1$; $K''_a = 3$												
17	4	13	2	15	←	17	3	14	2	15	15089.8243	
${}^b\mathbf{Q}$: $K''_a = J'' - K''_c$; $\Delta K_a = 1$; $\Delta K_c = -1$; $K''_a = 4$												
17	5	12	2	15	←	17	4	13	2	15	13055.5427	
${}^b\mathbf{R}$: $K''_a = J'' - K''_c + 1$; $\Delta K_a = -1$; $\Delta K_c = 1$; $K''_a = 6$												
16	5	11	2	15	←	15	6	10	2	14	16523.8696	
${}^a\mathbf{R}$: $K''_a = J'' - K''_c$; $\Delta K_a = 0$; $\Delta K_c = 1$; $K''_a = 6$												
7	6	1	0	7	←	6	6	0	0	6	15466.7001	
7	6	2	2	9	←	6	6	1	2	8	15466.7491	
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.

J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.
7	6	1	2	9	←	6	6	0	2	8	15466.7491	
^aQ : $K''_a = J'' - K''_c$; $\Delta K_a = 2$; $\Delta K_c = -1$; $K''_a = 1$												
12	3	10	2	14	←	12	1	11	2	14	17688.1518	
13	3	11	2	15	←	13	1	12	2	15	19183.2336	
J'	K'_a	K'_c	F'_1	F'		J''	K''_a	K''_c	F''_1	F''	Freq.	Obs.

TABLE 8.2 – Attribution des modes de vibration du [1,6]-naphthyridine

Symétrie	Obs. (cm ⁻¹)	Harm. (cm ⁻¹)	Anharm. (cm ⁻¹)	δ (%)	Int. (km.mol ⁻¹)	Attribution
A''	167.0	160.1	157.4	5.7	2.9	ν_{42}
A''	177.8	173.7	171.0	3.8	1.1	ν_{41}
A'	372.2	371.9	369.4	0.8	1.9	ν_{29}
A''	379.4	381.8	374.8	1.2	2.5	ν_{40}
A''	456.1	460.3	453.3	0.6	0.3	ν_{39}
A''	483.3	486.2	478.5	1.0	14.5	ν_{38}
A'	510.2	517.0	510.7	0.1	0.7	ν_{28}
A'	534.1	541.3	534.2	0.0	1.0	ν_{27}
A'	630.6	640.8	633.1	-0.4	4.6	ν_{26}
A''	644.1	658.9	646.6	0.4	1.1	ν_{37}
A''	768.6	762.9	752.3	2.1	15.4	ν_{36}
A'	779.6	790.9	784.7	-0.7	5.1	ν_{25}
A''	807.9	821.4	807.8	0.0	3.1	ν_{35}
A'	821.5	832.1	819.6	0.2	5.2	ν_{24}
A''	841.7	849.2	834.7	0.8	48.2	ν_{34}
A''	925.0	930.3	914.8	1.1	1.1	ν_{33}
A'	944.6	955.0	940.3	0.5	19.6	ν_{23}
A''	964.0	945.0			0.0	ν_{32}
A''	982.1	962.9			0.0	ν_{31}
A''	982.4	990.7	974.3	0.8	1.4	ν_{30}
A'	1029.4	1046.4	1030.6	0.1	5.4	ν_{22}
A'	1050.3	1034.1			3.2	ν_{21}
A'	1117.1	1140.2	1124.5	-0.7	5.5	ν_{20}
A'	1161.4	1186.7	1164.9	-0.3	1.0	ν_{19}
A'	1210.6	1238.3	1217.0	-0.5	6.9	ν_{18}
A'	1239.1	1260.1	1235.2	0.3	1.8	ν_{17}
A'	1275.4	1292.9	1268.6	0.5	3.1	ν_{16}
A'	1308.3	1340.2	1313.6	-0.4	9.8	ν_{15}
A'	1372.9	1393.1	1361.3	0.8	6.4	ν_{14}
A'	1400.2	1366.2			6.9	ν_{13}
A'	1426.7	1448.6	1420.1	0.5	5.6	ν_{12}
A'	1459.4	1485.5	1455.8	0.2	6.6	ν_{11}
A'	1491.6	1521.1	1486.5	0.3	18.4	ν_{10}
A'	1554.4	1603.0	1557.7	-0.2	31.8	ν_9
A'	1590.1	1627.1	1582.7	0.5	12.0	ν_8
A'	1621.0	1653.6	1613.4	0.5	76.9	ν_7
A'	3169.3	3046.1			19.7	ν_6
A'	3187.3	3055.8			19.4	ν_5
A'	3207.8	3088.0			6.3	ν_4
A'	3211.6	3093.4			13.4	ν_3
A'	3235.0	3102.1			12.3	ν_2
A'	3242.9	3108.1			7.4	ν_1
M.A.E				0.82		

TABLE 8.3 – Attribution des modes de vibration du [1,5]-naphthyridine

Symétrie	Obs. (cm ⁻¹)	Harm. (cm ⁻¹)	Anharm. (cm ⁻¹)	δ (%)	Int. (km.mol ⁻¹)	Attribution
A _u	166.2	157.4	153.9	7.4	7.5	ν_{22}
A _u	181.4	176.0	173.2	4.5	1.5	ν_{21}
B _u	395.4	396.3	392.2	0.8	8.7	ν_{42}
B _g		401.8	395.3		0.0	ν_{28}
B _g		473.9	463.6		0.0	ν_{27}
A _u	479.5	481.5	475.3	0.9	1.6	ν_{20}
A _g		533.8	527.1		0.0	ν_{15}
A _g		536.3	529.1		0.0	ν_{14}
B _u	601.6	609.9	602.8	-0.2	14.1	ν_{41}
A _u	643.5	660.1	648.4	-0.8	6.6	ν_{19}
B _g		744.1	730.1		0.0	ν_{26}
A _g		770.6	757.4		0.0	ν_{13}
A _u	817.6	817.7	800.9	2.0	78.2	ν_{18}
B _g		847.3	832.7		0.0	ν_{25}
B _u		848.6	836.4		2.8	ν_{40}
A _u		949.5	927.6		0.0	ν_{17}
A _g		951.2	936.0		0.0	ν_{12}
B _g		964.2	941.6		0.0	ν_{24}
B _g		989.2	969.8		0.0	ν_{23}
A _u	986.4	997.0	977.8	0.9	1.7	ν_{16}
B _u	1016.8	1042.0	1023.6	-0.7	2.7	ν_{39}
A _g		1054.5	1035.4		0.0	ν_{11}
B _u	1101.2	1119.6	1103.2	-0.2	16.9	ν_{38}
A _g		1144.8	1132.0		0.0	ν_{10}
B _u	1190.4	1230.6	1208.9	-1.6	10.5	ν_{37}
B _u	1211.9	1244.9	1227.2	-1.3	1.9	ν_{36}
A _g		1277.0	1250.6		0.0	ν_9
B _u	1305.8	1338.7	1307.9	-0.2	13.3	ν_{35}
A _g		1394.3	1359.5		0.0	ν_8
B _u	1396.7	1413.4	1385.5	0.8	3.8	ν_{34}
A _g		1424.5	1393.6		0.0	ν_7
A _g		1503.6	1474.3		0.0	ν_6
B _u	1494.7	1526.9	1490.4	0.3	64.5	ν_{33}
A _g		1599.7	1561.2		0.0	ν_5
B _u		1637.1	1599.8		17.5	ν_{32}
A _g		1645.4	1608.3		0.0	ν_4
B _u	3032.4	3189.1	3052.6	0.7	38.2	ν_{31}
A _g		3189.7	3048.9		0.0	ν_3
B _u		3223.0	3103.0		14.2	ν_{30}
A _g		3223.2	3103.7		0.0	ν_2
B _u		3240.3	3108.8		17.5	ν_{29}
A _g		3240.6	3103.3		0.0	ν_1
			M.A.E	1.4		

TABLE 8.4 – Attribution des modes de vibration de la quinoxaline

Symétrie	Obs. (cm ⁻¹)	Harm. (cm ⁻¹)	Anharm. (cm ⁻¹)	δ (%)	Int. (km.mol ⁻¹)	Attribution
A ₂		162.5	154.4		0.0	ν_{22}
B ₁	176.9	175.4	171.9	2.8	5.7	ν_{28}
B ₂	391.7	394.1	388.3	0.9	4.5	ν_{42}
B ₁	400.0	409.4	402.5	-0.6	10.3	ν_{27}
A ₂		472.4	460.3		0.0	ν_{21}
B ₁	485.3	491.9	483.8	0.3	0.1	ν_{26}
A ₁		534.5	528.0		0.0	ν_{15}
B ₂		539.8	532.2		0.2	ν_{41}
A ₁	601.5	610.6	602.7	-0.2	2.9	ν_{14}
A ₂		655.1	639.4		0.0	ν_{20}
B ₁	756.2	756.7	737.3	2.5	53.1	ν_{25}
A ₁		770.7	758.7		4.2	ν_{13}
A ₂		811.4	796.3		0.0	ν_{19}
B ₂	836.4	847.6	834.9	0.2	0.9	ν_{40}
B ₁	867.2	871.4	846.2	2.4	29.9	ν_{24}
A ₂		894.0	873.9		0.0	ν_{18}
B ₂	953.7	963.1	949.2	0.5	19.0	ν_{39}
B ₁	961.4	974.8	952.9	0.9	3.3	ν_{23}
A ₂		978.9	953.6		0.0	ν_{17}
A ₂		998.2	972.8		0.0	ν_{16}
A ₁		1029.9	1012.3		1.6	ν_{12}
A ₁	1022.3	1046.9	1026.9	-0.5	19.8	ν_{11}
B ₂	1100.3	1141.5	1122.6	-2.0	10.2	ν_{38}
A ₁	1130.3	1153.6	1136.3	-0.5	1.9	ν_{10}
A ₁	1201.1	1234.7	1203.3	-0.2	1.3	ν_9
B ₂	1209.9	1232.7	1207.7	0.2	2.7	ν_{37}
B ₂		1284.2	1258.2		0.1	ν_{36}
A ₁		1322.0	1296.3		0.0	ν_8
A ₁	1368.8	1390.7	1361.7	0.5	15.4	ν_7
B ₂	1386.7	1406.6	1381.2	0.4	2.3	ν_{35}
A ₁	1418.2	1447.4	1415.6	0.2	0.7	ν_6
B ₂		1497.8	1465.1		2.2	ν_{34}
A ₁	1499.1	1531.7	1494.4	0.3	29.1	ν_5
B ₂		1601.5	1553.8		0.0	ν_{33}
A ₁	1575.3	1605.0	1566.3	0.6	2.6	ν_4
B ₂	1623.5	1656.3	1618.5	0.3	1.1	ν_{32}
B ₂		3168.1	3016.2		4.5	ν_{31}
A ₁		3186.0	3040.5		42.1	ν_3
B ₂	3040-3100	3201.5	3060.4		1.8	ν_{30}
A ₁		3213.6	3089.8		4.7	ν_2
A ₁		3230.3	3099.2		10.2	ν_1
B ₂		3225.5	3100.5		8.6	ν_{29}
				M.A.E	0.81	

TABLE 8.5 – Attribution des modes de vibration de la quinazoline

Symétrie	Obs. (cm ⁻¹)	Harm. (cm ⁻¹)	Anharm. (cm ⁻¹)	δ (%)	Int. (km.mol ⁻¹)	Attribution
A''	166.3	161.1	158.1	5.0	0.1	ν_{42}
A''	174.7	168.1	164.8	5.6	0.3	ν_{41}
A'	372.0	372.3	369.8	0.6	1.4	ν_{29}
A''	382.3	385.9	378.7	0.9	0.6	ν_{40}
A''	449.6	452.6	444.6	1.1	0.0	ν_{39}
A''	484.3	487.5	480.3	0.8	12.1	ν_{38}
A'	513.3	520.5	514.2	-0.2	1.2	ν_{28}
A'	531.1	537.8	531.5	-0.1	0.2	ν_{27}
A'	634.3	643.0	636.2	-0.3	11.7	ν_{26}
A''		655.7	642.4		4.5	ν_{37}
A''	748.7	743.5	731.0	2.4	48.9	ν_{36}
A'		788.4	776.9		3.4	ν_{25}
A''	793.6	805.5	792.2	0.2	11.5	ν_{35}
A'	822.7	834.1	820.9	0.2	3.4	ν_{24}
A''	868.6	879.6	862.8	0.7	8.7	ν_{34}
A''	924.2	929.3	911.4	1.4	4.6	ν_{33}
A'	943.8	953.9	939.2	0.5	8.7	ν_{23}
A''	961.2	967.7	952.8	0.9	4.2	ν_{32}
A''	985.7	991.8	972.3	1.4	0.4	ν_{31}
A''		996.6	976.3		0.2	ν_{30}
A'	1011.9	1033.3	1014.9	-0.3	3.2	ν_{22}
A'	1069.2	1103.4	1080.8	-1.1	7.4	ν_{21}
A'	1137.8	1152.1	1133.9	0.3	9.3	ν_{20}
A'	1149.1	1167.4	1151.9	-0.2	8.4	ν_{19}
A'	1207.6	1234.8	1211.7	-0.3	5.5	ν_{18}
A'		1265.7	1246.3		1.4	ν_{17}
A'		1282.8	1259.8		0.1	ν_{16}
A'	1303.0	1340.0	1314.0	0.8	8.7	ν_{15}
A'		1400.5	1369.8		14.5	ν_{14}
A'	1376.5	1407.4	1375.5	0.1	25.2	ν_{13}
A'	1410.0	1435.5	1404.7	0.4	5.3	ν_{12}
A'		1485.0	1459.0		1.6	ν_{11}
A'	1492.9	1524.1	1488.0	0.3	38.0	ν_{10}
A'	1569.1	1603.0	1568.2	0.1	49.5	ν_9
A'	1571.2	1617.2	1572.0	-0.1	51.2	ν_8
A'	1630.1	1662.5	1622.0	0.5	33.4	ν_7
A'	3000-3100	3170.2	3040.8		18.6	ν_6
A'		3204.2	3065.0		2.5	ν_5
A'		3212.7	3079.5		22.1	ν_4
A'		3215.5	3090.9		7.1	ν_3
A'		3231.5	3105.1		12.1	ν_2
A'		3242.2	3113.5		6.3	ν_1
				M.A.E	0.92	

Troisième partie

**Spectroscopie à haute résolution
dans l'IR et l'IRL de petites
molécules protonées produites par
décharge**

Chapitre 9

Introduction

9.1 Contexte

Depuis l'observation du radical CH dans le milieu interstellaire en 1937 par Swings et Rosenfeld [89], près de 200 autres molécules ont été identifiées dont plus d'un tiers sont des espèces transitoires sous la forme de radicaux ou d'ions. Ces molécules vont participer à de nombreux processus physico-chimiques dans les divers objets astrophysiques où elles sont présentes comme les atmosphères planétaires, les enveloppes circumstellaires et le milieu interstellaire. L'interprétation et la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu requièrent des études spectroscopiques à haute résolution afin d'identifier et de quantifier les abondances et les énergies d'excitation des molécules impliquées dans ces processus. La spectroscopie d'espèces transitoires en laboratoire reste néanmoins complexe, leur très grande réactivité impliquant des difficultés techniques pour la production d'une concentration suffisante de ces espèces permettant leur détection et leur étude à haute résolution.

La caractérisation des propriétés moléculaires de radicaux et d'ions a connu un essor particulièrement important dans les années 70 avec l'avènement de nouvelles techniques spectroscopiques basées sur l'utilisation de lasers possédant une haute résolution spectrale et une grande sensibilité. La mise en place des techniques de modulation de concentration des espèces réactives et de modulation de vitesse d'espèces chargées, couplées aux techniques de spectroscopie laser, a de nouveau accru la sensibilité des dispositifs expérimentaux. Par comparaison aux techniques laser, la spectroscopie par transformation de Fourier souffre de sa relativement faible sensibilité mais permet, en revanche, de couvrir rapidement une large gamme spectrale.

Dans l'IRM, les données expérimentales ont ainsi majoritairement été obtenues par

spectroscopie IRTF en émission et par spectroscopie d'absorption laser. Dans l'IRL, les données sont plus restreintes compte tenu des difficultés techniques, intrinsèques à la qualité des sources de rayonnement pour couvrir cette région du spectre électromagnétique. De ce fait, les connaissances spectroscopiques sur les molécules réactives sont généralement limitées à des faibles valeurs de nombres quantiques rotationnels apportées par des techniques millimétriques, submillimétriques et Tu-FIR (Laser IRL accordable). A notre connaissance, avant le présent travail de thèse, aucun spectre de cation en phase gaz n'a été enregistré avec un spectromètre IRTF dans l'IRL.

9.2 Objectifs

Nous avons choisi de développer une nouvelle cellule à décharge électrique sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL ayant des caractéristiques complémentaires de celles des dispositifs expérimentaux de décharge déjà existants sur la ligne. Nous avons choisi un aménagement des électrodes qui favorise la production de cations moléculaires. Cette cellule contenant une cathode creuse refroidie à l'azote liquide est décrite plus en détails dans la section dispositifs expérimentaux (voir la section 3.2). Elle a été conçue pour pouvoir enregistrer à haute résolution les spectres de cations moléculaires dans l'IRL en utilisant le rayonnement synchrotron comme source de lumière. Nous présenterons dans cette partie, les résultats spectroscopiques que nous avons obtenus dans l'IRM et l'IRL sur plusieurs cations diatomiques et triatomiques. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée aux résultats préliminaires que nous avons obtenus sur l'adaptation de la technique de modulation de concentration, souvent employée avec les techniques lasers, sur le spectromètre IRTF de la ligne AILES avec un déplacement rapide du miroir mobile.

Chapitre 10

Installation de la cellule à décharge en cathode creuse et premiers tests

Sommaire

10.1	Influence de la configuration des électrodes sur la production de cations	128
10.2	Test de production de H_3^+	131
10.2.1	Introduction	131
10.2.2	Observation du spectre de rovibration du mode ν_2 de H_3^+ . . .	131
10.2.3	Dépendance en température de la production de H_3^+	132

10.1 Influence de la configuration des électrodes sur la production de cations

Dans une cellule à décharge électrique la configuration et le positionnement des deux électrodes (la cathode et l'anode) ont un impact direct sur le champ créé influant sur la nature du plasma produit. Il existe sur la ligne AILES principalement deux cellules à décharge électrique. La première est une cellule développée au cours de la thèse de Marie-Aline Martin-Drumel [90], adaptée pour l'étude de molécules radicalaires neutres, et la seconde a été développée au cours de ma thèse afin d'étudier des molécules ionisées, notamment des cations. La différence majeure entre ces deux cellules est la configuration des électrodes. La figure 10.1 extraite de Bogaerts *et al.* [91] montre l'impact de la distance entre électrodes sur la répartition spatiale des différentes zones de champs du plasma.

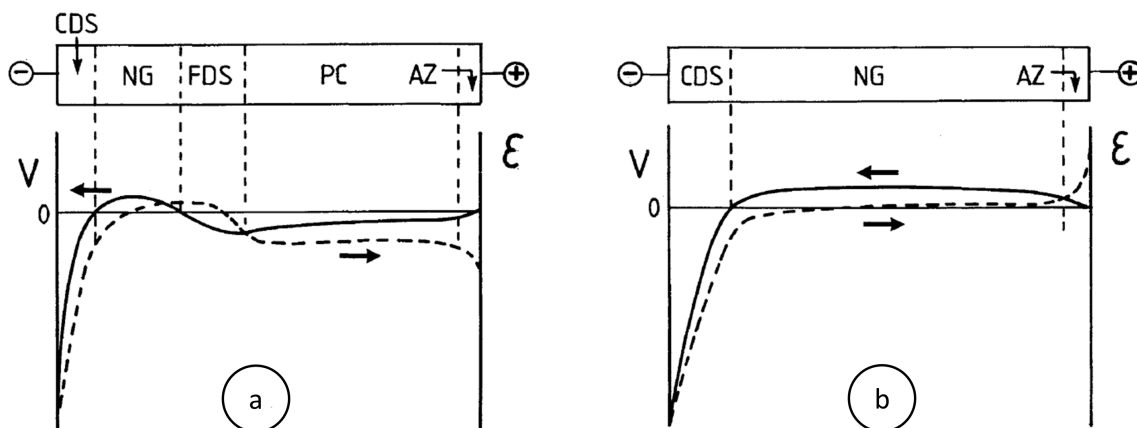


FIGURE 10.1 – Représentation schématique des régions spatiales présentes dans les décharges électriques. Note : CDS : *Cathode Dark Space* « Espace sombre de la cathode » ; NG : *Negative Glow* « Lueur négative » ; FDS : *Faraday dark space* « Espace sombre de Faraday » ; PC : *Positive Column* « Colonne positive » ; AZ : *Anode Zone* « Zone de l'anode ». La cathode (à gauche) a un potentiel négatif, alors que l'anode (à droite) est reliée à la masse. La ligne pleine (axe de gauche) représente la distribution de potentiel, et la ligne pointillée (axe de droite) rapporte la distribution du champ électrique.

Sur cette figure le schéma (a) correspond à une distance anode-cathode importante alors que sur le schéma (b) les électrodes sont très proches l'une de l'autre. Les deux zones principales qui nous intéressent sont : la colonne positive (PC) et la lueur négative (NG). On constate ainsi que lorsque les électrodes sont éloignées l'une de l'autre la colonne positive est très étendue dans la cellule à décharge et la lueur négative est plus restreinte. C'est le cas de la cellule développée au cours de la thèse de M.-A. Martin-Drumel qui possède une distance entre électrodes d'environ 70 cm. À l'inverse, dans le cas où les

électrodes sont rapprochées (quelques cm), la lueur négative est plus étendue. C'est la configuration choisie lors du développement de la cellule à décharge en cathode creuse au cours de ma thèse.

Pour mettre en évidence la différence de composition chimique entre la colonne positive et la lueur négative, nous avons enregistré les spectres d'émission à l'aide d'un spectromètre visible (AvaSpec-2048-USB2-UA) de chacune de ces deux zones dans une décharge contenant du N_2 pur (figure 10.2). La totalité des raies présentes sur le spectre d'émission de la colonne positive correspond à deux transitions électroniques de N_2 : le « *1st positive system* » ($A^3\Sigma_u^+ \leftarrow B^3\Pi_g$) et le « *2nd positive system* » ($B^3\Pi_g \leftarrow C^3\Pi_u$). Le second spectre dû à l'émission de la lueur négative contient la majeure partie des raies de la transition « *1st positive* » de N_2 , ainsi que les raies correspondantes à la transition du « *2nd positive* » mais beaucoup plus faibles que dans la colonne positive. En plus de ces transitions, on constate l'apparition de nouvelles raies correspondant au « *1st negative system* » ($X^2\Sigma_g^+ \leftarrow B^2\Sigma_u^+$) de l'ion N_2^+ . Les cations sont préférentiellement présents dans la lueur négative proche de la cathode. La cellule à décharge à colonne positive ne possède pas un chemin d'absorption suffisant pour pouvoir sonder la lueur négative efficacement contrairement à la cellule à décharge en cathode creuse qui a été développée afin d'augmenter considérablement la longueur de la lueur négative à l'intérieur de la cellule. Les résultats présentés dans la suite de cette partie ont tous été obtenus avec la cellule à décharge en cathode creuse.

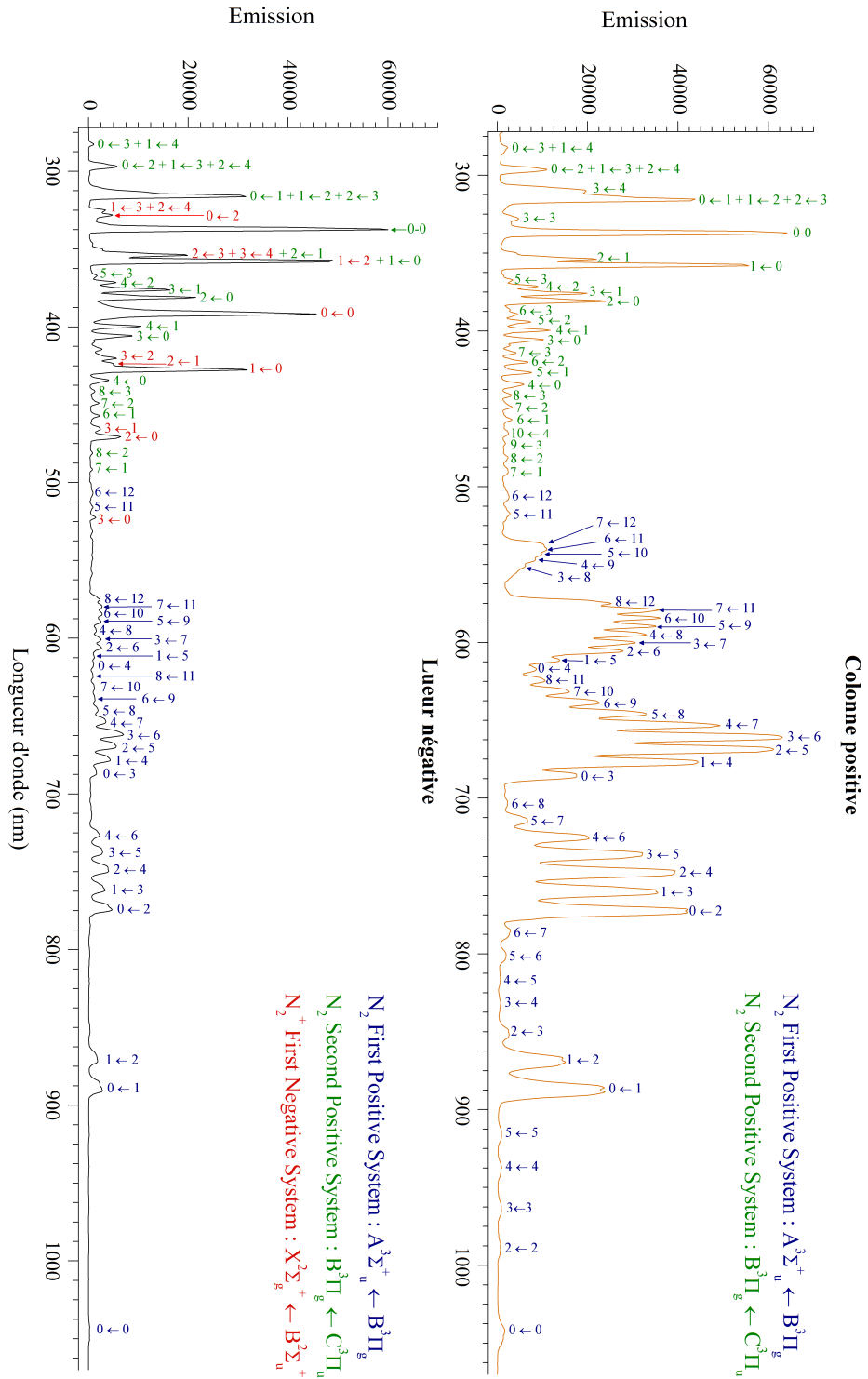


FIGURE 10.2 – Spectres d’émission de la colonne positive (en haut) et de la lueur négative (en bas) obtenus par décharge dans N_2 pur

10.2 Test de production de H_3^+

10.2.1 Introduction

Le cation H_3^+ découvert en 1911 par Thomson [92] est la molécule triatomique la plus « simple », composée de trois protons et de deux électrons. Dès 1935, Coulson [93] a déterminé que dans sa configuration à l'équilibre, les trois protons sont liés deux à deux formant une structure de triangle équilatéral (figure 10.3).

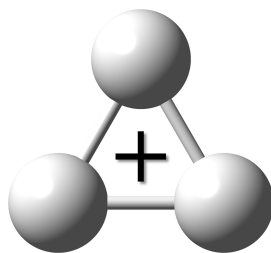


FIGURE 10.3 – Représentation de la géométrie d'équilibre de H_3^+

H_3^+ a fait l'objet de très nombreuses études expérimentales dans le domaine de l'infrarouge complétées par plusieurs calculs théoriques [94, 95]. Les deux modes vibrationnels excités fondamentaux ν_1 et ν_2 , ont respectivement été observés pour la première fois par Oka [96] en 1980 et par Xu *et al.* [97] 12 ans plus tard, en utilisant des systèmes lasers à différence de fréquence. Une compilation de l'ensemble des données infrarouges regroupant environ 900 transitions issues de 17 études laboratoires différentes a été publiée en 2001 par Lindsay et McCall [98]. Aucune transition de rotation pure n'a été enregistrée à ce jour car pour des raisons de symétrie (D_{3h}), H_3^+ ne possède pas de moment dipolaire permanent et est donc dépourvu de spectre de rotation pure. H_3^+ est détecté dans l'atmosphère de certaines planètes et dans le milieu interstellaire [99–101] où il est à l'origine de nombreux mécanismes de réactions chimiques se produisant dans le milieu interstellaire [102].

10.2.2 Observation du spectre de rovibration du mode ν_2 de H_3^+

Le spectre infrarouge de rovibration de H_3^+ a été enregistré avec le spectromètre IRTF de la ligne AILES entre 1800 et 4000 cm^{-1} . Dans cette région spectrale, nous avons utilisé une source interne au spectromètre (lampe de tungstène), avec la séparatrice KBr et le détecteur InSb. La gamme spectrale sondée a été obtenue en insérant un filtre optique passe-bande dans le spectromètre, entre la sortie de la cellule et le détecteur, afin de limiter le bruit produit par les instabilités émises par le plasma et perçues par le détecteur.

La cellule à décharge en cathode creuse était équipée de fenêtre en CaF_2 et alignée pour un trajet optique à l'intérieur de la cellule de 24 m. Pour produire H_3^+ , nous avons réalisé une décharge dans un flux continu de 0,07 mbar de H_2 pur et un courant continu de 0,7 A délivré par une alimentation DC à haute puissance. Une résolution instrumentale de $0,012 \text{ cm}^{-1}$ a été choisie, elle est légèrement inférieure à l'élargissement Doppler de cette molécule dans cette gamme spectrale qui est estimée à environ $0,015 \text{ cm}^{-1}$ (à 2100 cm^{-1}) pour une température de 300K. Le spectre de la figure 10.4 est une moyenne de 92 enregistrements avec un temps d'accumulation d'environ 35 minutes. Le temps total nécessaire à l'acquisition de ce spectre est néanmoins beaucoup plus important (plusieurs heures) car la production de H_3^+ est fortement dépendante de la température de la cathode qui s'échauffe sous l'effet de la décharge. Cette dépendance en température est décrite dans le paragraphe 10.2.3 suivant.

À partir du spectre de la figure 10.4, nous avons pu attribuer 41 transitions avec un S/B d'environ 60 pour les transitions les plus intenses (table 10.1). Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus, dans des conditions expérimentales similaires, par McKellar et Watson [103]. L'ensemble des transitions sur notre spectre de H_3^+ ayant déjà été observé avec une précision équivalente, leur attribution a été réalisée en suivant la nomenclature établie par Lindsay et McCall [98] et nous n'avons pas effectué d'ajustement des paramètres de l'Hamiltonien effectif rotationnel de H_3^+ .

10.2.3 Dépendance en température de la production de H_3^+

H_3^+ est à l'origine de l'ensemble des réactions chimiques menant à la production des espèces protonées que nous avons étudiées (voir la section 11.2 page 140). La formation de ces espèces réactives est alors directement liée à la concentration de H_3^+ présente dans le plasma. Nous avons observé que l'absorbance de H_3^+ , et donc sa concentration dans le plasma, variait fortement en fonction de la température de la cathode. La figure 10.5 représente la variation de l'intensité de la transition intense Q(1,0) au cours du temps en fonction de la température de la cathode. Pour réaliser ce graphique, le spectre d'absorption de H_3^+ a été enregistré de manière continue au cours du temps et la température de la cathode a été relevée à l'aide de deux thermocouples placés à l'intérieur de la cathode. On observe très nettement que la concentration de H_3^+ décroît au cours du temps alors que la température de la cathode augmente. On constate ainsi qu'après 6 minutes de mesure, soit le temps minimal nécessaire pour l'acquisition de deux enregistrements à la résolution maximale, l'intensité du signal de H_3^+ a perdu un peu plus de 40% de sa valeur initiale. La forte diminution de la concentration de H_3^+ causée par l'augmentation de la température

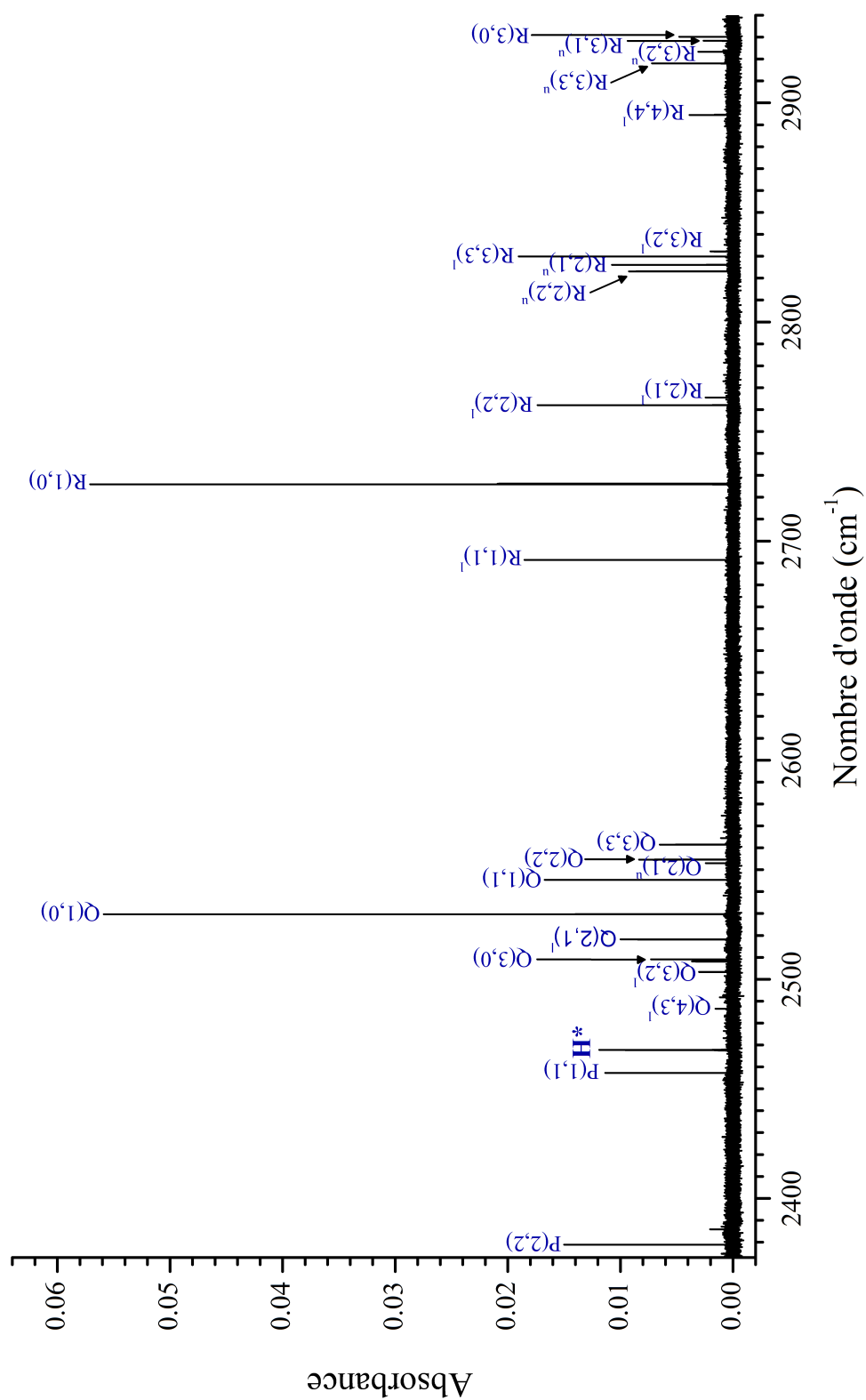


FIGURE 10.4 – Spectre d'absorption de la bande 01^1-00^0 de H_3^+ . La nomenclature utilisée pour l'attribution des transitions correspond au modèle défini par Lindsay et McCall [98]. L'ensemble des transitions présentes sur le spectre appartient à H_3^+ , excepté la transition à $2467,75 \text{ cm}^{-1}$ indiquée par un astérisque (*) qui correspond à une transition électronique impliquant les niveaux $n = 5 \leftarrow 4$ de la série de Brackett de l'atome d'hydrogène (H).

Freq. Obs. (cm^{-1})	Freq. Litt. (cm^{-1})	Différences (cm^{-1})	Attributions	Absorbances ($\cdot 10^{-3}$)	Références
2217,453(5)	2217,451(10)	0,002	P(4,4)	5	[104]
2218,129(5)	2218,129(10)	0,000	P(4,3)	3	[104]
2295,944(5)	2295,947(10)	-0,003	P(3,2)	3	[104]
2295,981(5)	2295,980(10)	0,001	P(3,0)	2	[104]
2298,932(5)	2298,930(10)	0,002	P(3,3)	18	[104]
2372,189(5)	2372,185(10)	0,004	P(2,1)	5	[104]
2378,872(5)	2378,869(10)	0,003	P(2,2)	15	[104]
2457,290(5)	2457,290(5)	0,000	P(1,1)	11	[103]
2486,558(5)	2486,559(5)	-0,001	Q(4,3) ^l	2	[103]
2491,742(5)	2491,745(5)	-0,003	Q(4,2) ^l	1	[103]
2492,536(5)	2492,537(5)	-0,001	Q(4,1) ^l	1	[103]
2503,350(5)	2503,350(5)	0,000	Q(3,2) ^l	3	[103]
2508,135(5)	2508,134(5)	0,001	Q(3,1) ^l	4	[103]
2509,078(5)	2509,078(5)	0,000	Q(3,0)	7	[103]
2518,212(5)	2518,211(5)	0,001	Q(2,1) ^l	10	[103]
2529,725(5)	2529,724(5)	0,001	Q(1,0)	56	[103]
2545,420(5)	2545,420(5)	0,000	Q(1,1)	17	[103]
2552,990(5)	2552,988(5)	0,002	Q(2,1) ^u	2	[103]
2554,667(5)	2554,666(5)	0,001	Q(2,2)	8	[103]
2561,497(5)	2561,497(5)	0,000	Q(3,3)	7	[103]
2564,420(5)	2564,418(5)	0,002	Q(3,2) ^u	1	[103]
2567,285(5)	2567,288(5)	-0,003	Q(4,4)	1	[103]
2574,656(5)	2574,659(5)	-0,003	Q(4,3) ^u	1	[103]
2691,444(5)	2691,443(5)	0,001	R(1,1) ^l	19	[103]
2725,899(5)	2725,898(5)	0,001	R(1,0)	57	[103]
2726,221(5)	2726,220(5)	0,001	R(1,1) ^u	21	[103]
2762,070(5)	2762,070(5)	0,000	R(2,2) ^l	17	[103]
2765,544(5)	2765,545(5)	-0,001	R(2,1) ^l	2	[103]
2823,138(5)	2823,138(5)	0,000	R(2,2) ^u	9	[103]
2826,118(5)	2826,117(5)	0,001	R(2,1) ^u	11	[103]
2829,926(5)	2829,925(5)	0,001	R(3,3) ^l	19	[103]
2832,195(5)	2832,198(5)	-0,003	R(3,2) ^l	2	[103]
2894,491(5)	2894,488(10)	0,003	R(4,4) ^l	4	[105]
2894,618(5)	2894,610(10)	0,008	R(4,3) ^l	2	[105]
2918,026(5)	2918,026(10)	0,000	R(3,3) ^u	7	[105]
2923,364(5)	2923,361(10)	0,003	R(3,2) ^u	3	[105]
2928,351(5)	2928,351(10)	0,000	R(3,1) ^u	3	[105]
2930,168(5)	2930,163(10)	0,005	R(3,0)	5	[105]
2956,080(5)	2956,072(10)	0,008	R(5,5) ^l	1	[105]
3008,115(5)	3008,108(5)	0,007	R(4,4) ^u	1	[106]
3015,243(5)	3015,241(5)	0,002	R(4,3) ^u	2	[106]

TABLE 10.1 – Transitions de rovibration observées pour le mode ν_2 de H_3^+ . La nomenclature utilisée pour l'attribution des transitions correspond au modèle défini par Lindsay et McCall [98]. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur la fréquence de la transition.

de la cathode sous l'effet du plasma, impose d'éteindre régulièrement le plasma pour laisser la cathode se refroidir grâce à la circulation d'azote liquide. La protonation d'espèces à des températures supérieures à celle de l'azote liquide, notamment dans le cas d'espèces condensables comme CO, Kr, ou Xe, est plus difficile car la concentration de H_3^+ est de ce fait plus faible.

Remarque : Pour réaliser ce graphique nous n'avons suivi que l'intensité de la transition Q(1,0). En conséquence, bien qu'il est probable que la valeur de l'intensité relevée dépende fortement d'une diminution de la concentration de H_3^+ dans la décharge ; l'intensité de cette transition peut également être affectée par une diminution de la population dans le niveau d'énergie de son GS causée par l'augmentation de la température rotationnelle de H_3^+ . La prise en compte de plusieurs transitions aurait pu limiter cette seconde influence mais les spectres utilisés pour réaliser chaque point du graphique possédant un S/B plus petit que le spectre moyenné représenté sur la figure 10.4 seules les transitions R(1,0) et Q(1,0) (impliquant le même niveau d'énergie dans le GS) peuvent être observées.

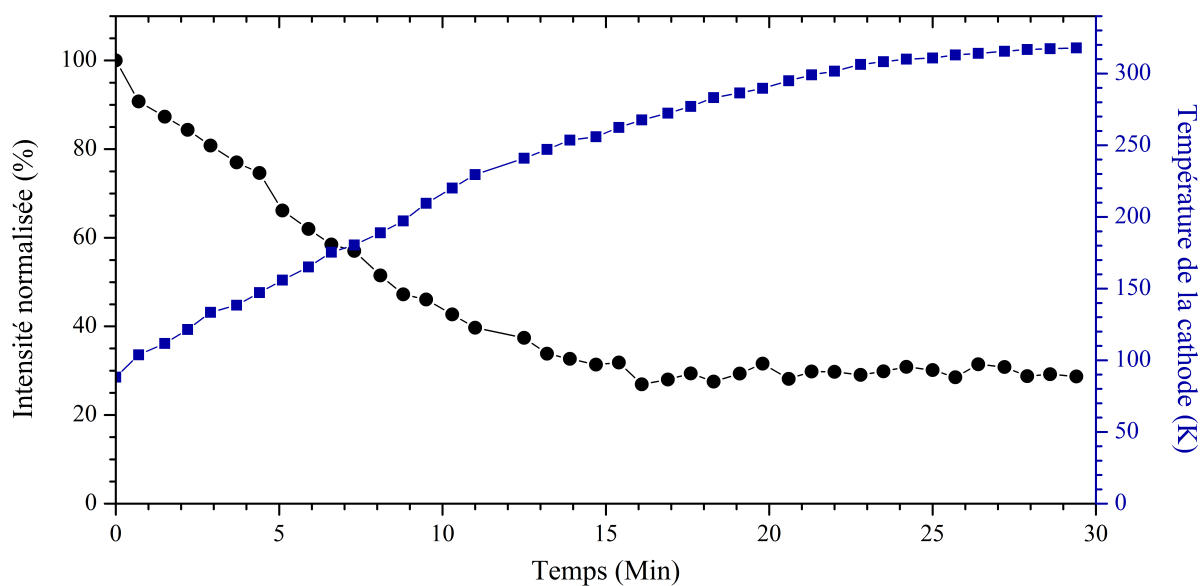


FIGURE 10.5 – Dépendance en température de la production de H_3^+ en fonction du temps. L'abondance de H_3^+ (représentée en noire sur le graphique) a été relevée sur la transition Q(1,0) du mode ν_2 de H_3^+ . La variation de la température de la cathode (représentée en bleu sur le graphique) a été mesurée avec des thermocouples placés à l'intérieur de la cathode.

Chapitre 11

Étude spectroscopique rotationnelle de gaz rares protonés

Sommaire

11.1 Introduction	138
11.2 Mécanisme réactionnel pour la production de molécules protonées	140
11.3 Hamiltonien multi-isotopes de type Dunham	142
11.4 Enregistrement et calibration des spectres expérimentaux . .	145
11.5 Étude de la structure rotationnelle des spectres de ArH^+ , KrH^+ et XeH^+	147
11.5.1 ArH^+	147
11.5.2 KrH^+	152
11.5.3 XeH^+	157

11.1 Introduction

Les gaz rares constituent un groupe unique d'espèces qui ont une importance dans les études réactionnelles ions-molécules ainsi qu'un intérêt pour l'astrophysique, récemment illustré par la détection de $^{36}\text{ArH}^+$ par Barlow *et al.* [107] avec le satellite Herschel. Par ailleurs, HeH^+ , supposé avoir un rôle primordial dans la chimie de l'univers, n'a toujours pas été détecté [108, 109]. HeH^+ , NeH^+ , KrH^+ , ArH^+ , XeH^+ et plusieurs isotopologues ont été largement étudiées en laboratoire dans les domaines millimétrique et infrarouge (table 11.1).

ArH^+ est la première molécule de gaz rare protonée à avoir été observée en laboratoire. Brault et Davis [110] utilisèrent un spectromètre à transformée de Fourier pour enregistrer l'émission d'une cellule à décharge en cathode creuse dans l'IRM. Ils observèrent la bande rovibrationnelle fondamentale de $^{40}\text{ArH}^+$ et plusieurs bandes chaudes jusqu'à $v = 5$. La spectroscopie d'émission fut également utilisée par Johns [111] pour enregistrer de nouvelles données sur ArH^+ et KrH^+ , et par Rogers *et al.* [112] pour l'étude spectroscopique de XeH^+ . Johns rapporta les spectres rovibrationnels de deux autres bandes chaudes de $^{40}\text{ArH}^+$ ($v = 6 \leftarrow 5$ et $v = 7 \leftarrow 6$), ainsi que trois bandes vibrationnelles de $^{40}\text{ArD}^+$ ($v = 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1, 3 \leftarrow 2$) et de deux bandes vibrationnelles de KrH^+ ($v = 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1$) impliquant cinq des six espèces isotopiques stables du krypton. Concernant XeH^+ , Rogers a publié deux bandes rovibrationnelles ($v = 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1$) des trois isotopes principaux du XeH^+ ($A = 129, 131, 132$). Plus récemment, Cueto *et al.* [113] ont complété les travaux initiés par Filgueira et Blom [114] en enregistrant plusieurs transitions rovibrationnelles de $^{36}\text{ArH}^+$ et $^{38}\text{ArH}^+$ en abondance naturelle (respectivement : 0.337% et 0.063%) par spectroscopie laser infrarouge. À notre connaissance, il n'existe aucune donnée expérimentale dans l'IRM concernant les espèces isotopiques encore moins abondantes $^{36}\text{ArD}^+$ et $^{38}\text{ArD}^+$.

Dans la région submillimétrique, la première transition de rotation pure $J = 1 \leftarrow 0$ de l'état fondamental des isotopes de ArD^+ , KrD^+ et XeH^+ a respectivement été étudiée par Bowman *et al.* [115], Warner *et al.* [116] et Peterson *et al.* [117]. Ting et Amano [118] ont très récemment complété les données de XeH^+ et de XeD^+ en enregistrant la transition $J = 2 \leftarrow 1$ de XeH^+ et les transitions $J = 3 \leftarrow 2$ et $J = 4 \leftarrow 3$ de XeD^+ .

Le développement des lasers IRL accordables a permis de compléter et d'étendre les données de rotation pure jusque dans la région des térahertz. Brown *et al.* [119] et Odashima *et al.* [120] ont publié des transitions de rotation pure jusqu'à 4,7 THz de $^{40}\text{ArH}^+$ ($J''_{max} = 6$) et de $^{40}\text{ArD}^+$ ($J''_{max} = 14$). Linnartz *et al.* [121] et Odashima *et al.* [122] ont observé les transitions de rotation pure pour trois isotopes majeurs du krypton

($A = 82, 84, 86$) jusqu'à 3,5 THz de KrH^+ ($J''_{max} = 6$) et KrD^+ ($J''_{max} = 13$). Ohtaki *et al.* [123] ont enregistré jusqu'à 4.3 THz l'état vibrationnel fondamental des cinq isotopes majeurs du xénon ($A = 129, 131, 132, 134, 136$) de XeH^+ , avec $J''_{max} = 10$ pour $^{129}\text{XeH}^+$ et de XeD^+ avec $J''_{max} = 16$ pour $^{131}\text{XeD}^+$. Plusieurs transitions de rotation pure dans les états vibrationnels excités de ArH^+ autour de 420 cm^{-1} , ont également été enregistrées par Liu *et al.* [124] avec des diodes lasers accordables.

Nb. de masse (A)	Rotation pure		Rovibration	
	J''_{max}		v_{max}	
	Références	Notre travail	Références	Notre travail
ArH⁺/ArD⁺				
36	-/1 [115]	-/-	1/- [113, 114]	-/-
38	-/1 [115]	-/-	1/- [113, 114]	-/-
40	23/14 [115, 119, 120, 124, 125]	7/-	7/3 [110, 111, 124, 126]	1/-
KrH⁺/KrD⁺				
78	-/1 [116]	-/-	-/-	-/-
80	-/1 [116]	-/-	2/- [111]	-/-
82	6/12 [116, 122]	13/-	2/- [111]	1/-
83	-/1 [116]	14/-	2/- [111]	1/-
84	6/13 [116, 121, 122]	17/-	2/- [111]	1/-
86	6/13 [116, 121, 122]	14/-	2/- [111]	1/-
XeH⁺/XeD⁺				
124	2/4 [117, 118]	-/-	-/-	-/-
126	2/4 [117, 118]	-/-	-/-	-/-
128	2/4 [117, 118]	-/-	-/-	-/-
129	10/9 [117, 118, 123]	11/-	2/- [112]	1/-
130	2/4 [117, 118]	-/-	-/-	1/-
131	9/16 [117, 118, 123]	11/-	2/- [112]	1/-
132	8/15 [117, 118, 123]	11/-	2/- [112]	1/-
134	6/7 [117, 118, 123]	-/-	-/-	1/-
136	6/7 [117, 118, 123]	-/-	-/-	1/-

TABLE 11.1 – Récapitulatif des données laboratoires de rotation pure et de rovibration pour les atomes de gaz rares protonés.

11.2 Mécanisme réactionnel pour la production de molécules protonées

Le mécanisme de réaction des espèces protonées que nous avons étudiées (H_3^+ , ArH^+ , KrH^+ , XeH^+ , N_2H^+ et HCO^+) est relativement simple. Le précurseur commun à l'ensemble de ces réactions est l'ionisation de la molécule de H_2 pour former la molécule H_2^+ .

Dans l'espace, cette réaction est initiée par les rayons cosmiques omniprésents dans le milieu interstellaire [102] alors qu'en laboratoire, ce sont les collisions entre les particules du plasma qui vont permettre d'arracher un électron de la molécule H_2 :



H_2^+ est une molécule très réactive qui va réagir dès qu'elle va rentrer en collision avec une autre espèce [127] et transférer son proton pour former d'autres molécules protonées, par exemple H_3^+ en présence de H_2 ou XeH^+ via collision avec Xe .



Ou plus généralement :



Un paramètre important à prendre en compte dans la production d'espèces protonées, est l'affinité protonique (AP) des espèces neutres que l'on souhaite protoner. La table 11.2 regroupe l'AP des molécules et atomes neutres que nous avons étudiés.

Dans le cas, où l'espèce neutre possède une AP plus petite que la molécule de H_2 , l'espèce protonée formée par la réaction 11.3 sera détruite afin de former H_3^+ par la réaction :



Il faudra alors éviter d'avoir un excès de H_2 dans le plasma, et trouver les conditions optimales d'équilibre entre production (Eq. 11.3) et destruction (Eq. 11.4). C'est le cas pour les atomes de gaz rares He, Ne et Ar qui possèdent une AP plus faible que H_2 . Ainsi, les rapports de pression trouvés dans la littérature pour la production de HeH^+ , NeH^+ et ArH^+ sont : $P_{(\text{H}_2)} \leq \frac{P_{(\text{gaz rare})}}{100}$ [128, 129].

Dans le cas où l'espèce neutre possède une AP plus grande que la molécule de H_2 , il y a une nouvelle voie de formation possible à partir de la molécule de H_3^+ formée par la

réaction 11.2 en plus de la voie de formation suivant la réaction 11.3 :



Il faudra alors travailler avec un excès de H_2 dans le plasma. C'est notamment le cas des molécules de N_2 et de CO , pour lesquelles nous avons trouvé un rapport de pressions partielles en faveur de H_2 , 10 :1 dans le cas de N_2H^+ et 6 :1 dans le cas de HCO^+ . On peut noter que l'AP de CO est plus importante du côté du « C » que du « O », cela indique que dans nos conditions de décharge avec une dominance de H_2 , c'est HCO^+ qui sera formée préférentiellement par rapport COH^+ .

Espèce	AP (kJ/mol)	AP (eV)
He	177.8	1.842
Ne	198.8	2.060
Ar	369.2	3.826
H_2	422.3	4.376
Kr	424.6	4.400
N_2	493.8	5.117
Xe	499.6	5.177
CO	594.0 (C)	6.156
CO	426.3 (O)	4.418

TABLE 11.2 – Affinité protonique des espèces neutres étudiées

11.3 Hamiltonien multi-isotopes de type Dunham pour des molécules diatomiques

De manière « classique », l'expression pour décrire les niveaux de rotation-vibration d'une molécule diatomique peut être exprimée comme une série de puissances :

$$T(v, J) = T_e + [\omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(v + \frac{1}{2})^4 + \dots] \\ + [B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \pm \dots] \quad (11.6)$$

où $T(v, J)$ est l'énergie du niveau de vibration v et de nombre quantique J . B_v la constante de rotation, D_v et H_v sont des constantes de distortion centrifuge définies par :

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (11.7)$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \delta_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (11.8)$$

Nous avons observé sur les spectres de KrH^+ et XeH^+ enregistrés avec le spectromètre IRTF des absorptions attribuées aux multiples isotopes en abondance naturelle du krypton et du xénon. Pour traiter l'ensemble de ces données de manière cohérente et simultanée, nous avons utilisé le programme « DParFit » développé par Robert J. Le Roy (Université de Waterloo, Canada) dans sa version 3.3. Ce programme, mis à la disposition d'utilisateurs, utilise une expression avancée de l'Hamiltonien de Dunham qui permet de traiter simultanément les niveaux de rotation-vibration de plusieurs isotopes d'une même molécule.

L'Hamiltonien de type Dunham sous sa forme la plus simple permet de déterminer un ensemble unique de paramètres moléculaires pour décrire tous les niveaux d'énergie de rotation-vibration d'une seule molécule α (ou une seule variété isotopique). Il est défini par :

$$E_{Dun}^\alpha(v, J) = \sum_{l,m} Y_{l,m}^\alpha(v + \frac{1}{2})^l [J(J+1)]^m \quad (11.9)$$

avec v et J , les nombres quantiques de vibration et de rotation de la molécule et $Y_{l,m}$, les coefficients de Dunham qui sont ajustés afin de reproduire au mieux les niveaux d'énergie rotationnels et vibrationnels.

Ross *et al.* [130] ont introduit l'expression générale multi-isotope de type Dunham :

$$E^\alpha(v, J) = \sum_{l,m} \frac{U_{l,m}}{(\mu_\alpha)^{m+l/2}} \left(1 + \frac{m_e}{M_A^\alpha} \Delta_{l,m}^A + \frac{m_e}{M_B^\alpha} \Delta_{l,m}^B \right) \times \left(v + \frac{1}{2} \right)^l [J(J+1)]^m \quad (11.10)$$

$U_{l,m}$ est désormais un paramètre indépendant de la masse et remplace la constante classique de Dunham $Y_{l,m}$. M_A et M_B sont les masses atomiques des atomes A et B et μ_α la masse réduite. m_e correspond à la masse de l'électron. Les coefficients $\Delta_{l,m}$ sont des termes de corrections qui dépendent de la masse atomique. L'équation 11.10 apporte une représentation cohérente unique des niveaux d'énergie pour plusieurs isotopes d'une même molécule.

Dans son programme Robert J. Le Roy a également effectué quelques ajustements de l'équation 11.10 pour résoudre certains problèmes conventionnels décrits dans son article [131] et améliorer la représentation des termes correctifs dépendant de la masse atomique :

$$E^\alpha(v, J) = \sum_{(l,m) \neq (0,0)} Y_{l,m}^1 \left(\frac{\mu_1}{\mu_\alpha} \right)^{m+l/2} \times \left(v + \frac{1}{2} \right)^l [J(J+1)]^m \\ + \sum_{(l,m) \geq (0,0)} \left(\frac{\Delta M_A^\alpha}{M_A^\alpha} \delta_{l,m}^A + \frac{\Delta M_B^\alpha}{M_B^\alpha} \delta_{l,m}^B \right) \left(\frac{\mu_1}{\mu_\alpha} \right)^{m+l/2} \times \left(v + \frac{1}{2} \right)^l [J(J+1)]^m \quad (11.11)$$

où $\Delta M_A^\alpha = M_A^\alpha - M_A^1$ et $\delta_{l,m}$ sont des coefficients de correction de l'énergie de rupture dans l'approximation de Born-Oppenheimer. $\delta_{l,m}$ est sans dimension. Dans cette expression, un isotope de référence (généralement l'isotope majoritaire) est désigné par la valeur $\alpha = 1$.

Cette expression est formellement identique à l'équation 11.10 car :

$$\Delta_{l,m}^A = -\delta_{l,m}^A M_A^1 (\mu_1)^{m+l/2} / U_{l,m} m_e \quad (11.12)$$

et

$$U_{l,m} = (\mu_1)^{m+l/2} (Y_{l,m}^1 + \delta_{l,m}^A + \delta_{l,m}^B) \quad (11.13)$$

Les coefficients de Dunham pour les autres espèces isotopiques ($\alpha \neq 1$) sont déduits à partir de :

$$Y_{l,m}^\alpha = \left(Y_{l,m}^1 + \frac{\Delta M_A^\alpha}{M_A^\alpha} \delta_{l,m}^A + \frac{\Delta M_B^\alpha}{M_B^\alpha} \delta_{l,m}^B \right) \left(\frac{\mu_1}{\mu_\alpha} \right)^{m+l/2} \quad (11.14)$$

Les coefficients de Dunham sont liés aux coefficients spectroscopiques plus « classiques » utilisés dans l'équation 11.6, d'après les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 Y_{1,0} &\approx \omega_e & Y_{0,1} &\approx B_e & Y_{0,2} &\approx D_e & Y_{0,3} &\approx H_e \\
 Y_{2,0} &\approx -\omega_e x_e & Y_{1,1} &\approx -\alpha_e & Y_{1,2} &\approx \beta_e & & \\
 Y_{3,0} &\approx \omega_e y_e & Y_{2,1} &\approx \gamma_e & & & &
 \end{aligned}$$

À partir du coefficient $U_{0,1}$ il est possible de déterminer la longueur de liaison à l'équilibre de la molécule diatomique étudiée via la relation :

$$U_{0,1}(r_e)^2 = 505379.0088(1) \text{ MHz} \cdot \text{Å}^2 \cdot u \quad \text{déduite de :} \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2} \quad (11.15)$$

Les valeurs utilisées pour la constante de Planck ($h=6,626070040(81) \cdot 10^{-34}$ J.s) et le facteur de conversion en unité de masse atomique ($1 \text{ u}=1,660539040(20) \cdot 10^{-27}$ kg) sont issues du « *National Institute of Standards and Technology* » [132].

11.4 Enregistrement et calibration des spectres expérimentaux

Les spectres de rotation pure et de rovibration de ArH^+ , KrH^+ et XeH^+ dans les domaines de l'IRL et de l'IRM ont été enregistrés dans des conditions expérimentales similaires. Ces spectres ont été obtenus par absorption directe dans notre cellule à décharge connectée sous vide au spectromètre IRTF de la ligne AILES. La cellule à décharge a été alignée pour obtenir un trajet d'absorption d'environ 20 mètres et équipée de deux fenêtres en polypropylène de 60 μm d'épaisseur, transparentes dans les deux gammes spectrales. Des filtres optiques passe-bas ont été utilisés pour limiter la perception par le détecteur des instabilités émises par le plasma.

Le plasma est produit par une différence de potentiel d'environ 1 kV entre les électrodes. Le courant circulant était de 0,85 A et des résistances de ballaste de 200 Ohms ont été utilisées en amont des électrodes pour protéger l'alimentation et limiter le courant. Les autres détails techniques comme la séparatrice, le détecteur, la source pour chacune des régions spectrales sont résumés dans la table 11.3. Pour XeH^+ , la cathode n'a pas pu être refroidie à l'azote liquide car le xénon condense à une température proche de -110°C ; un bain d'éthanol a été utilisé à la place pour atteindre une température d'environ -80°C . La jauge pour mesurer la pression des gaz dans la cellule a été éloignée de la zone de décharge et placée proche de la pompe secondaire. La lecture de la pression étant sous estimée d'environ un facteur 10, il faut tenir compte essentiellement du rapport des pressions entre espèces.

Gamme Spectrale	Source	Détecteur	Séparatrice	Filtre Opt.	Temp. Cathode
0 – 300 cm^{-1}	Rayonnement Synchrotron	Bolomètre-Si	Mylar (6 μm)	$\leq 300 \text{ cm}^{-1}$	77K*
1800–3000 cm^{-1}	Globalar	InSb	KBr	$\leq 3000 \text{ cm}^{-1}$	77K*

*Excepté pour le xénon, $T = -80^\circ\text{C}$ (193K)

TABLE 11.3 – Détails concernant l'acquisition des spectres et la température de la cathode pour l'enregistrement des spectres de gaz rares protonés

Avant l'analyse, nous avons calibré les spectres obtenus avec des transitions de référence de H_2O [133] pour les spectres acquis dans l'IRL, et avec des transitions de CO [134] pour les spectres enregistrés dans l'IRM (figure 11.1).

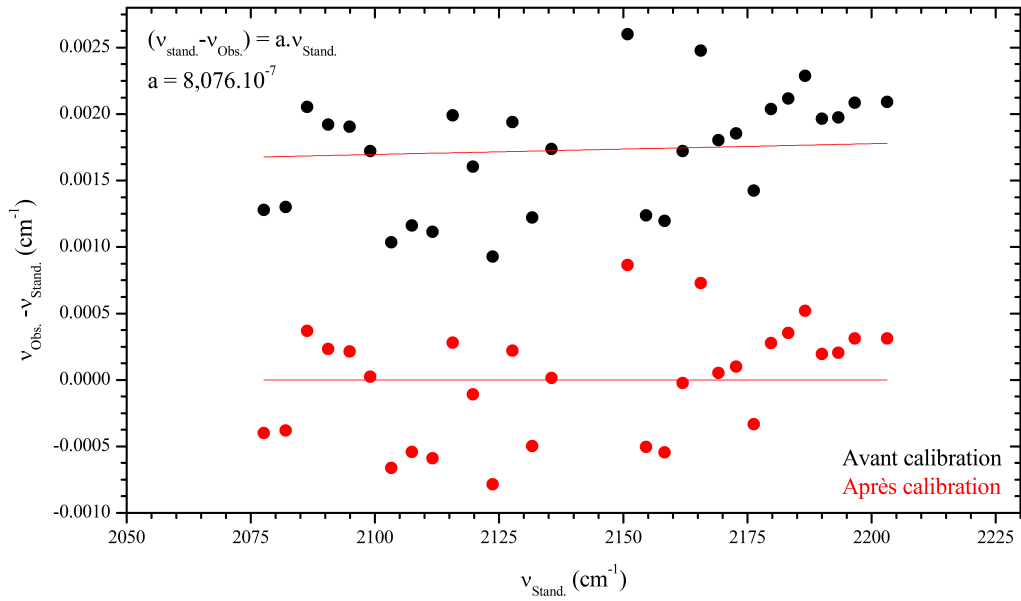
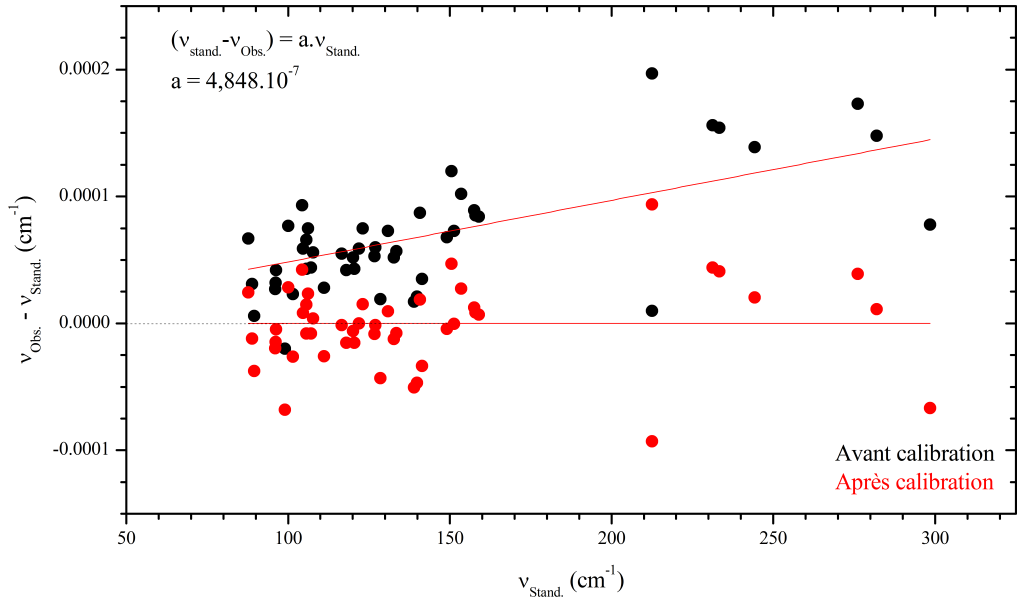


FIGURE 11.1 – Courbes de calibration pour les spectres de gaz rares protonés enregistrés dans l'IRL (a) et dans l'IRM (b). Les transitions de référence dans l'IRL sont des transitions de H_2O (48 transitions) et de CO (30 transitions) dans l'IRM.

11.5 Étude de la structure rotationnelle des spectres de ArH^+ , KrH^+ et XeH^+

11.5.1 ArH^+

ArH^+ est une molécule diatomique dans un état électronique fondamental $^1\Sigma^+$. ArH^+ possède un moment dipolaire de $3,0\text{D} \pm 0,6\text{D}$ qui a été déterminé expérimentalement par Laughlin *et al.* [135]. À l'équilibre, Laughlin *et al.* [125] ont déterminé une longueur de liaison $1.280375(7)\text{Å}$. L'argon possède trois isotopes stables ($A=36, 38, 40$) dont les abondances naturelles sont sensiblement différentes sur Terre et dans l'espace. Les abondances naturelles sur Terre de $^{36}\text{ArH}^+$, $^{38}\text{ArH}^+$, $^{40}\text{ArH}^+$ sont respectivement de 0.337%, 0.063% et 99,600% alors que dans le soleil l'argon se trouve à 84.6% sous la forme $^{36}\text{ArH}^+$ [136] et que le rapport isotopique $^{36}\text{ArH}^+ / ^{40}\text{ArH}^+$ est d'environ 8600 dans les planètes géantes [137]. La production de ArH^+ par décharge requiert une très faible concentration de H_2 dans la cellule car l'argon possède une AP beaucoup plus petite que l'hydrogène moléculaire (section 11.2). Nous avons trouvé que les pressions partielles donnant le meilleur rapport S/B pour ArH^+ étaient : $P_{(\text{Ar})} = 0,0138\text{mbar}$ et $P_{(\text{H}_2)} = 0,0004\text{mbar}$.

Étude de l'état vibrationnel fondamental de ArH^+ dans l'IRL

Le spectre de rotation pure de l'état fondamental de ArH^+ illustré sur la figure 11.2 correspond à la moyenne de 42 enregistrements à la résolution instrumentale maximale de 0.001 cm^{-1} ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Doppler}} = 5.10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ à $T=300\text{K}$). La large gamme spectrale couverte par le spectromètre IRTF nous a permis d'observer un total de dix transitions de type R couvrant $J'' = 3$ à $J'' = 12$. En raison des rapports isotopiques de l'argon sur Terre et compte tenu du S/B expérimental, l'ensemble des transitions observées appartient à l'espèce isotopique majoritaire $^{40}\text{ArH}^+$. Nos données sur l'état vibrationnel fondamental de ArH^+ viennent compléter les données expérimentales obtenues par Brown *et al.* [119] à basses fréquences ($J''_{\text{max}} = 6$) et par Liu *et al.* [124] à plus hautes fréquences couvrant $J'' = 20$ à $J'' = 22$.

Etude du mode ν_1 de ArH^+ dans l'IRM

Nous avons enregistré le spectre de rovibration du mode ν_1 de ArH^+ dans l'IRM avec les mêmes pressions partielles optimisées pour l'enregistrement du spectre IRL. Le spectre représenté sur la figure 11.3 correspond à une moyenne de 30 enregistrements à la résolution instrumentale de 0.008 cm^{-1} ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Doppler}} = 5.10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ à $T=300\text{K}$). Sur ce

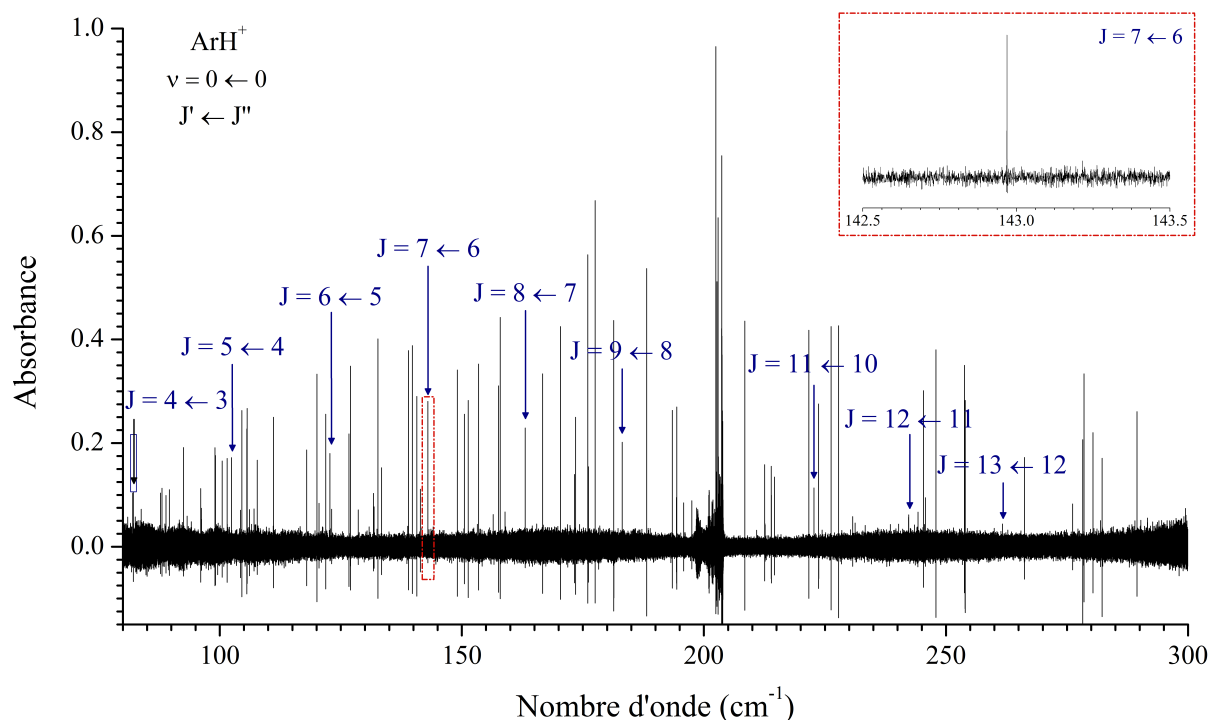


FIGURE 11.2 – Aperçu du spectre de rotation pure de ArH^+ . Les nombreuses autres transitions présentes sur le spectre correspondent à des absorptions de H_2O .

J'	J''	Fréquences	J'	J''	Fréquences
4	3	82,02280(8)	9	8	183,10842(8)
5	4	102,41727(8)	10	9	202,98664(8)
6	5	122,73767(8)	11	10	222,71814(8)
7	6	142,96942(8)	12	11	242,28874(8)
8	7	163,09782(8)	13	12	261,68450(8)

TABLE 11.4 – Transitions de l'état vibrationnel fondamental de $^{40}\text{ArH}^+$ observées par spectroscopie de rotation pure. L'incertitude moyenne sur les transitions est indiquée entre parenthèses. Les valeurs sont exprimées en cm^{-1} .

spectre, nous avons attribué douze transitions dans la branche P et huit transitions dans la branche R de la bande $v = 1 \leftarrow 0$ de ArH^+ . Cependant, l'ensemble des transitions que nous avons attribué a déjà été observé par Brault et Davis [110] par spectroscopie d'émission avec une meilleure précision expérimentale.

Analyse Dunham de ArH^+

Nous avons inclus dans notre analyse Dunham l'ensemble des données de la littérature pour chacune des espèces isotopiques (voir la table 11.1 page 139), auxquelles nous avons ajouté les transitions de rotation pure que nous avons observées dans l'IRL. Le résultat de l'ajustement des paramètres est reporté dans la table 11.5. Les 362 transitions prises en compte sont reproduites à la précision expérimentale avec un RMS réduit de 0,64. La valeur du rms est plus petite que 1 car de manière générale on constate une sous estimation de l'incertitude sur les transitions publiées dans la littérature. On constate que les coefficients de Dunham obtenus sont similaires aux coefficients publiés dans la littérature ce qui était attendu compte tenu du faible nombre de nouvelles transitions apportées par nos observations. On note néanmoins un désaccord sur la valeur de $\Delta_{1,0}^{\text{Ar}}$ obtenue par Cueto *et al.* [113] et celle obtenue par les études de Johns [111] et ce travail. Cet écart provient de l'utilisation de deux expressions différentes pour calculer la masse réduite. En effet, dans le programme « DPARFIT » de Robert J. Le Roy la masse réduite est calculée suivant l'expression standard (eq. 11.16) proposée par Watson [138] alors que dans l'article de Cueto *et al.* [113] l'utilisation d'une expression « non standard » de la masse réduite (rajoutant au numérateur le terme, m_e) a été utilisée de manière volontaire (eq. 11.17) afin d'obtenir un meilleur ajustement global sur les paramètres rotationnels.

$$\mu_{(D\text{PARFIT})} = \frac{M_{\text{Ar}} * M_{\text{H}}}{(M_{\text{Ar}} - m_e) + M_{\text{H}}} \quad (11.16)$$

$$\mu_{(C\text{ueto et al.})} = \frac{(M_{\text{Ar}} - m_e) * M_{\text{H}}}{(M_{\text{Ar}} - m_e) + M_{\text{H}}} \quad (11.17)$$

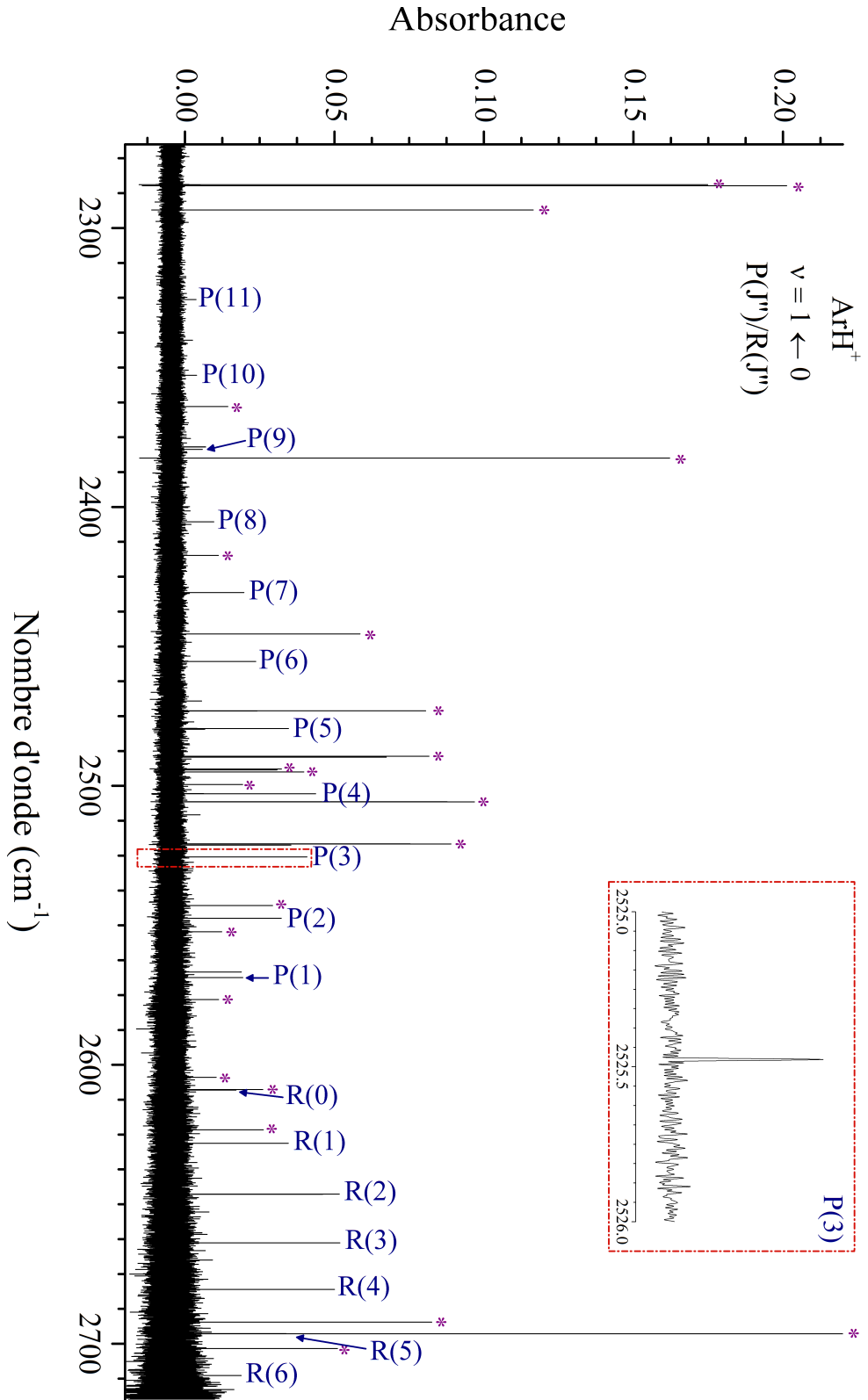


FIGURE 11.3 – Aperçu du spectre de rovibration de la bande $\nu_1 = 1 \leftarrow 0$ pure de ArH⁺. Les transitions les plus intenses du spectre correspondent à des transitions de Rydberg de l'atome d'argon. On peut également noter la présence de transitions dans la région de la branche P de ArH⁺ dues à des impuretés dans la cellule.

Paramètres	Notre travail	Cueto <i>et al.</i> [113]	Johns [111]
$U_{(1,0)}$	2688.2999(25)	2688.2997(19)	2688.3031(56)
$U_{(2,0)}$	-60.5697(27)	-60.5690(22)	-60.5738(34)
$U_{(3,0)}$	0.4938(13)	0.4933(12)	0.4946(20)
$U_{(4,0)}(.10^{-3})$	-2.50(29)	-2.35(29)	-2.65(45)
$U_{(5,0)}(.10^{-3})$	-0.095(33)	-0.115(32)	-0.081(50)
$U_{(6,0)}(.10^{-3})$	-0.0143(14)	-0.0133(13)	-0.0150(21)
$U_{(0,1)}$	10.2832125(20)	10.2830762(22)	10.283092(18)
$U_{(1,1)}$	-0.3689900(55)	-0.3690106(71)	-0.369012(11)
$U_{(2,1)}(.10^{-3})$	2.8992(48)	2.9210(47)	2.931(11)
$U_{(3,1)}(.10^{-3})$	0.0142(17)	0.0093(17)	0.0037(39)
$U_{(4,1)}(.10^{-6})$	-3.33(29)	-2.90(28)	-1.97(60)
$U_{(5,1)}(.10^{-6})$	-0.178(17)	-0.195(17)	-0.232(33)
$U_{(0,2)}(.10^{-3})$	-0.6018321(70)	-0.6018169(57)	-0.602083(63)
$U_{(1,2)}(.10^{-6})$	7.811(10)	7.8970(91)	7.857(19)
$U_{(2,2)}(.10^{-6})$	0.0672(40)	0.0147(38)	0.0272(91)
$U_{(3,2)}(.10^{-6})$	-0.02786(37)	-0.02156(35)	-0.0169(25)
$U_{(4,2)}(.10^{-6})$	-	-	-0.00103(23)
$U_{(0,3)}(.10^{-6})$	0.015464(18)	0.015408(18)	0.01514(15)
$U_{(1,3)}(.10^{-9})$	-0.320(11)	-0.387(10)	-0.300(23)
$U_{(2,3)}(.10^{-9})$	-0.0540(20)	-0.0144(18)	-0.0476(30)
$U_{(0,4)}(.10^{-12})$	-0.998(27)	-0.896(26)	-0.64(11)
$U_{(1,4)}(.10^{-12})$	-	-	-0.058(19)
$\Delta_{1,0}^{\text{Ar}}$	0.648(15)	0.182(14)	0.73(14)
$\Delta_{1,0}^{\text{H}}$	-0.3306(12)	-0.3311(12)	-0.3333(18)
$\Delta_{2,0}^{\text{H}}$	0.625(21)	0.612(22)	0.574(34)
$\Delta_{0,1}^{\text{H}}$	0.12485(43)	0.12582(44)	0.1244(37)
$\Delta_{1,1}^{\text{H}}$	0.789(27)	0.800(28)	0.851(36)
$\Delta_{0,2}^{\text{H}}$	0.933(30)	1.001(38)	0.91(10)
Nb. Trans.	362	356	
DRMS	0.64		

TABLE 11.5 – Coefficients de l'Hamiltonien de Dunham ($U_{(l,m)}$ en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{amu}^{(m+1/2)}$) pour les états vibrationnel étudiés de ArH^+ . Les valeurs de $\Delta_{l,m}$ sont sans dimension.

11.5.2 KrH⁺

KrH⁺ est une molécule diatomique dans un état électronique totalement symétrique $^1\Sigma^+$ qui possède un moment dipolaire permanent prédit à $\approx 1.944\text{D}$ [139]. La longueur de liaison à la configuration d'équilibre a été déterminée par Linnartz *et al.* [121] et équivaut à $r_e^{BO} = 1.4211904(5)\text{\AA}$. Le krypton possède six isotopes stables ($A = 78, 80, 82, 83, 84, 86$) qui possèdent une abondance naturelle respectivement de 0.35%, 2.25%, 11.6%, 11.5%, 57%, 17.3%. Le krypton possède une AP plus grande que l'argon mais très proche de celle de l'hydrogène moléculaire (section 11.2). Nous avons trouvé que le rapport des pressions partielles permettant d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit de KrH⁺ était : $P_{\text{Kr}} = 0.0130\text{mbar}$ et $P_{\text{H}_2} = 0.0020\text{mbar}$.

Etude de l'état fondamental de KrH⁺ dans l'IRL

Le spectre de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental de KrH⁺ illustré sur la figure 11.4 correspond à une moyenne de 32 enregistrements à la résolution instrumentale maximale de 0.001 cm^{-1} ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Doppler}} = 4.10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ à $T=300\text{K}$). La large gamme spectrale couverte par le spectromètre IRTF, nous a permis d'observer des transitions couvrant la gamme de $J'' = 4$ à $J'' = 17$ pour l'espèce isotopique majoritaire $^{84}\text{KrH}^+$ et $J'' = 5$ à $J'' = 14$ pour trois autres espèces isotopiques : $^{82}\text{KrH}^+$, $^{83}\text{KrH}^+$, $^{86}\text{KrH}^+$ (voir l'encadré de la figure 11.4). Nos données permettent de compléter et d'étendre à haute fréquence les transitions de rotation pure de l'état fondamental de $^{82}\text{KrH}^+$, $^{84}\text{KrH}^+$ et $^{86}\text{KrH}^+$ observées précédemment jusqu'à des valeurs de $J'' = 6$ [116, 121, 122]. A noter qu'il s'agit également des premières données de rotation pure de l'état vibrationnel fondamental obtenues en laboratoire pour l'isotopologue $^{83}\text{KrH}^+$.

Rovibration du mode ν_1 dans l'IRM

Le spectre de rovibration du mode $\nu_1 = 1 \leftarrow 0$ de KrH⁺ représenté sur la figure 11.5 a été obtenu après un moyennage de 40 enregistrements à la résolution instrumentale de 0.008 cm^{-1} ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Doppler}} = 3,5.10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ à $T=300\text{K}$). Nous avons observé des transitions pour $^{84}\text{KrH}^+$ dans les branches P et R avec des valeurs de J'' respectivement égales à : $0 - 13$ et $0 - 12$. Nous avons également observé comme pour le spectre de rotation pure plusieurs transitions pour : $^{82}\text{KrH}^+$, $^{83}\text{KrH}^+$, $^{86}\text{KrH}^+$ (voir l'encadré de la figure 11.5). Ces transitions impliquent des valeurs de J relativement faibles qui permettent de compléter les données en spectroscopie d'émission publiées par Johns [111] pour lesquelles les faibles valeurs de J sont manquantes.

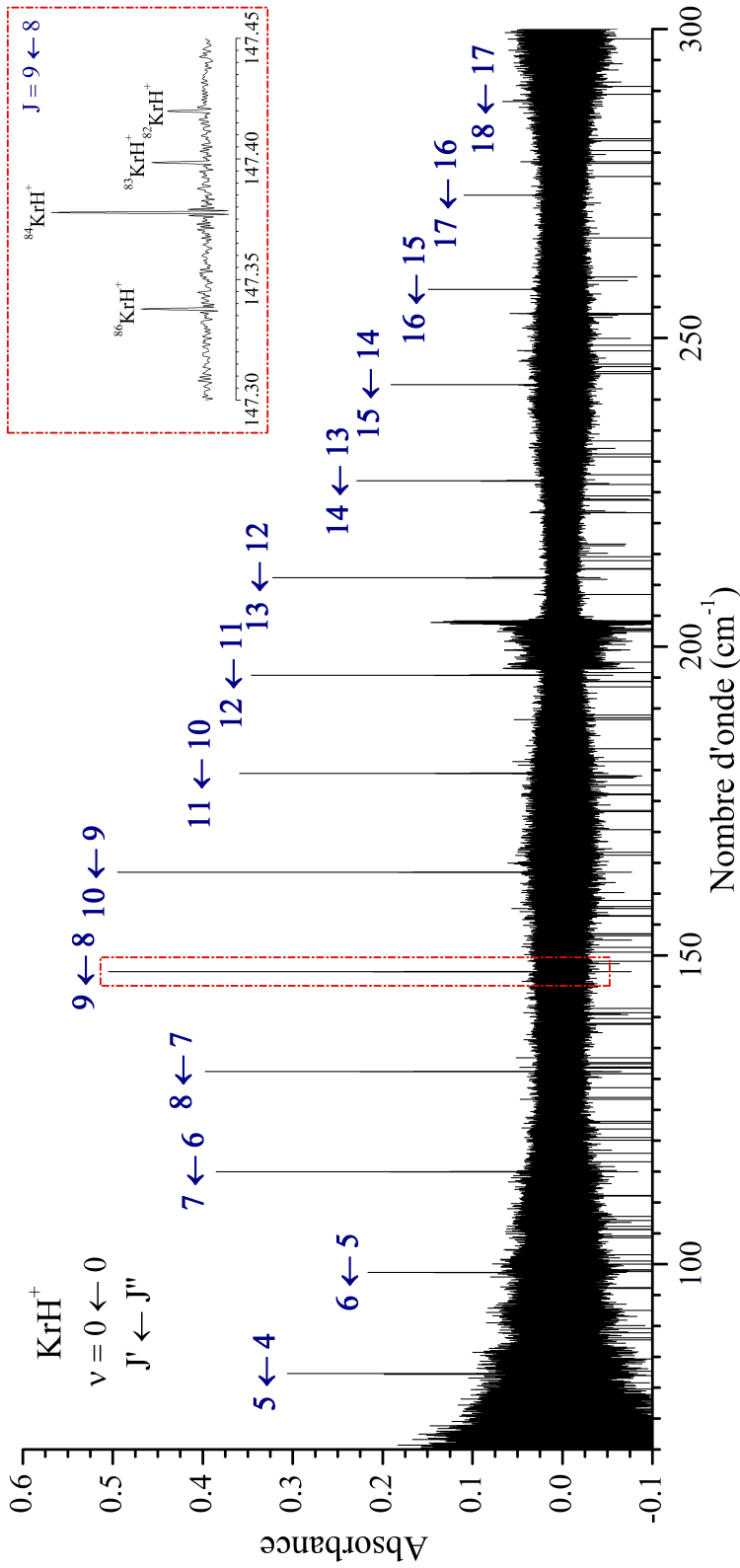


FIGURE 11.4 – Spectre de rotation pure de KrH^+ enregistré jusqu'à 300 cm^{-1} . Les nombreuses transitions négatives présentes sur le spectre correspondent à des absorptions de H_2O présentes dans le spectromètre IRTF. L'encadré est un agrandissement de la transition de rotation pure $J = 9 \leftarrow 8$ de KrH^+ dans lequel on observe la présence de quatre isotopologues de KrH^+ présent en abondance naturelle.

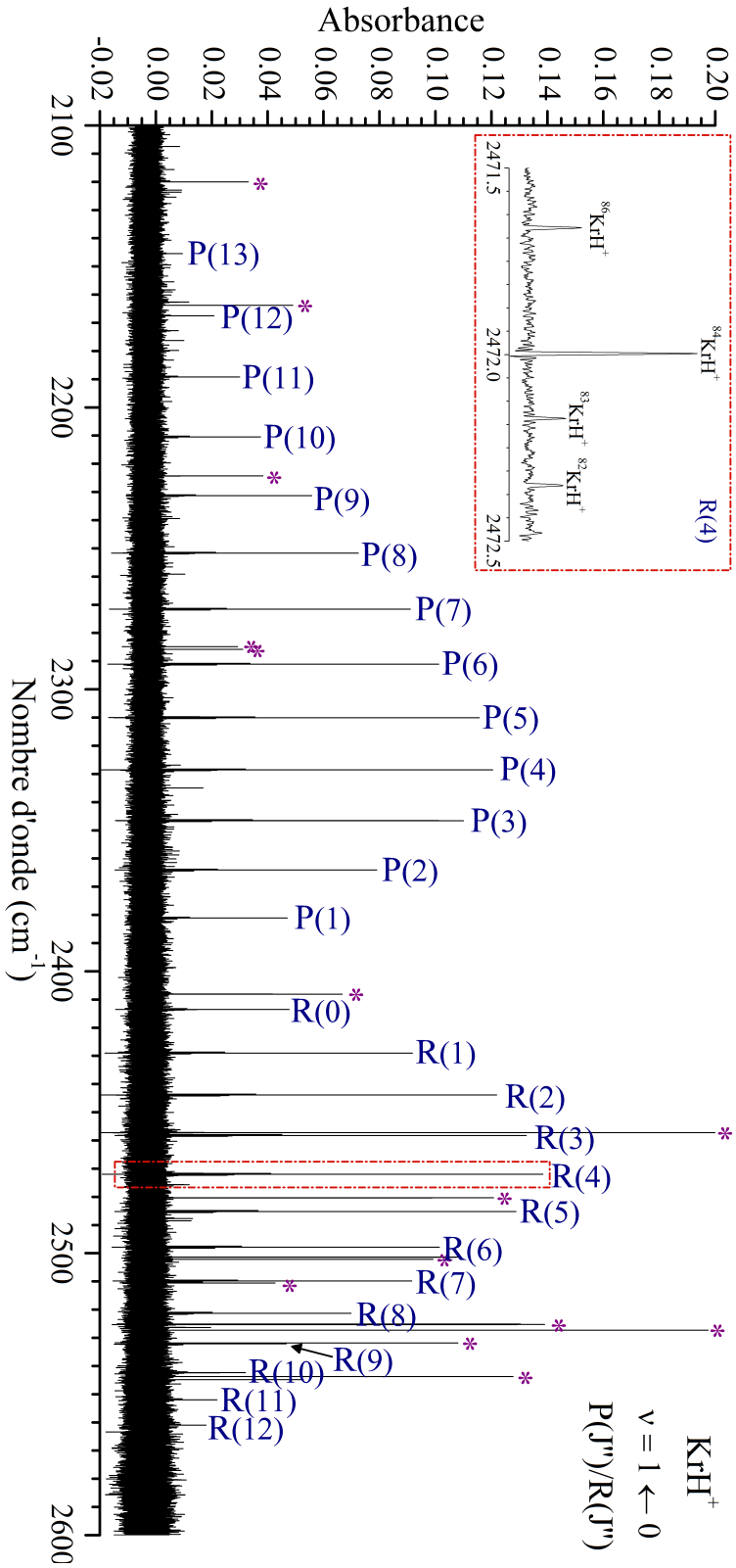


FIGURE 11.5 – Spectre de rovibration de la bande $\nu_1 = 1 \leftarrow 0$ de KrH^+ . Les nombreuses autres absorptions intenses sur le spectre sont causées par des transitions de Rydberg de l'atome de Krypton et noté par un astérisque (*). L'encadré est un agrandissement de la transition de type R avec $J'' = 4$ de la bande $\nu_1 = 1 \leftarrow 0$ de KrH^+ dans lequel on observe la présence de quatre isotopologues de KrH^+ présent en abondance naturelle.

Analyse Dunham

Nous avons inclus dans notre analyse Dunham, l'ensemble de nos données ainsi que les données de la littérature pour chacune des espèces isotopiques [111, 116, 121, 122]. L'ajustement des paramètres a été réalisé en utilisant le programme « DPARFIT ». Le résultat de l'ajustement des paramètres est reporté dans la table 11.6. Les 407 transitions prises en compte sont reproduites à la précision expérimentale avec un RMS réduit de 0,82. On constate que la précision sur l'ensemble des constantes est améliorée avec un gain jusqu'à un facteur 10 sur $U_{0,1}$.

Paramètres	Notre travail	Odashima <i>et al.</i> [122]	Johns [111]
$U_{1,0}$	2489.49722(23)	[2489.49809]*	2489.49809(34)
$U_{2,0}$	-48.32927(11)	[-48.32899]*	-48.32899(13)
$U_{0,1}$	8.34625277(65)	8.3462516(53)	8.346842(10)
$U_{1,1}$	-0.2654275(14)	[-0.2654179]*	-0.2654179(25)
$U_{2,1}$	0.00188265(55)	[0.00188098]*	0.00188098(77)
$U_{0,2}(.10^{-3})$	-0.3745040(25)	-0.3745597(56)	-0.374785(57)
$U_{1,2}(.10^{-6})$	4.0696(27)	[4.0534]*	4.0534(50)
$U_{0,3}(.10^{-9})$	7.1835(95)	7.4518(90)	7.53(12)
$U_{0,4}(.10^{-12})$	-0.855(15)	[-1.054]*	-1.054(74)
$\Delta_{0,1}^{Kr}$	0.941(32)	0.972(94)	-
$\Delta_{0,1}^H$	0.116365(89)	0.11533(18)	-
$\Delta_{0,2}^H$	0.872(12)	0.657(49)	-
Nb. Trans.	407	351	
DRMS	0.82	0.81	

* Valeur du paramètre fixé à la valeur de Johns [111]

TABLE 11.6 – Coefficients de l'Hamiltonien de Dunham ($U_{(l,m)}$ en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{amu}^{(m+1/2)}$) pour l'état vibrationnel fondamental de KrH^+ . Les valeurs de $\Delta_{l,m}$ sont sans dimension.

À partir de la valeur du coefficient $U_{0,1}$ déterminé en ajustant les paramètres du modèle et du facteur de conversion déterminé dans la section 11.3, on en déduit une longueur de liaison à l'équilibre : $r_e = 1.42119111(6) \text{ \AA}$. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par Linnartz *et al.* [121] de $r_e = 1.4211904(5) \text{ \AA}$.

Etat vibrationnel fondamental : $v = 0 \leftarrow 0$					
J'	J''	$^{86}\text{KrH}^+$	$^{84}\text{KrH}^+$	$^{83}\text{KrH}^+$	$^{82}\text{KrH}^+$
5	4		82.29605(3)		
6	5	98.62930(7)	98.65621(3)	98.66988(7)	98.68443(7)
7	6	114.93114(7)	114.97867(3)	114.98047(7)	114.99538(7)
8	7	131.17021(7)	131.20596(3)	131.22443(7)	131.24341(7)
9	8	147.33766(7)	147.37768(3)	147.39838(7)	147.41973(7)
10	9	163.42453(7)	163.46885(3)	163.49181(7)	163.51540(7)
11	10	179.42215(7)	179.47077(3)	179.49587(7)	179.52174(7)
12	11	195.32174(7)	195.37456(3)	195.40183(7)	195.42991(7)
13	12	211.11460(7)	211.17158(3)	211.20096(7)	211.23126(7)
14	13	226.79220(7)	226.85316(3)	226.88460(7)	226.91716(7)
15	14	242.34596(7)	242.41084(3)	242.44465(7)	
16	15		257.83602(3)		
17	16		273.12024(3)		
18	17		288.25511(3)		
Etat vibrationnel excité : $v = 1 \leftarrow 0$					
J'	J''	$^{86}\text{KrH}^+$	$^{84}\text{KrH}^+$	$^{83}\text{KrH}^+$	$^{82}\text{KrH}^+$
13	14		2122.9601(3)		
12	13		2145.4503(3)		
11	12	2167.2863(6)	2167.5376(3)		
10	11	2188.9553(6)	2189.2116(3)	2189.3438(6)	
9	10	2210.1996(6)	2210.4629(3)	2210.6003(6)	2210.7373(6)
8	9	2231.0107(6)	2231.2813(3)	2231.4206(6)	2231.5629(6)
7	8	2251.3807(6)	2251.6568(3)	2251.7999(6)	2251.9442(6)
6	7	2271.2985(6)	2271.5807(3)	2271.7255(6)	2271.8758(6)
5	6	2290.7554(6)	2291.0430(3)	2291.1908(6)	2291.3447(6)
4	5	2309.7410(6)	2310.0338(3)	2310.1854(6)	2310.3405(6)
3	4	2328.2464(6)	2328.5443(3)	2328.6990(6)	2328.8561(6)
2	3	2346.2614(6)	2346.5648(3)	2346.7218(6)	2346.8832(6)
1	2	2363.7782(6)	2364.0860(3)	2364.2455(6)	2364.4090(6)
0	1	2380.7863(6)	2381.0991(3)	2381.2611(6)	2381.4264(6)
1	0	2413.2411(6)	2413.5627(3)	2413.7281(6)	2413.8995(6)
2	1	2428.6694(6)	2428.9959(3)	2429.1645(6)	2429.3377(6)
3	2	2443.5549(6)	2443.8849(3)	2444.0557(6)	2444.2315(6)
4	3	2457.8873(6)	2458.2209(3)	2458.3936(6)	2458.5702(6)
5	4	2471.6579(6)	2471.9951(3)	2472.1691(6)	2472.3489(6)
6	5	2484.8598(6)	2485.1994(3)	2485.3748(6)	2485.5547(6)
7	6	2497.4822(6)	2497.8253(3)	2498.0027(6)	2498.1843(6)
8	7	2509.5190(6)	2509.8645(3)	2510.0421(6)	2510.2264(6)
9	8	2520.9615(6)	2521.3093(3)	2521.4872(6)	2521.6732(6)
10	9	2531.8007(6)	2532.1511(3)	2532.3295(6)	2532.5191(6)
11	10	2542.0316(6)	2542.3826(3)	2542.5641(6)	2542.7498(6)
12	11		2551.9964(3)		
13	12		2560.9841(3)		
14	13		2569.3371(3)		

TABLE 11.7 – Transitions expérimentales observées sur les spectres enregistrés dans l'IRL et dans l'IRM de KrH^+ . L'incertitude moyenne sur les transitions est indiquée entre parenthèses. Les valeurs sont exprimées en cm^{-1} .

11.5.3 XeH⁺

XeH⁺ est une molécule diatomique dans un état électronique fondamental $^1\Sigma^+$ qui possède un moment dipolaire permanent prédit à $\approx 1.551D$ [140]. La longueur de liaison à la configuration d'équilibre a été déterminée par Peterson *et al.* [117] et équivaut à $r_e^{BO} = 1.6028114(13)\text{\AA}$. Le xénon possède neuf isotopes stables ($A = 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136$) avec des abondances naturelles respectives de 0.1%, 0.1%, 1.9%, 26.4%, 4.1%, 21.2%, 26.9%, 10.4% et 8.9%. Le xénon possède une affinité protonique beaucoup plus grande que celle de l'hydrogène moléculaire (section 11.2). Nous avons trouvé que le rapport des pressions partielles permettant d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit pour l'acquisition du spectre de XeH⁺ était : $P_{(\text{Xe})} = 0.0045$ mbar et $P_{(\text{H}_2)} = 0.0700$ mbar. Comme énoncé dans la section 11.4, la température de la cathode pour la production de XeH⁺ n'a été refroidie qu'à une température de -80°C (en faisant circuler de l'éthanol au travers d'un cryothermostat) car le Xénon se condense à une température de -110°C produisant des conditions de décharges particulièrement instables.

Rotation pure de l'état fondamental dans l'IRL

Un aperçu de trois transitions de rotation pure de l'état fondamental de XeH⁺ est montré sur la figure 11.6. L'acquisition de ce spectre est le résultat d'un moyennage de 52 enregistrements à la résolution instrumentale maximale de 0.001 cm^{-1} ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Doppler}} = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ à $T=300\text{K}$). Les transitions observées possèdent un signal sur bruit particulièrement faible (≈ 2) comme illustré sur la figure 11.6. Néanmoins, nous avons malgré tout détecté neuf transitions de rotation pure de XeH⁺, dont sept nouvelles transitions avec des valeurs de $J'' = 9 - 11$ pour les espèces $^{129}\text{XeH}^+$, $^{131}\text{XeH}^+$, $^{132}\text{XeH}^+$. Nos résultats étendent à haute fréquence les transitions de rotation pure publiées dans la littérature [117, 118, 123] pour ces espèces isotopiques et couvrant la gamme de $J'' = 0$ à $J'' = 10$.

Rovibration du mode ν_1 dans l'IRM

Le spectre de rovibration du mode $\nu_1 = 1 \leftarrow 0$ de XeH⁺ représenté sur la figure 11.7 a été obtenu après un moyennage de 42 enregistrements à la résolution instrumentale de 0.0025 cm^{-1} ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Doppler}} = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ à $T=300\text{K}$). Nous avons observé des transitions de XeH⁺ pour six des neuf isotopes stables du xénon ($^{129}\text{XeH}^+$, $^{130}\text{XeH}^+$, $^{131}\text{XeH}^+$, $^{132}\text{XeH}^+$, $^{134}\text{XeH}^+$, $^{136}\text{XeH}^+$) avec des valeurs de J'' dans les branches P et R allant respectivement de $0 - 13$ et $0 - 12$ pour $^{132}\text{XeH}^+$. Nous avons attribué 130 transitions pour l'ensemble des différentes formes isotopiques de XeH⁺ dont 49 nouvelles transitions impliquant les espèces $^{130}\text{XeH}^+$, $^{134}\text{XeH}^+$, $^{136}\text{XeH}^+$ observées pour la première fois (voir l'encadré de la

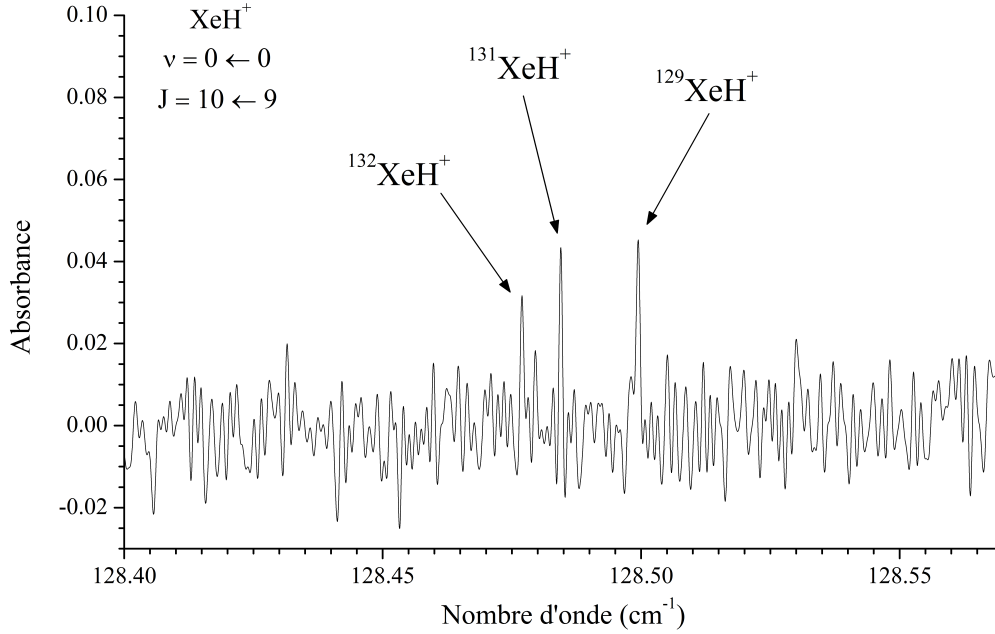


FIGURE 11.6 – Aperçu de la transition de rotation pure $J = 10 \leftarrow 9$ de $^{129}\text{XeH}^+$, $^{131}\text{XeH}^+$, $^{132}\text{XeH}^+$

figure 11.7). De plus, la précision sur la fréquence des transitions de $^{129}\text{XeH}^+$, $^{130}\text{XeH}^+$, $^{132}\text{XeH}^+$ a été améliorée d'un facteur 8 comparé aux observations de Rogers *et al.* [112].

Analyse Dunham

Pour analyser l'ensemble de nos données, nous avons utilisé comme pour KrH^+ une approche de type Dunham afin de déterminer un seul jeu de paramètres pour tenir compte de l'ensemble des isotopes. Nous avons inclus dans notre analyse Dunham, l'ensemble de nos données ainsi que les données de la littérature pour chacune des formes isotopiques de XeH^+ [112, 117, 118, 123]. L'ajustement des paramètres a été réalisé en utilisant le programme « DPARFIT ». Le résultat de l'ajustement des paramètres est reporté dans la table 11.8. Les 325 transitions prises en compte sont reproduites à la précision expérimentale avec un RMS réduit de 0,79. Nous avons réalisé deux ajustements avec le même nombre de transitions considérées mais nous avons rajouté le paramètre $\Delta_{0,2}^H$ pour l'un des ajustement. L'ajout de ce paramètre ne dégrade pas la précision des autres paramètres et améliore le rms de 10%. On constate que la précision sur l'ensemble des constantes est améliorée avec un gain jusqu'à un facteur trois sur $U_{1,0}$ qui dépend des transitions enregistrées dans l'IRM.

À partir de la valeur du coefficient $U_{0,1}$ déterminé en ajustant les paramètres du modèle

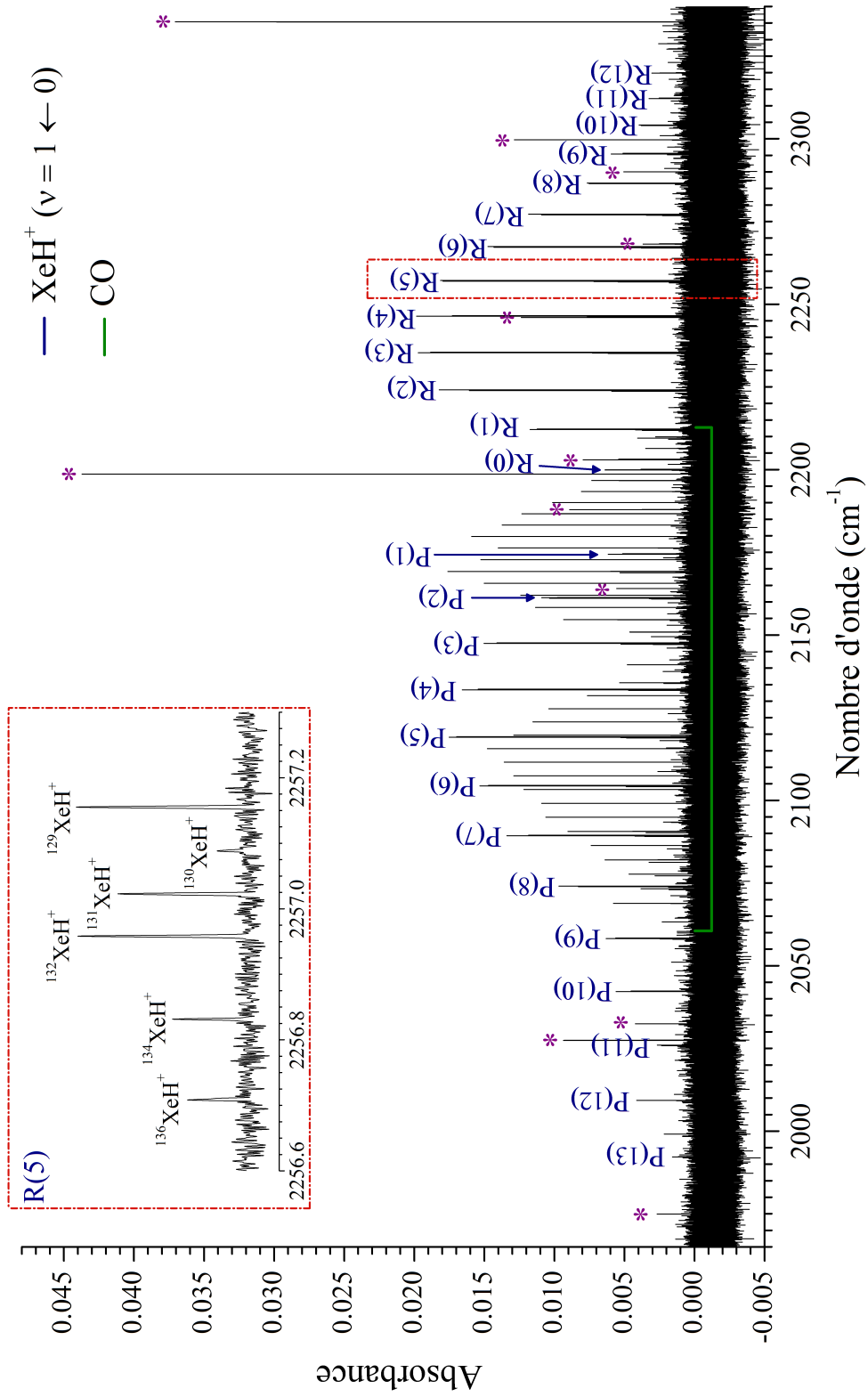


FIGURE 11.7 – Spectre d'absorption de la bande $v_1 = 1 \leftarrow 0$ de XeH^+ . On peut également observer sur le spectre des transitions de CO présent en impureté et des transitions Rydberg de Kr noté par un astérisque (*).

Paramètres	Notre Travail (1)	Notre Travail (2)	Ting et Amano [118]	Ohtaki <i>et al.</i> [123]	Rogers <i>et al.</i> [112]
$U_{1,0}$	2270.18077(43)	2270.18053(49)	[2270.1799]*	[2270.1799]*	2270.1799(11)
$U_{2,0}$	-41.32853(21)	-41.32866(24)	[-41.32830]*	[-41.32830]*	-41.32830(34)
$U_{0,1}$	6.5619318(20)	6.5619286(21)	6.5619256(70)	6.5619216(22)	6.561914(50)
$U_{1,1}$	-0.1867421(50)	-0.1867243(55)	-0.186689(15)	-0.1866875(87)	-0.186739(14)
$U_{2,1}$	0.0005660(24)	0.0005689(26)	0.0005608(56)	0.0005606(32)	0.0005654(35)
$U_{0,2}(.10^{-3})$	-0.2190213(49)	-0.2189960(23)	-0.2189883(42)	-0.2189868(25)	-0.21915(34)
$U_{1,2}(.10^{-6})$	1.1018(85)	0.9437(38)	0.9313(77)	0.9266(47)	1.108(37)
$U_{0,3}(.10^{-9})$	2.5451(65)	2.5699(70)	2.549(13)	2.5521(77)	2.67(67)
$\Delta_{0,1}^{Xe}$	0.526(16)	0.511(18)	0.359(37)	0.483(45)	-
$\Delta_{0,1}^H$	-0.01469(25)	-0.01639(27)	-0.0874(86)	-0.0150(30)	-
$\Delta_{0,2}^H$	0.435(22)	-	-	-	-
Nb. Trans	325	325	268	-	-
DRMS	0.7984	0.9210	-	-	-

* Valeur du paramètre fixé à la valeur de Rogers *et al.* [112]

TABLE 11.8 – Coefficients de l'Hamiltonien de Dunham ($U_{(l,m)}$ en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{amu}^{(m+l/2)}$) pour l'état vibrationnel fondamental de XeH^+ . Les valeurs de $\Delta_{l,m}$ sont sans dimension.

et du facteur de conversion déterminé dans la section 11.3, on en déduit une longueur de liaison à l'équilibre : $r_e = 1.60281129(24) \text{ \AA}$. On constate une légère amélioration par rapport à la valeur de $r_e = 1.6028114(13) \text{ \AA}$ obtenue par Peterson *et al.* [117] déduite du coefficient $U_{0,1}$ de Rogers *et al.* [112]. Comme on pouvait s'y attendre, l'atome de xénon étant plus gros que l'atome de krypton cette valeur est légèrement plus grande que celle obtenue pour KrH^+ ($r_e = 1.42119111(6) \text{ \AA}$).

Etat vibrationnel fondamental : $v = 0 \leftarrow 0$							
J'	J''	$^{136}\text{XeH}^+$	$^{134}\text{XeH}^+$	$^{132}\text{XeH}^+$	$^{131}\text{XeH}^+$	$^{130}\text{XeH}^+$	$^{129}\text{XeH}^+$
10	9			128.4768(5)	128.4844(5)		128.4993(5)
11	10			141.1236(5)	141.1317(5)		141.1481(5)
12	11			153.7129(5)	153.7215(5)		153.7397(5)
Etat vibrationnel excité : $v = 1 \leftarrow 0$							
J'	J''	$^{136}\text{XeH}^+$	$^{134}\text{XeH}^+$	$^{132}\text{XeH}^+$	$^{131}\text{XeH}^+$	$^{130}\text{XeH}^+$	$^{129}\text{XeH}^+$
13	14			1974.8926(3)			1975.0374(3)
12	13			1992.1663(3)			1992.3158(3)
11	12			2009.1390(3)	2009.1889(3)		2009.2916(3)
10	11	2025.6072(5)	2025.7049(5)	2025.8050(3)	2025.8558(3)		2025.9605(3)
9	10			2042.1581(3)	2042.2103(3)		2042.3172(3)
8	9	2057.9891(5)	2058.0898(5)	2058.1943(3)	2058.2471(3)		2058.3557(3)
7	8	2073.6976(5)	2073.8006(5)	2073.9064(3)	2073.9606(3)		2074.0711(3)
6	7	2089.0779(5)	2089.1823(5)	2089.2901(3)	2089.3453(3)		2089.4577(3)
5	6	2104.1240(5)	2104.2306(5)	2104.3400(3)	2104.3959(3)		2104.5105(3)
4	5	2118.8311(5)	2118.9387(5)	2119.0505(3)	2119.1074(3)	2119.1651(7)	2119.2238(3)
3	4	2133.1934(5)	2133.3035(5)	2133.4164(3)	2133.4738(3)	2133.5334(7)	2133.5923(3)
2	3	2147.2066(5)	2147.3178(5)	2147.4323(3)	2147.4908(3)		2147.6107(3)
1	2	2160.8640(5)	2160.9765(5)	2161.0926(3)	2161.1518(3)		2161.2739(3)
0	1	2174.1596(5)	2174.2739(5)	2174.3927(3)	2174.4526(3)		2174.5760(3)
1	0	2199.6526(5)	2199.7696(5)	2199.8898(3)	2199.9524(3)		2200.0778(3)
2	1	2211.8361(5)	2211.9541(5)	2212.0763(3)	2212.1390(3)		2212.2658(3)
3	2	2223.6389(5)	2223.7585(5)	2223.8814(3)	2223.9443(3)	2224.0085(7)	2224.0732(3)
4	3	2235.0545(5)	2235.1755(5)	2235.2997(3)	2235.3633(3)	2235.4268(7)	2235.4934(3)
5	4	2246.0792(5)	2246.2010(5)	2246.3263(3)	2246.3904(3)	2246.4558(7)	2246.5215(3)
6	5	2256.7063(5)	2256.8296(5)	2256.9563(3)	2257.0209(3)	2257.0864(7)	2257.1533(3)
7	6	2266.9328(5)	2267.0563(5)	2267.1839(3)	2267.2490(3)	2267.3147(7)	2267.3825(3)
8	7	2276.7515(5)	2276.8765(5)	2277.0048(3)	2277.0706(3)	2277.1373(7)	2277.2048(3)
9	8	2286.1579(5)	2286.2847(5)	2286.4139(3)	2286.4803(3)	2286.5465(7)	2286.6150(3)
10	9	2295.1488(5)	2295.2756(5)	2295.4058(3)	2295.4719(3)		2295.6084(3)
11	10			2303.9759(3)			2304.1788(3)
12	11			2312.1202(3)	2312.1863(3)		2312.3236(3)
13	12			2319.8321(3)	2319.8994(3)		2320.0364(3)
14	13			2327.1078(3)	2327.1753(3)		2327.3137(3)

TABLE 11.9 – Transitions expérimentales observées sur les spectres enregistrés dans l'IRL et dans l'IRM de XeH^+ . L'incertitude moyenne sur les transitions est indiquée entre parenthèses. Les valeurs sont exprimées en cm^{-1} .

Chapitre 12

Étude par spectroscopie IRTF de deux molécules protonées triatomiques : N_2H^+ et HCO^+

Sommaire

12.1 Le cation N_2H^+	164
12.1.1 Introduction	164
12.1.2 Étude du mode de rovibration ν_1 de N_2H^+	165
12.1.3 Spectroscopie de rotation pure de N_2H^+	168
12.2 HCO^+	172
12.2.1 Introduction	172
12.2.2 Etude du mode de rovibration ν_1 de HCO^+	173

12.1 Le cation N_2H^+

12.1.1 Introduction

N_2H^+ est une molécule triatomique linéaire de symétrie C_∞ qui possède un état électronique fondamental de symétrie $^1\Sigma^+$ [141]. Cette molécule possède trois modes de vibration (figure 12.1) : deux modes d'élongations, ν_1 et ν_3 et un mode de pliage ν_2 . Amano *et al.* [142] ont déterminé par substitution isotopique la longueur des liaisons N-N [$R_{N-N} = 1.092698(26)\text{\AA}$] et N-H [$R_{N-H} = 1.03460(14)\text{\AA}$] à l'équilibre.

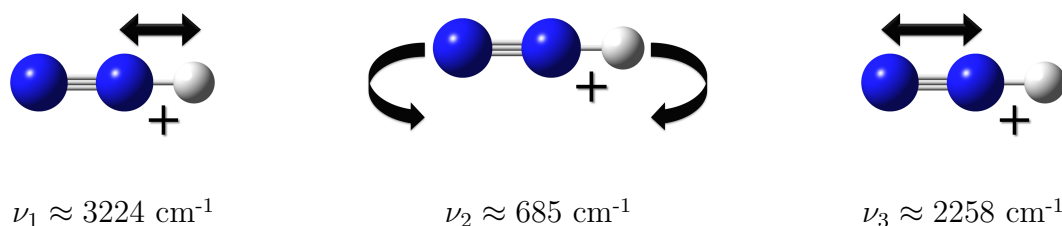


FIGURE 12.1 – Représentation des trois modes de vibration de N_2H^+

N_2H^+ est une molécule produite par protonation d'une molécule de N_2 neutre, N_2H^+ a été identifiée dans le milieu interstellaire dès 1974 [143–145] grâce à sa transition $J = 1 \rightarrow 0$ qui émet à 93,174 GHz, une région du spectre électromagnétique où l'atmosphère terrestre est transparente facilitant la détection par des instruments d'observation au sol. Cette molécule joue également un rôle de traceur dans la chimie de l'azote compte tenu de la difficulté de sonder directement la présence de N_2 , molécule qui ne possède pas de spectre de rotation pure ni de spectre de rovibration.

N_2H^+ possède un fort moment dipolaire permanent d'environ 3,4 D [146], ce qui a permis à plusieurs groupes d'étudier son état vibrationnel fondamental par spectroscopie de rotation pure en laboratoire jusqu'à 2 THz ($\approx 66 \text{ cm}^{-1}$), avec des techniques de spectroscopie micro-ondes, submillimétriques et des lasers IRL accordables (table 12.1). Les états vibrationnels excités ont également été étudiés majoritairement par spectroscopie submillimétrique et par spectroscopie laser d'absorption IR (table 12.1). Le mode d'élongation de la liaison N-H (ν_1), centrée à $3223.9538 \text{ cm}^{-1}$ a été observé par Gudeman *et al.* [147] dans une décharge refroidie à l'azote liquide en utilisant une technique de modulation de vitesse des ions produits en décharge. Le mode de pliage ν_2 centré à 685.2510 cm^{-1} , et le mode d'élongation de la liaison N-N centré à $2257.8667 \text{ cm}^{-1}$, ont été observés respectivement par Sears [148] et Foster et McKellar [149], en associant une source diode laser ajustable et une décharge en cathode creuse modulée et refroidie à l'azote liquide. Nakanaga *et al.* [150] est à notre connaissance la seule étude ayant utilisé un spectromètre

IRTF pour étudier un état vibrationnel excité (ν_1) de N₂H⁺ avant notre travail.

Bande	Centre de Bande	Références
(000) ← (000)	-	[141, 142, 151–156]
ν_1 (100) ← (000)	3233.9608(2) cm ⁻¹	[142, 147, 154, 157, 158],[150]*
ν_2 (010) ← (000)	685.2510(4) cm ⁻¹	[142, 148]
ν_3 (001) ← (000)	2257.8667(13) cm ⁻¹	[142, 149]

* Données obtenues par spectroscopie IRTF

TABLE 12.1 – Résumé de l’ensemble des travaux de spectroscopie pour les modes vibrationnels fondamentaux de N₂H⁺.

12.1.2 Étude du mode de rovibration ν_1 de N₂H⁺

Détails expérimentaux

Le spectre IR de rovibration de la bande ν_1 (100) ← (000) de N₂H⁺ centré autour de 3224 cm⁻¹ a été enregistré avec le spectromètre IRTF de la ligne AILES. Nous avons utilisé les mêmes paramètres que pour H₃⁺ : la séparatrice KBr, le détecteur InSb, la lampe tungstène comme source ainsi que des fenêtres en CaF₂ montées sur la cellule avec 24 m de trajet optique. Nous avons également utilisé le même filtre optique passe-bande (1800-4000 cm⁻¹) afin de limiter la perception du bruit causé par l’émission du plasma par le détecteur. Pour produire N₂H⁺, nous avons réalisé une décharge dans un flux continu de 0.085 mbar d’un mélange H₂ et N₂ avec un rapport de 6 : 1 (0.073 mbar de H₂ et 0.012 mbar de N₂), avec un courant de 0.7 A délivré par notre alimentation continue. Une résolution instrumentale de 0.006 cm⁻¹ a été choisie afin d’être inférieure à l’élargissement Doppler de cette molécule dans cette gamme spectrale qui est estimé à 0.073 cm⁻¹ à 3200 cm⁻¹ pour une température de 300K. La figure 12.2 montre le spectre obtenu après une moyenne de 64 enregistrements pour un temps d’accumulation d’environ 50 minutes.

Analyse

À partir du spectre que nous avons obtenu, nous avons pu attribuer 40 transitions avec un rapport S/B d’environ 15 pour les transitions les plus intenses (table 12.4). Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par Owrutsky *et al.* [157] et Nakanaga *et al.* [150]. L’Hamiltonien effectif pour calculer les niveaux d’énergie vibrationnels d’une molécule linéaire est :

$$E(v, J) = \nu_0 + BJ(J + 1) - D[J(J + 1)]^2 + H[J(J + 1)]^3 + \dots \quad (12.1)$$

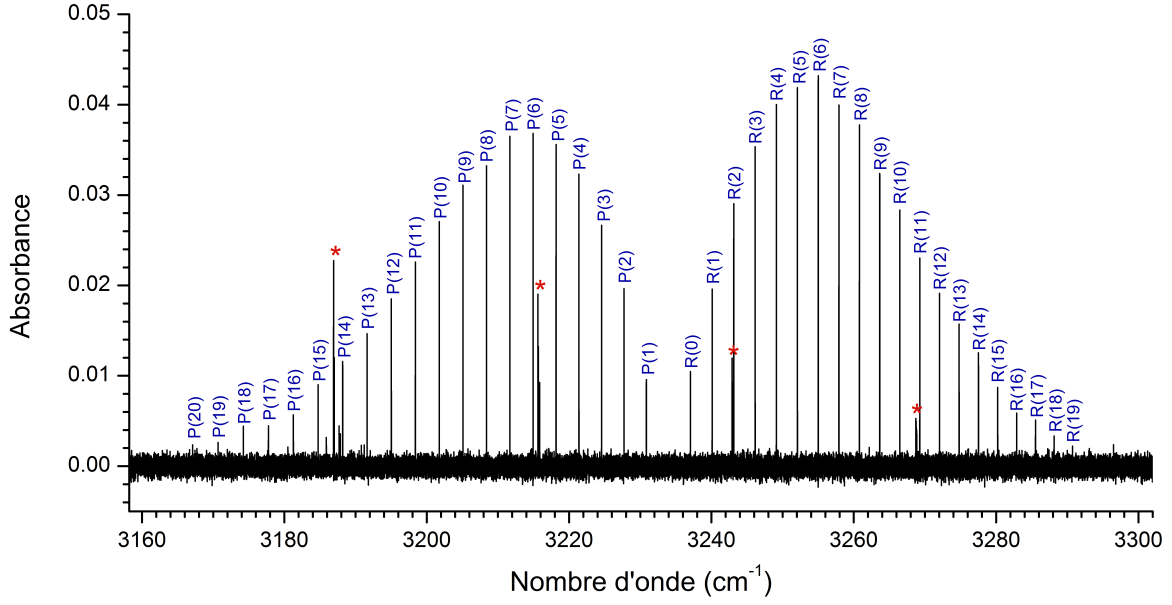


FIGURE 12.2 – Spectre de rovibration du mode ν_1 de N_2H^+ enregistrée avec le spectromètre IRTF. Les absorptions marquées d’un astérisque (*) correspondent à des transitions du radical NH produit dans la décharge.

L’ajustement des paramètres du modèle pour l’étude de la bande $(100) \leftarrow (000)$ de N_2H^+ a été réalisé avec la suite de programme SPFIT/SPCAT en incluant les données de la littérature de cette bande. L’ajout des transitions de rovibration que nous avons enregistrées, nous a permis d’améliorer fortement la précision du centre de bande (table 12.2). Les constantes rotationnelles B et D sont en bon accord avec les valeurs publiées par Amano *et al.* [142]. L’ajout de nos transitions de rovibration nous a permis de déterminer un paramètre de distortion centrifuge d’ordre plus élevé (H_1).

Constantes	Notre travail	Cazzoli <i>et al.</i> [156]	Amano <i>et al.</i> [142]	Nakanaga <i>et al.</i> [150]	Owrutsky <i>et al.</i> [157]
ν_0 (MHz/cm ⁻¹)	96951708,74(97)/ 3233,960900(32)	-	-	96951472(24)/ 3233,9530(8)	96951705,7(60)/ 3233,9608(2)
B_0	46586,87476(27)	46586,87549(18)	46586,8766(13)	46586,9(10)	46586,870(48)
D_0 (.10 ⁻³)	87,9601(60)	87,9655(44)	87,980(17)	87,78(75)	87,3(16)
H_0 (.10 ⁻⁶)	0,086(15)	0,096(11)	0,119(45)	-	-
B_1	46208,9930(37)	-	46208,9981(24)	46208,72(90)	46209,08(66)
D_1 (.10 ⁻³)	87,390(49)	-	87,453(31)	87,24(69)	87,7(10)
H_1 (.10 ⁻⁶)	0,162(36)	-	-	-	-
Nb. Trans	95	-	-	-	-
DRMS	0.83	-	-	-	-

TABLE 12.2 – Constantes moléculaires de l’état vibrationnel fondamental et du mode ν_1 de N_2H^+ déterminées après l’ajustement des paramètres (en cm⁻¹)

Calcul de la température rotationnelle de N_2H^+

Nous avons déterminé la température rotationnelle de N_2H^+ afin d'avoir une information sur l'impact du refroidissement de la cathode sur les molécules. En supposant une distribution de populations de Boltzmann, on peut déterminer la valeur de la température rotationnelle T_{rot} à partir de l'absorbance des raies de rovibration notée $A(J)$, d'après la formule [159] :

$$A(J) = A_0 \cdot H_J \cdot g_J \cdot e^{-E_g(J)/(k_B \cdot T_{rot})} \quad (12.2)$$

Où A_0 est une constante de normalisation arbitraire pour l'absorbance, k_B est la constante de Boltzmann, H_J est le facteur de Hönl-London, g_J est la dégénérescence du niveau rotationnel qui vaut $(2J+1)$, et $E_g(J)$ est l'énergie du niveau rotationnel de l'état inférieur.

Pour une molécule polyatomique linéaire dans un état singulet sigma, le facteur de Hönl-London vaut respectivement :

$$H_J = \frac{J^2}{J(2J+1)} \quad \text{pour } \Delta J = -1 \text{ (Branche P)} \quad (12.3)$$

Et,

$$H_J = \frac{(J+1)^2}{J(2J+1)} \quad \text{pour } \Delta J = +1 \text{ (Branche R)} \quad (12.4)$$

En remplaçant respectivement les équations 12.3 et 12.4 dans l'équation 12.2, on obtient deux nouvelles équations pour les branches P et R :

$$A_{(P,J)} = A_0 \cdot J \cdot e^{-E_g(J)/(k_B \cdot T_{rot})} \iff -\ln\left(\frac{A_{(P,J)}}{J}\right) = E_g(J) \cdot \frac{1}{(k_B \cdot T_{rot})} - \ln A_0 = S_P \quad (12.5)$$

$$A_{(R,J)} = A_0 \cdot (J+1) \cdot e^{-E_g(J)/(k_B \cdot T_{rot})} \iff -\ln\left(\frac{A_{(R,J)}}{(J+1)}\right) = E_g(J) \cdot \frac{1}{(k_B \cdot T_{rot})} - \ln A_0 = S_R \quad (12.6)$$

On en déduit la température rotationnelle T_{rot} en réalisant une régression linéaire sur les courbes S_P et S_R en fonction de $E_g(J)$ comme illustré sur la figure 12.3). Nous avons déterminé une température rotationnelle pour N_2H^+ de $185.6 \pm 1.5K$. Cette température (inférieur à 300K) indique qu'il y a eu un effet de refroidissement des molécules présentes dans le plasma par collisions sur les parois de la cathode refroidie à l'azote liquide.

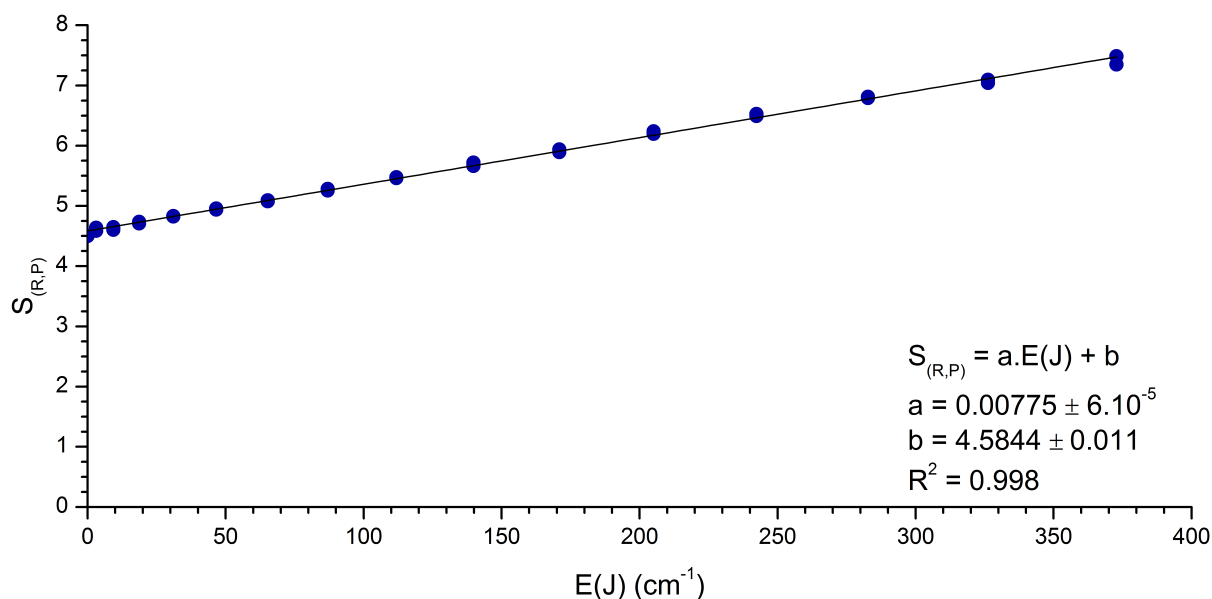


FIGURE 12.3 – Détermination de la température rotationnelle de N_2H^+ produit dans la décharge (figure 12.2).

Simulation de la bande $(100) \leftarrow (000)$ de N_2H^+

À l'aide du logiciel PGOPHER, nous avons simulé un spectre théorique du mode ν_1 de N_2H^+ , illustré sur la figure 12.4. La simulation a été réalisée pour une température de 185K et nous avons utilisé les constantes rotationnelles expérimentales de la table 12.2 déterminées précédemment.

On constate que le spectre simulé reproduit précisément la fréquence des transitions expérimentales et que les intensités prédites comme résultant de la distribution de Boltzmann à 185K sont en excellent accord avec les mesures expérimentales.

12.1.3 Spectroscopie de rotation pure de N_2H^+

Le spectre IRL de rotation pure de N_2H^+ a été enregistré avec le spectromètre IRTF de la ligne AILES. Nous avons utilisé la séparatrice Mylar de 50 μ m d'épaisseur, et un bolomètre refroidi à 1.6K. L'émission synchrotron a été utilisée comme source de rayonnement IRL. La cellule à décharge était équipée de fenêtres en polypropylène de 60 μ m d'épaisseur et alignée pour un trajet optique à l'intérieur de la cellule de 20 mètres. Les conditions de décharge pour la production de N_2H^+ sont identiques à celles utilisées pour l'enregistrement du mode ν_1 de N_2H^+ dans l'IRM. Nous avons utilisé la résolution instrumentale maximale de 0.001 cm^{-1} qui est supérieure à l'élargissement Doppler de cette

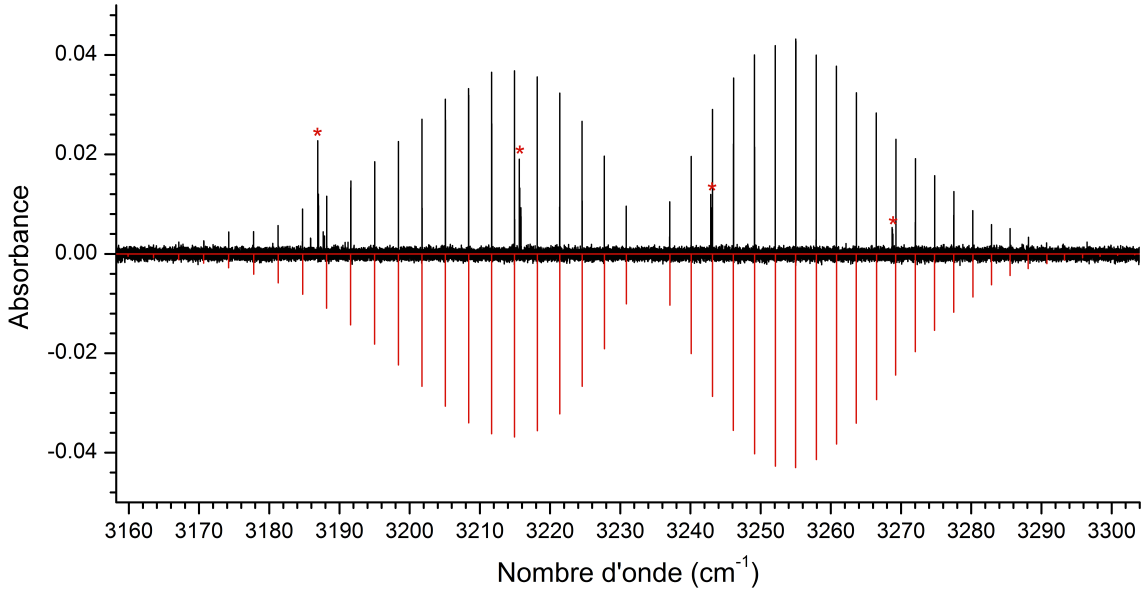


FIGURE 12.4 – Comparaison entre le spectre expérimental (en noir) et le spectre simulé à 185K (en rouge) du mode ν_1 de N_2H^+ .

molécule dans cette gamme spectrale (estimé à 10^{-4} cm^{-1} à 40 cm^{-1} pour une température de 300K). Le spectre de la figure 12.5 a été obtenu en moyennant 100 enregistrements équivalents à un temps d'accumulation d'environ 5h.

À partir du spectre de la figure 12.5, nous avons attribué cinq transitions avec un S/B particulièrement faible d'à peine un facteur 2 (table 12.3). Les fréquences dérivées de ces transitions sont cependant en très bon accord avec celles obtenues par Verhoeve *et al.* [155] et Cazzoli *et al.* [156] bien que moins précises.

J'	J''	Ce travail		Littérature
		(cm^{-1})	(MHz)	(MHz)
8	7	24,85764(80)	745214,(15)	745209,868(30) [142]
9	8	27,96277(50)	838303,(15)	838307,1(10) [155]
10	9	31,06739(50)	931377,(15)	931386,2(10) [155]
11	10	34,17152(50)	1024436,(15)	1024443,025(30) [156]
12	11	37,27515(50)	1117481,(25)	1117477,151(30) [156]

TABLE 12.3 – Fréquences des transitions de rotation pure de l'état fondamental de N_2H^+ que nous avons observées.

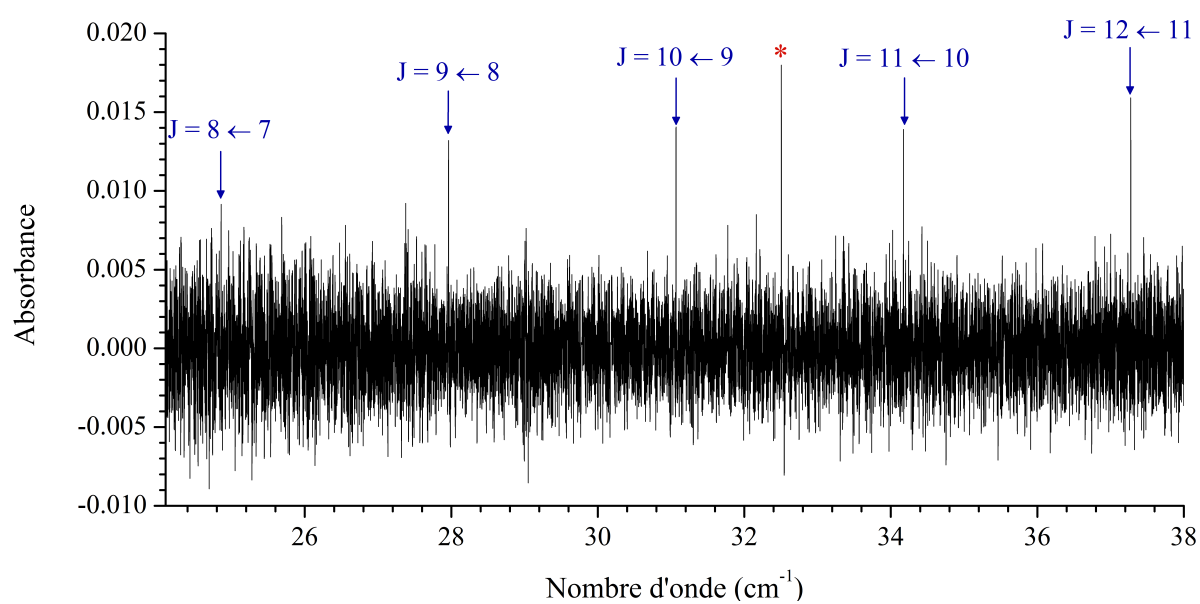


FIGURE 12.5 – Transitions de rotation pure dans l'état fondamental de N_2H^+ . La transition marquée d'un astérisque (*) correspond à une absorption du radical NH produit dans la décharge.

J'	v'	J''	v''	Freq. Exp.	$o - c$	J'	v'	J''	v''	Freq. Exp.	$o - c$
1	000	0	000	93173.3977(10) ^{a,*}	0.00000	5	100	6	000	3214.93749(14)	-0.00017
2	000	1	000	186344.6844(20) ^{a,*}	0.00003	4	100	5	000	3218.17070(14)	0.00013
3	000	2	000	279511.7491(30) ^{a,*}	0.00004	3	100	4	000	3221.37869(16)	0.00006
4	000	3	000	372672.4808(30) ^{a,*}	-0.00012	2	100	3	000	3224.56166(19)	-0.00010
5	000	4	000	465824.7770(300) ^{b,*}	0.0077	1	100	2	000	3227.71947(25)	-0.00043
6	000	5	000	558966.5030(300) ^{b,*}	-0.0007	0	100	1	000	3230.85268(50)	-0.00029
7	000	6	000	652095.5700(300) ^{b,*}	-0.0043	1	100	0	000	3237.04448(46)	0.00086
8	000	7	000	745209.8680(300) ^{b,*}	-0.0031	2	100	1	000	3240.10114(26)	0.00008
9	000	8	000	838307.1(1.0) ^{c,*}	-0.1849	3	100	2	000	3243.13311(18)	-0.00004
10	000	9	000	931386.2(1.0) ^{c,*}	0.4929	4	100	3	000	3246.13968(14)	-0.00015
11	000	10	000	1024443.0250(300) ^{b,*}	-0.0041	5	100	4	000	3249.12100(13)	-0.00002
12	000	11	000	1117477.1510(300) ^{b,*}	0.0073	6	100	5	000	3252.07657(12)	-0.00008
13	000	12	000	1210486.9(1.4) ^{c,*}	0.9563	7	100	6	000	3255.00676(12)	0.00010
14	000	13	000	1303467.8(1.4) ^{c,*}	0.4770	8	100	7	000	3257.91110(12)	0.00012
15	000	14	000	1396419.2050(300) ^{b,*}	0.0288	9	100	8	000	3260.78953(13)	-0.00002
16	000	15	000	1489339.3620(300) ^{b,*}	-0.0368	10	100	9	000	3263.64211(15)	-0.00018
17	000	16	000	1582225.8980(300) ^{b,*}	0.0106	11	100	10	000	3266.46903(17)	-0.00012
19	000	18	000	1767889.7(1.8) ^{c,*}	0.4471	12	100	11	000	3269.27036(22)	0.00031
21	000	20	000	1953392.3(1.8) ^{c,*}	-0.1652	13	100	12	000	3272.04482(27)	-0.00012
1	100	0	100	92417.6220(540) ^{d,*}	-0.0144	14	100	13	000	3274.79406(32)	0.00031
4	100	3	100	369649.5860(300) ^{e,*}	0.0128	15	100	14	000	3277.51704(39)	0.00063
5	100	4	100	462046.2730(300) ^{e,*}	0.0349	16	100	15	000	3280.21344(57)	0.00057
6	100	5	100	554432.4080(300) ^{e,*}	-0.0106	17	100	16	000	3282.88453(90)	0.00146
7	100	6	100	646805.9900(300) ^{e,*}	-0.0293	18	100	17	000	3285.52743(89)	0.00050
29	100	30	000	3130.08730(500) ^f	-0.00170	19	100	18	000	3288.14416(130)	-0.00025
28	100	29	000	3133.89430(500) ^f	-0.00097	20	100	19	000	3290.73519(184)	-0.00024
27	100	28	000	3137.67540(500) ^f	-0.00321	21	100	20	000	3293.30080(500) ^f	0.00084
26	100	27	000	3141.44240(500) ^f	0.00348	22	100	21	000	3295.83680(500) ^f	-0.00112
25	100	26	000	3145.17640(500) ^f	0.00030	23	100	22	000	3298.34580(500) ^f	-0.00346
24	100	25	000	3148.88740(500) ^f	-0.00269	24	100	23	000	3300.83180(500) ^f	-0.00212
23	100	24	000	3152.57640(500) ^f	-0.00438	25	100	24	000	3303.28680(500) ^f	-0.00505
22	100	23	000	3156.25140(500) ^f	0.00330	26	100	25	000	3305.71990(500) ^f	-0.00310
21	100	22	000	3159.89740(500) ^f	0.00544	27	100	26	000	3308.13090(500) ^f	0.00358
20	100	21	000	3163.51740(500) ^f	0.00513	28	100	27	000	3310.49990(500) ^f	-0.00484
19	100	20	000	3167.10792(181)	-0.00105	29	100	28	000	3312.85690(500) ^f	0.00167
18	100	19	000	3170.68302(162)	0.00107	30	100	29	000	3315.18290(500) ^f	0.00417
17	100	18	000	3174.22989(117)	-0.00126	31	100	30	000	3317.47690(500) ^f	0.00171
16	100	17	000	3177.75497(111)	-0.00151	32	100	31	000	3319.74990(500) ^f	0.00533
15	100	16	000	3181.25897(88)	0.00110	33	100	32	000	3321.99090(500) ^f	0.00407
14	100	15	000	3184.73496(53)	-0.00027	34	100	33	000	3324.20990(500) ^f	0.00799
13	100	14	000	3188.18886(44)	0.00037	35	100	34	000	3326.39190(500) ^f	0.00211
12	100	13	000	3191.61722(36)	-0.00034	36	100	35	000	3328.55090(500) ^f	0.00049
11	100	12	000	3195.02228(28)	-0.00010	37	100	36	000	3330.68090(500) ^f	-0.00284
10	100	11	000	3198.40325(23)	0.00038	38	100	37	000	3332.79490(500) ^f	0.00515
9	100	10	000	3201.75911(18)	0.00017	39	100	38	000	3334.86790(500) ^f	-0.00049
8	100	9	000	3205.09038(16)	-0.00015	40	100	39	000	3336.91990(500) ^f	0.00026
7	100	8	000	3208.39783(15)	0.00026	42	100	41	000	3340.93300(500) ^f	-0.00683
6	100	7	000	3211.67973(14)	-0.00024						

Ref : ^a CDMS, ^b Cazzoli *et al.* [156], ^c Verhoeve *et al.* [155], ^d Ho *et al.* [154], ^e Amano *et al.* [142], ^f Owrutsky *et al.* [157]

TABLE 12.4 – Tableau des transitions incluses lors de l’ajustement des paramètres pour l’analyse du mode ν_1 de N_2H^+ . Les valeurs sont en cm^{-1} exceptées celles avec un astérique (*) en MHz

12.2 HCO^+

12.2.1 Introduction

HCO^+ est une molécule isoélectronique à N_2H^+ . Cette molécule triatomique linéaire de symétrie C_∞ possède un état électronique fondamental de symétrie $^1\Sigma^+$ [160]. Elle possède trois modes de vibrations (figure 12.5) : deux modes d'élongations, ν_1 et ν_3 et un mode de pliage (ν_2). Les longueurs des liaisons C-H ($R_{C-H} = 1.0930(1)\text{\AA}$) et C-O ($R_{C-O} = 1.1071(2)\text{\AA}$) ont été déterminées par substitution isotopique par Woods *et al.* [160] en 1981.

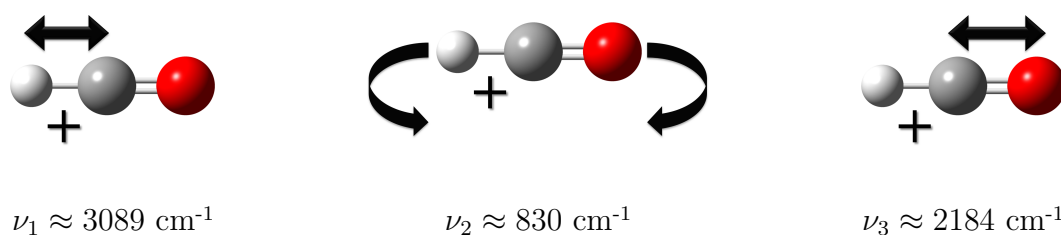


TABLE 12.5 – Représentation des trois modes de vibration de HCO^+

HCO^+ est produit par protonation de CO. Il s'agit du premier ion moléculaire détecté dans le milieu interstellaire [161]. Il est considéré comme étant particulièrement abondant dans de nombreuses sources astrophysiques [162, 163].

Le mode vibrationnel fondamental de HCO^+ a été étudié par spectroscopie MW jusqu'à 1,6 THz soit environ 53 cm^{-1} (table 12.6). Les trois modes vibrationnels excités : ν_1 centré à 3089 cm^{-1} [164, 165], ν_2 centré à 828 cm^{-1} [166, 167] et ν_3 centré à 2184 cm^{-1} [149, 168] ont tous été observés pour la première fois en ro vibration par spectroscopie laser IR couplée avec des techniques de modulation avant d'être observés en rotation pure par spectroscopie MW [169–171].

Nous avons observé pour la première fois par spectroscopie IRTF, le spectre de ro vibration du mode ν_1 de HCO^+ avec notre cellule à décharge en cathode creuse.

Bande	Centre de Bande	Références
(000) \leftarrow (000)	-	[152, 153, 156, 160, 171–174]
ν_1 (100) \leftarrow (000)	$3088.73951(31) \text{ cm}^{-1}$	[164, 165, 170, 171, 175]
ν_2 (010) \leftarrow (000)	$828.2305(9) \text{ cm}^{-1}$	[166, 167, 169–171]
ν_3 (001) \leftarrow (000)	$2183.9496(2) \text{ cm}^{-1}$	[168, 170, 171, 176]

TABLE 12.6 – Résumé de l'ensemble des travaux de spectroscopie pour les modes vibrationnels fondamentaux de HCO^+ .

12.2.2 Etude du mode de rovibration ν_1 de HCO^+

Détails expérimentaux

Le spectre infrarouge de rovibration de la bande ν_1 (100) \leftarrow (000) de HCO^+ , centré autour de 3089 cm^{-1} (soit 144 cm^{-1} au dessous du mode ν_1 de N_2H^+), a été enregistré avec le spectromètre IRTF de la ligne AILES. Nous avons utilisé le même dispositif expérimental que pour N_2H^+ ; la séparatrice KBr, le détecteur InSb, la source de continuum en tungstène, les fenêtres de la cellule en CaF_2 et 24 mètres de chemin d'absorption. Un filtre optique entre 1800 et 3200 cm^{-1} , plus étroit que pour N_2H^+ , a été utilisé pour limiter la perception, du bruit issu de l'émission du plasma, par le détecteur. HCO^+ a été produit dans une décharge contenant un flux continu de 0.065 mbar d'un mélange H_2 et CO avec un rapport de $12 : 1$ (0.06 mbar de H_2 et 0.005 mbar de CO). Il est important de noter que pour enregistrer le spectre de HCO^+ , nous avons utilisé une alimentation alternative modulée à 20 kHz (1 kV et 0.150 A) à la place de l'alimentation continue utilisée pour l'enregistrement des spectres des espèces précédentes. Nous avons choisi d'utiliser ce système de décharge alternatif car la décharge obtenue avec le système d'alimentation continu était très instable engendrant des bruits important sur les spectres. Les causes de ces instabilités peuvent être la condensation du CO lorsque la température de la cathode est proche de celle de l'azote liquide ou la formation de suie suite à la rupture de la liaison C-O dans la décharge. Le spectre de la figure 12.6 est une moyenne de 110 enregistrements obtenus avec une résolution instrumentale de 0.007 cm^{-1} pour un temps d'accumulation d'environ 1h30.

Analyse

À partir du spectre que nous avons obtenu, nous avons pu attribuer 30 transitions (dont 10 nouvelles transitions) avec un rapport S/B d'environ 10 pour les transitions les plus intenses (table 12.8). Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par Siller *et al.* [175]. L'ajustement des paramètres du modèle pour l'étude de la bande (100) \leftarrow (000) de HCO^+ a été réalisé en incluant l'ensemble des données de la littérature sur cette bande. La précision sur le centre de bande et les constantes rotationnelles B et D reste inchangée compte tenu des transitions enregistrées à très haute résolution par spectroscopie de rotation pure par Hirao *et al.* [171] et de rovibration par Siller *et al.* [175].

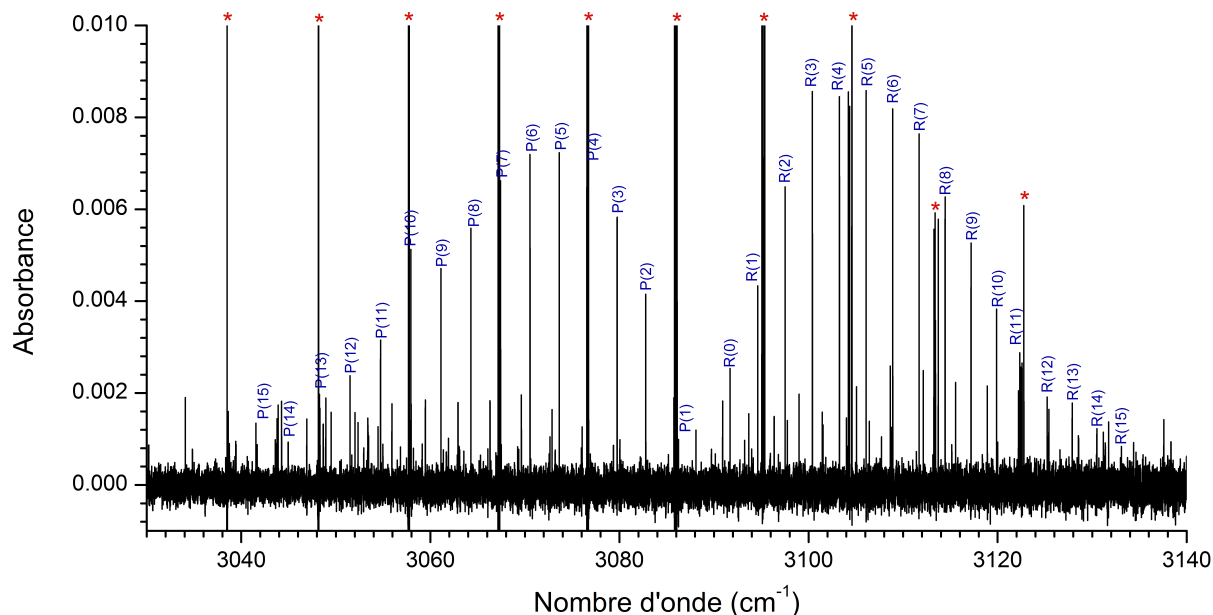


FIGURE 12.6 – Spectre de rovibration du mode ν_1 de HCO^+ enregistré avec le spectromètre IRTF. Les absorptions marquées d’un astérisque (*) correspondent à des transitions du méthane (CH_4) produit dans la décharge.

Constantes	Notre travail	Siller <i>et al.</i> [175]	Cazzoli <i>et al.</i> [156]	Hirao <i>et al.</i> [171]	Amano [165]
ν_0	92598065.36(14)	92598065.20(19)	-	-	92598081(9)
B_0	44594.42866(16)	-	44594.42866(16)	442594.42880(56)	-
$D_0(.10^{-3})$	82.8339(19)	-	82.8339(19)	82.8241(43)	-
$H_0(.10^{-6})$	0.0773(56)	-	0.0774(58)	-	-
B_1	44240.5272(26)	44240.511(41)	-	44240.5277(12)	44240.34(32)
$D_1(.10^{-3})$	82.055(19)	82.13(30)	-	82.0571(87)	80.3(3.2)
Nb. Trans	50	-	-	-	-
DRMS	1.20	-	-	-	-

TABLE 12.7 – Constantes moléculaires de l’état vibrationnel fondamental et du mode ν_1 de HCO^+ déterminées après l’ajustement des paramètres (en MHz)

Calcul de la température rotationnelle de HCO^+

Nous avons calculé la température rotationnelle du mode ν_1 de HCO^+ sur notre spectre en suivant le même protocole que pour N_2H^+ (section 12.1.2). La figure 12.7 montre la régression linéaire des courbes S_P et S_R en fonction des niveaux rotationnels inférieurs $E(J)$ de HCO^+ . Nous avons déduit du coefficient directeur de la droite une température rotationnelle pour HCO^+ de $129.4 \pm 2.5K$. Comme pour N_2H^+ , cette température plus basse que la température ambiante indique qu'il y a eu un effet de refroidissement des molécules présentes dans le plasma par collisions sur les parois de la cathode refroidie à l'azote liquide. Elle est également beaucoup plus faible que la température rotationnelle déterminée pour le mode ν_1 de N_2H^+ ($185.6 \pm 1.5K$). On peut supposer que l'utilisation de l'alimentation AC (200 W) contrairement à l'alimentation DC (750 W) utilisée dans le cas de N_2H^+ permet de conserver un refroidissement de la cathode plus efficace.

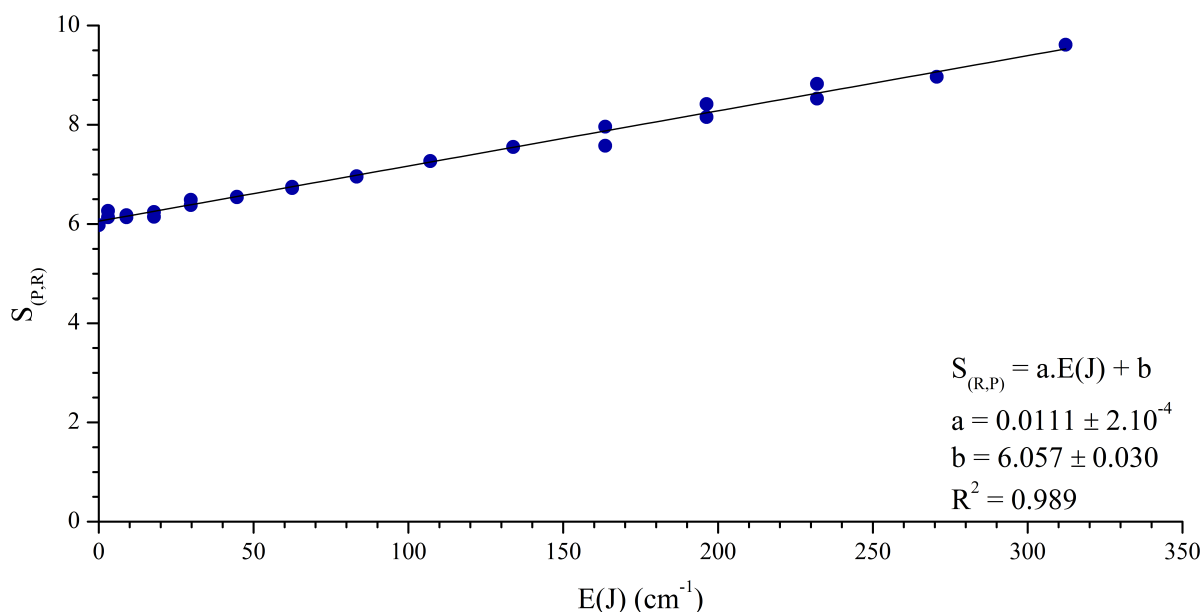


FIGURE 12.7 – Détermination de la température rotationnelle de HCO^+ .

Simulation de la bande $(100) \leftarrow (000)$ de HCO^+

À l'aide du logiciel PGOPHER, nous avons simulé un spectre théorique du mode ν_1 de HCO^+ , illustré sur la figure 12.8. La simulation a été réalisée pour une température de 129K, nous avons utilisé les constantes rotationnelles expérimentales de la table 12.7 déterminées précédemment.

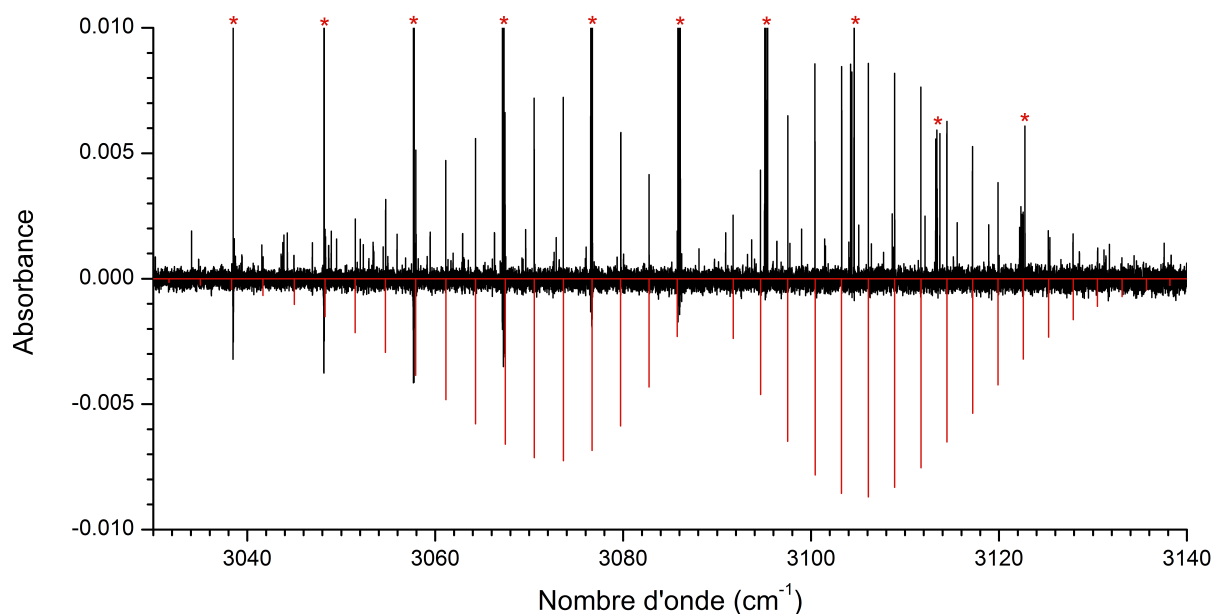


FIGURE 12.8 – Comparaison entre le spectre expérimental (en noir) et le spectre simulé à 129K (en rouge) du mode ν_1 de HCO^+ . Les absorptions marquées d'un astérisque (*) correspondent à des transitions du méthane (CH_4) produit dans la décharge.

Comme pour N_2H^+ , le spectre simulé reproduit précisément la fréquence des transitions expérimentales ainsi que l'intensité de chacune des transitions prédites pour une température de 129K. Ces résultats nous confortent sur la précision des constantes spectroscopiques de HCO^+ déterminées et sur notre calcul de la température rotationnelle sur le spectre obtenu sur la figure 12.6.

Transitions de rotation pure dans (000)				Transitions de vibration-rotation (100) ← (000)				
J'	J''	Littérature (MHz)	$o - c$ (10^{-4})	J'	J''	Notre travail (cm^{-1})	Siller <i>et al.</i> [175] (cm^{-1})	$o - c$ (10^{-6})
1	0	89188,5247(41) ^a	-12,9	14	15	3041,674870(1600)		1970
2	1	178375,0563(81) ^a	-76,8	13	14	3044,971850(1500)		590
4	3	356734,2230(15) ^b	-13,1	11	12	3051,499920(600)		-70
5	4	445902,8721(15) ^b	9,5	10	11	3054,730530(400)		310
6	5	535061,5810(15) ^b	19,0	9	10	3057,937210(300)*	3057,937606(20)	12
7	6	624208,3606(15) ^c	-4,1	8	9	3061,122140(300)*	3061,122045(20)	02
8	7	713341,2278(20) ^c	-22,4	7	8	3064,283400(300)*	3064,283464(20)	-32
9	8	802458,1995(20) ^c	-02,6	6	7	3067,421740(200)*	3067,421924(20)	38
10	9	891557,2903(79) ^c	61,4	5	6	3070,537140(200)*	3070,537136(20)	-03
12	11	1069693,8500(300) ^d	-56,1	4	5	3073,629290(200)*	3073,629188(20)	-01
13	12	1158727,4290(300) ^d	556,1	3	4	3076,698020(200)*	3076,698005(20)	38
16	15	1425665,0820(300) ^d	285,9	2	3	3079,743410(200)*	3079,743422(20)	18
17	16	1514583,3520(300) ^d	-298,5	1	2	3082,765980(300)*	3082,765487(20)	55
Transitions de rotation pure dans (100)				0	1	3085,763650(700)*	3085,763903(20)	-80
J'	J''	Littérature (MHz)	$o - c$ (10^{-3})	1	0	3091,690150(600)*	3091,690432(20)	40
				2	1	3094,618050(300)*	3094,618099(20)	-17
1	0	88480,748(100) ^e	21,7	3	2	3097,522210(200)*	3097,522054(20)	-47
3	2	265434,334(41) ^f	32,6	4	3	3100,402160(200)*	3100,402249(20)	-32
4	3	353903,215(30) ^e	3,4	5	4	3103,258690(200)*	3103,258604(20)	12
5	4	442364,230(30) ^e	-14,4	6	5	3106,091010(200)*	3106,090956(20)	-12
7	6	619254,813(30) ^e	11,9	7	6	3108,899400(200)*	3108,899376(20)	27
8	7	707680,392(30) ^e	5,9	8	7	3111,683820(200)*	3111,683680(20)	11
9	8	796090,220(20) ^e	3,5	9	8	3114,443910(200)*	3114,443835(20)	-32
				10	9	3117,179980(300)*	3117,179881(20)	-01
				11	10	3119,891780(400)		130
				12	11	3122,579200(500)		90
				13	12	3125,243090(700)		880
				14	13	3127,880570(800)		-310
				15	14	3130,495610(1200)		550
				16	15	3133,087310(1700)		2620

Ref : ^a Buffa *et al.* [177], ^b Buffa *et al.* [178], ^c Tinti *et al.* [174], ^d Cazzoli *et al.* [156], ^e Hirao *et al.* [171], ^f Hirota et Endo [170]

TABLE 12.8 – Tableau des transitions incluses lors de l’ajustement des paramètres pour l’analyse du mode ν_1 de HCO^+ . La colonne $o - c$ correspond à la différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée. Les valeurs marquées d’un astérisque (*) n’ont pas été utilisées dans l’ajustement des paramètres car ces valeurs sont moins précises que celles de Siller *et al.* [175].

Chapitre 13

Modulation de concentration d'espèces produites par décharge

Sommaire

13.1 Introduction	180
13.2 Principe du dispositif de détection synchrone	180
13.3 Tests sur des transitions entre états de Rydberg de Kr	182
13.4 Détection synchrone du mode ν_1 ($1 \leftarrow 0$) de N_2H^+	184
13.5 Détection synchrone du mode ν ($1 \leftarrow 0$) de KrH^+	186

Au cours de notre étude sur les molécules protonées que nous avons présentée dans les chapitres précédents, nous nous sommes confronté à la limite de sensibilité de notre dispositif expérimental. Notamment lors de l'enregistrement avec le spectromètre IRTF du spectre de rotation pure de N_2H^+ dans l'IRL à haute résolution (section 12.1.3). Nous nous sommes alors intéressés à la technique de modulation de concentration d'espèces réactives afin de l'associer à notre dispositif de décharge et améliorer notre sensibilité.

13.1 Introduction

Les techniques de modulation de concentration d'espèces réactives ou de vitesse d'espèces chargées ont été employées en spectroscopie laser infrarouge avec succès permettant l'étude de nombreux radicaux et ions [164, 165].

Ces deux techniques de modulation ont été adaptées à la spectroscopie IRTF. Les premières études ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier avec un déplacement du miroir mobile pas-à-pas par Martin et Guelachvili [179] pour détecter l'ion ArH^+ avec une technique de modulation de vitesse et par Benidar *et al.* [180] pour enregistrer le spectre du radical OH avec une technique de modulation de concentration. Ces techniques ont ensuite été adaptées sur des spectromètres avec un déplacement continu du miroir mobile par Hong et Miller [181] pour réaliser la spectroscopie de N_2^+ et par Imajo *et al.* [182] pour enregistrer les spectres de H_2 , OH et de plusieurs états vibrationnels excités de CO. Cependant, les adaptations de ces techniques de modulation de concentration d'espèces transitoires à la spectroscopie à transformée de Fourier sont très peu nombreuses et concernent exclusivement la spectroscopie d'émission.

Nous avons utilisé la technique de modulation de concentration pour enregistrer les spectres d'absorption de molécules réactives avec notre système de décharge connecté au spectromètre IRTF à déplacement continu. Les tests ont été effectués dans l'IRM afin de démontrer la faisabilité et les avantages potentiels de ce type de dispositif expérimental, la finalité du système étant son utilisation dans l'IRL en association à la source de rayonnement synchrotron.

13.2 Principe du dispositif de détection synchrone

L'application de la technique de modulation de concentration à la spectroscopie IRTF en détection synchrone implique une double modulation : Une première modulation de la source de lumière par l'interféromètre de Michelson et une seconde modulation de la

concentration des espèces produites dans la décharge. Une représentation schématique du dispositif est illustrée sur la figure 13.1. La modulation des espèces produites dans la décharge est obtenue en modulant le courant circulant dans la décharge. Dans notre dispositif, un signal sinusoïdal de fréquence f_{mod} est produit par un générateur de fréquence et il est amplifié par un amplificateur audio de puissance puis un transformateur produit le signal AC délivrant 1 kV et 200 mA. Une série de diodes a été placée à la sortie du transformateur pour permettre de ne récupérer que la partie positive du signal, modulant ainsi la décharge à une fréquence f_{mod} . La fréquence f_{mod} est choisie afin d'être au minimum cinq fois supérieure à la fréquence d'échantillonnage de l'interféromètre. Cette fréquence d'échantillonnage dépend de la gamme spectrale sondée et de la vitesse de déplacement du miroir mobile. Le signal transmis par l'ensemble interféromètre-cellule est détecté par l'InSb puis filtré par l'amplificateur synchrone (verrouillé sur la fréquence de référence f_{mod}). La constante de temps de l'amplificateur synchrone est choisie afin d'être proche de la période entre l'acquisition de deux points de l'interférogramme. Ce signal démodulé est converti par le convertisseur analogique/numérique de l'interféromètre et le spectre final est obtenu en appliquant une transformation de Fourier.

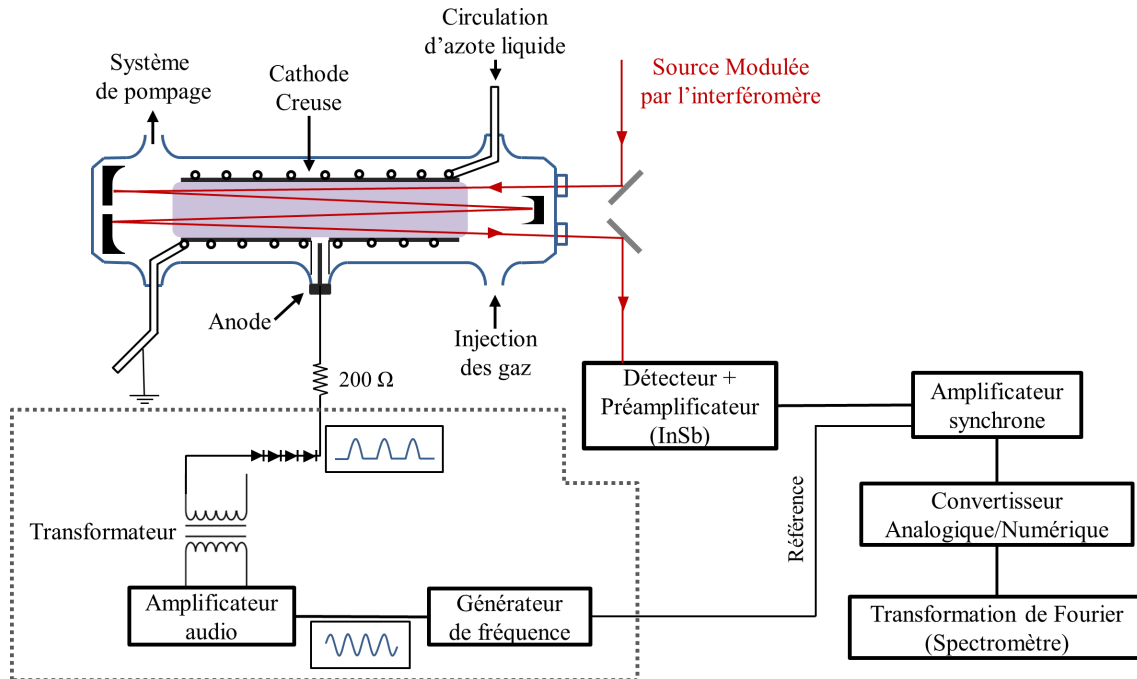


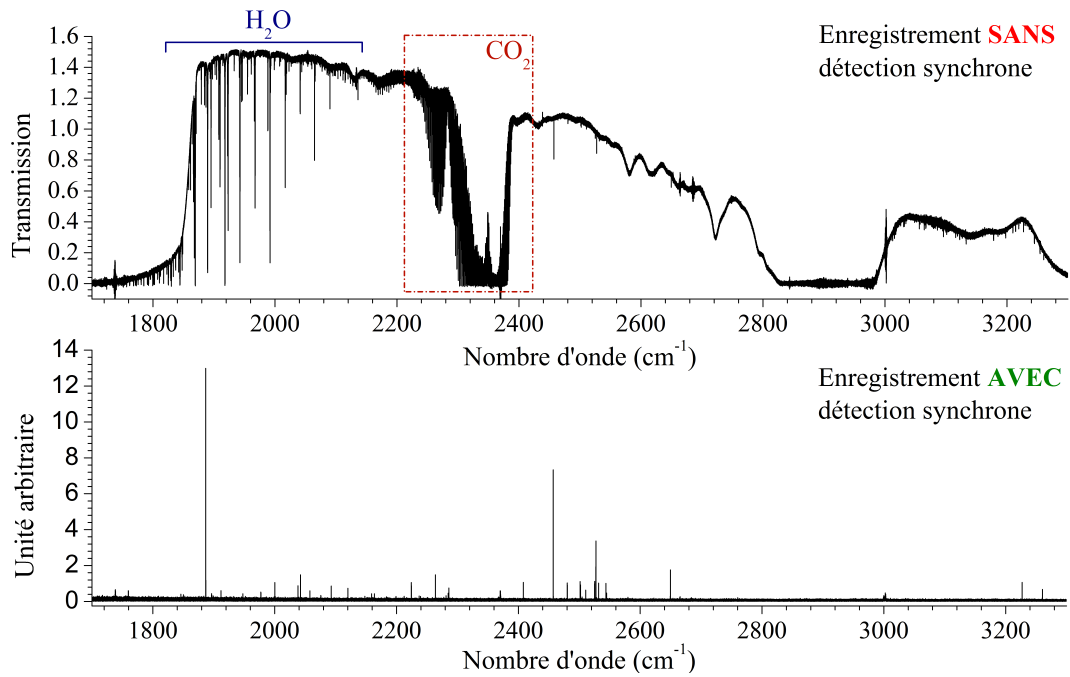
FIGURE 13.1 – Configuration expérimentale pour la spectroscopie IRTF d'espèces réactives par modulation de concentration. Le dispositif permettant de générer un courant alternatif composé uniquement de la partie positif du signal sinusoïde est encadré par des pointillés.

13.3 Tests sur des transitions entre états de Rydberg de Kr

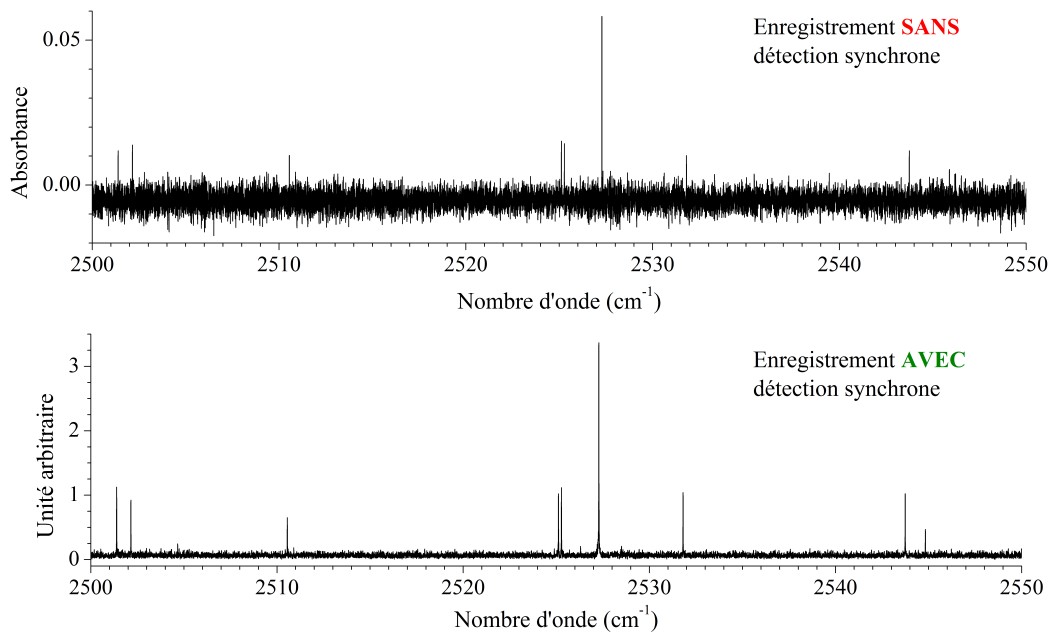
Le premier test que nous avons réalisé est une comparaison entre deux spectres enregistrés avec le spectromètre IRTF : avec et sans détection synchrone. Cet enregistrement a été réalisé dans la gamme $1700 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution spectrale de $0,02 \text{ cm}^{-1}$, une pression de krypton $P_{\text{Kr}} = 0,0130 \text{ mbar}$, un déplacement du miroir mobile de 5 kHz et une fréquence de modulation $f_{\text{mod}} \approx 17 \text{ kHz}$. La cellule à décharge a été équipée de fenêtres en polypropylène et la position des miroirs à l'intérieur de la cellule a été ajustée afin d'obtenir un chemin d'absorption de 24 mètres . Comme précédemment nous avons utilisé la source de continuum infrarouge interne au spectromètre (tungstène) et la séparatrice KBr. Nous avons également utilisé un filtre optique afin de réduire l'émission du plasma perçue par le détecteur InSb en dehors de la gamme spectrale d'étude.

Le détecteur InSb possède deux sorties identiques au niveau du préamplificateur pour traiter le signal détecté. La première sortie est directement connectée au convertisseur analogique/numérique (A/N) et nous avons connecté la seconde vers un amplificateur synchrone. Cet aménagement nous permet, en enregistrant un seul spectre, d'obtenir simultanément le spectre de transmission « classique » et le spectre obtenu après détection synchrone. Pour des raisons techniques (connexions entre le détecteur InSb et l'amplificateur synchrone), nous avons travaillé avec le spectromètre à la pression atmosphérique.

On peut identifier sur le spectre en transmission de la figure 13.2(a), des transitions intenses de H_2O et de CO_2 atmosphériques présents dans le spectromètre ainsi que plusieurs transitions entre états de Rydberg de Kr produits dans la décharge. Le spectre obtenu avec la détection synchrone (13.2(b)) est très différent : la ligne de base a été « ramenée » à zéro, il n'y a plus de transitions de H_2O et de CO_2 et les seules transitions présentes sur le spectre sont des transitions entre états de Rydberg de Kr. En effet, ces transitions électroniques avec des durées de vie très courtes possèdent une grande profondeur de modulation. Dans ces conditions, nous pouvons estimer un gain d'un facteur six environ sur le S/B du spectre enregistré par la technique de modulation de concentration (figure 13.2(b)). Cette expérience a donné des résultats similaires sur des transitions entre états de Rydberg de l'argon.



(a)



(b)

FIGURE 13.2 – (a) : Comparaisons entre le spectre des transitions de Rydberg de Kr enregistré sans détection synchrone (en haut) et avec détection synchrone (en bas). (b) : Agrandissements dans la gamme 2500-2550 cm⁻¹.

13.4 Détection synchrone du mode ν_1 ($1 \leftarrow 0$) de N_2H^+

N_2H^+ est une molécule intéressante pour nos tests car le spectre de la bande ν_3 ($1 \leftarrow 0$) a déjà été enregistré avec la technique de modulation de concentration par spectroscopie laser [149]. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la section précédente et les conditions de pression sont proches de celles utilisées dans la section 12.1 soit $P_{\text{H}_2} = 0,06$ mbar et $P_{\text{N}_2} = 0,0130$ mbar. Nous avons réalisé une moyenne de cinq enregistrements (environ 30 minutes d'acquisition) et une comparaison entre les spectres obtenus en absorbance simple d'une part et avec le dispositif de détection synchrone d'autre part est représentée sur la figure 13.3. Sur cette figure, on constate que les transitions de la branche R de la bande ν_1 ($1 \leftarrow 0$) de N_2H^+ sont présentes sur le spectre enregistré avec le dispositif de détection synchrone et que le rapport S/B est significativement amélioré d'un facteur deux par comparaison avec le spectre enregistré sans détection synchrone.

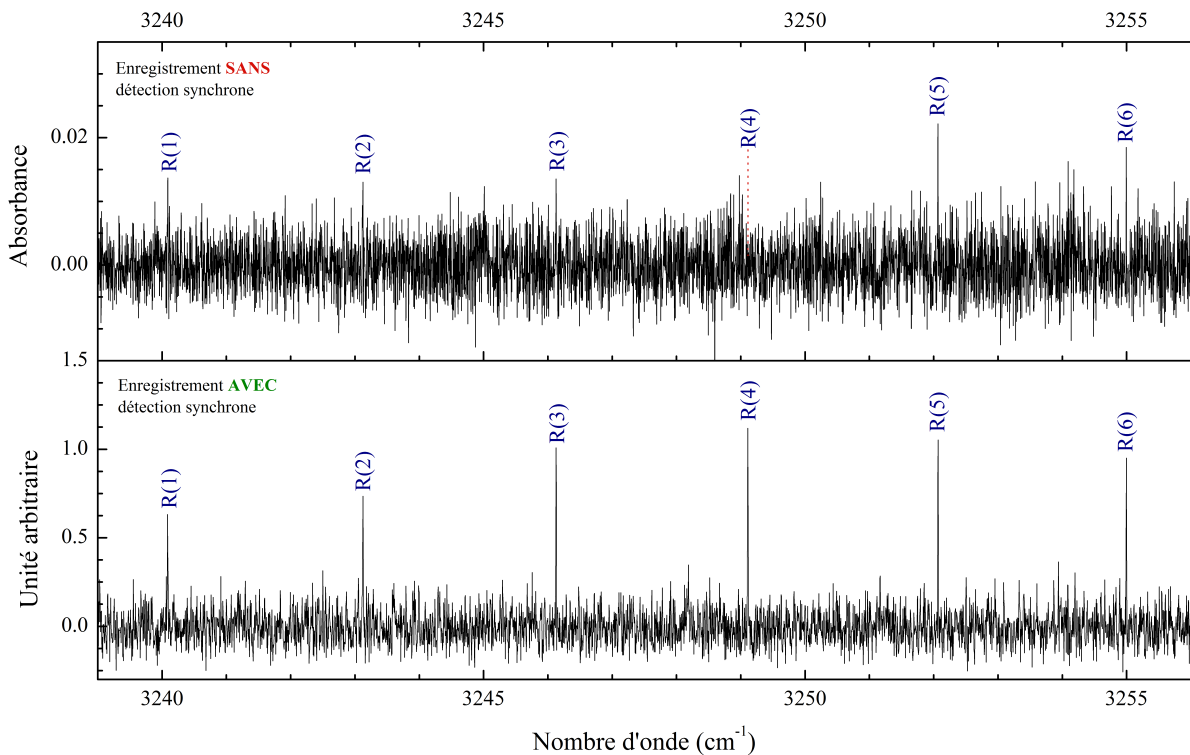


FIGURE 13.3 – Comparaison entre le spectre de N_2H^+ enregistré sans détection synchrone (en haut) et avec détection synchrone (en bas).

Cette technique de modulation associée à une détection sensible à la phase permet d'avoir quelques informations supplémentaires concernant l'évolution des abondances des espèces présentes dans la décharge. Le signal de N_2H^+ a été détecté sur la voie de l'am-

plificateur synchrone avec une phase φ de 90° et non de 0° par rapport au signal de référence. Ce décalage de phase peut s'interpréter par le fait que N_2H^+ est produit majoritairement par collision avec H_3^+ quand la décharge est éteinte. En raison de la durée de vie importante de H_3^+ , on s'attend à une très faible modulation de sa concentration et nous n'avons pas réussi à l'observer dans ces conditions. Afin de confirmer l'interprétation de notre observation, nous avons rajouté dans la décharge 0,0130 mbar d'Ar au mélange $\text{H}_2 + \text{N}_2$. Le résultat illustré sur la figure 13.4 montre que les transitions entre états de Rydberg de l'Ar sont détectées avec $\varphi = 0^\circ$ et les transitions de N_2H^+ sont détectées avec $\varphi = 90^\circ$. Ce phénomène a récemment été étudié en détail par Doménech [183].

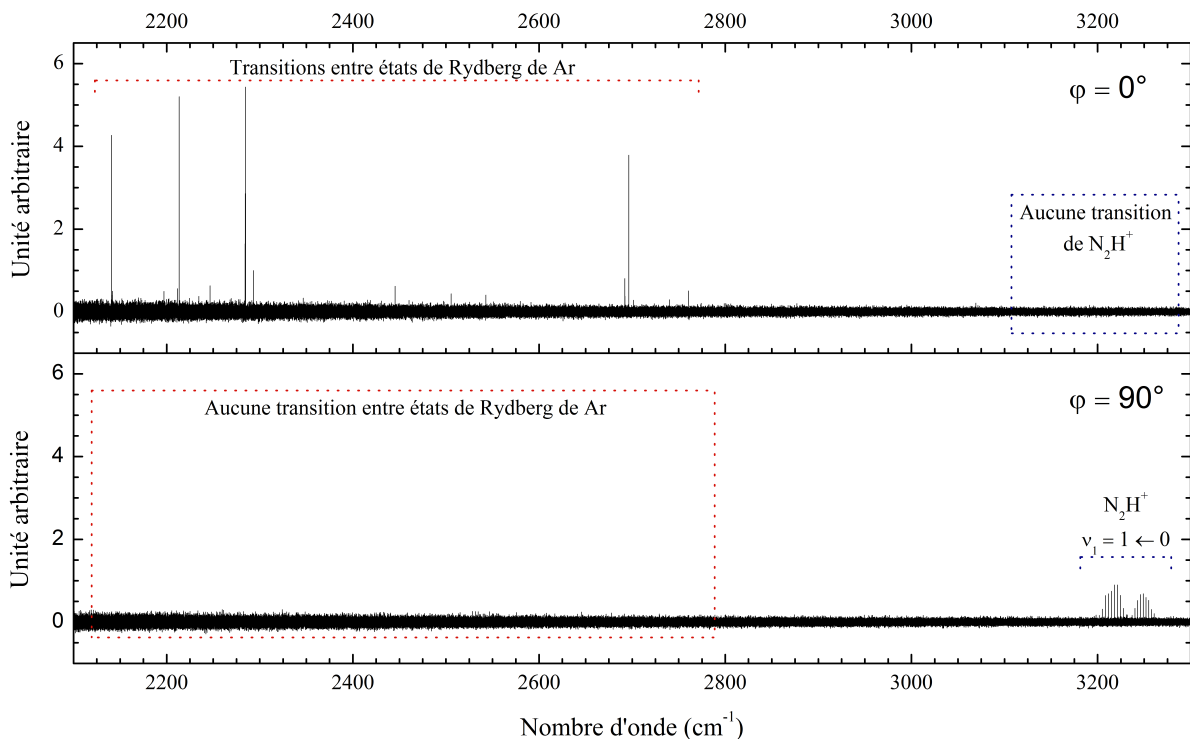


FIGURE 13.4 – Sélectivité en fonction de la phase des espèces produites dans une décharge contenant un mélange ($\text{Ar} + \text{N}_2 + \text{H}_2$). La spectre avec la phase $\varphi = 0^\circ$ est représenté en haut et celui avec $\varphi = 90^\circ$ en bas.

13.5 Détection synchrone du mode ν ($1 \leftarrow 0$) de KrH^+

Après les résultats obtenus sur N_2H^+ , nous avons choisi la molécule de KrH^+ pour continuer nos tests car c'est une espèce relativement simple à produire dans notre dispositif de décharge en cathode creuse. Les conditions de pression de H_2 et de Kr sont identiques à celles utilisées dans la section 11.5.2 soit : $P_{\text{Kr}} = 0.0130$ mbar et $P_{\text{H}_2} = 0.0020$ mbar. Le reste des conditions expérimentales est similaire à la section précédente. La figure 13.5 illustre les spectres obtenus avec et sans le dispositif de détection synchrone. Ces spectres correspondent à une moyenne de huit enregistrements acquis avec le spectromètre IRTF avec une résolution instrumentale de $0,008 \text{ cm}^{-1}$ en environ 50 minutes. Sur le spectre en absorbance, on observe des transitions entre états de Rydberg de Kr ainsi que des transitions rovibrationnelles de la branche R de la bande ν ($1 \leftarrow 0$) de KrH^+ alors que sur le spectre enregistré en utilisant le dispositif de détection synchrone on ne détecte que des transitions entre états de Rydberg de Kr et aucune transition de KrH^+ . On en déduit que dans nos conditions de pressions partielles, la durée de vie de KrH^+ est probablement supérieure à la demi-période de modulation ($\approx 30 \mu\text{s}$).

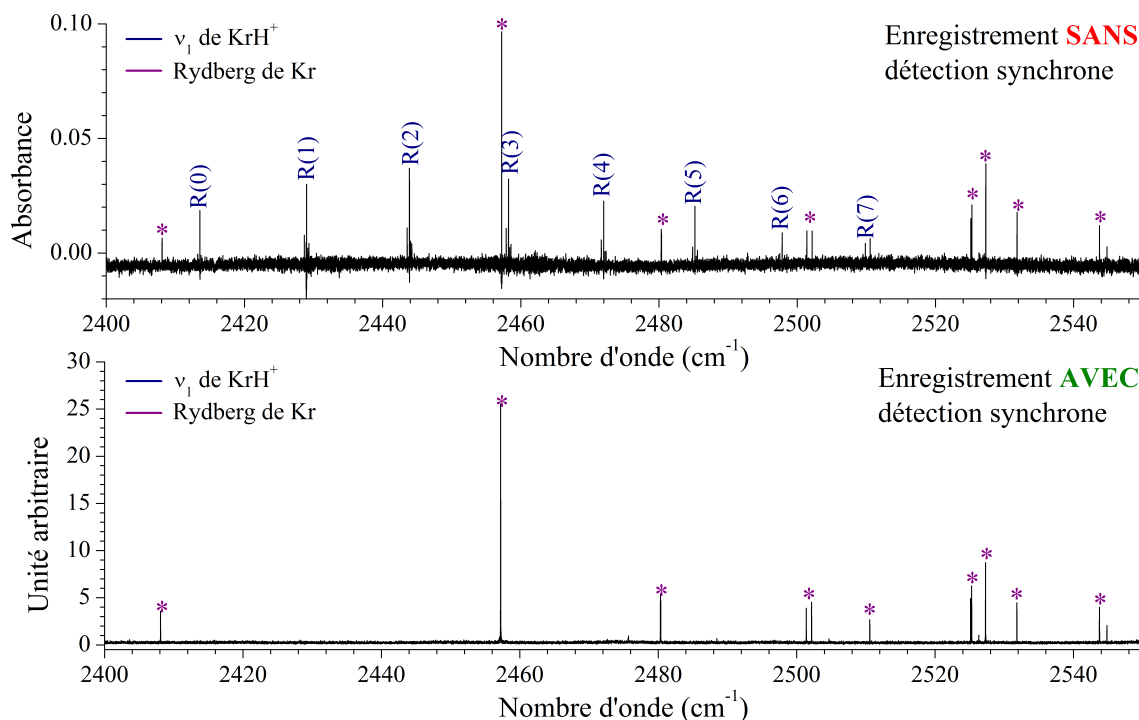


FIGURE 13.5 – Comparaison entre le spectre enregistré sans détection synchrone (en haut) et avec détection synchrone (en bas) d'une décharge contenant un mélange ($\text{Kr} + \text{H}_2$).

Chapitre 14

Conclusion

Nous avons développé un dispositif expérimental à décharge en cathode creuse refroidie à l'azote liquide permettant de produire de petits cations moléculaires en protonant des atomes de gaz rares ou des molécules diatomiques stables. Ce dispositif associé au spectromètre IRTF à haute résolution de la ligne couplé à l'utilisation de l'émission IRL synchrotron ont permis l'enregistrement des premiers spectres de rotation pure de cations (ArH^+ , KrH^+ , XeH^+ , N_2H^+) par spectroscopie IRTF. Pour chacune des molécules étudiées, l'ensemble des données enregistrées dans l'IRL et l'IRM a été traité de manière globale en utilisant un modèle d'Hamiltonien de Dunham pour pouvoir inclure les transitions de plusieurs isotopologues présentes dans nos spectres. Nos résultats impliquant des valeurs plus grandes du nombre quantique J sont complémentaires avec ceux obtenus par spectroscopie MW.

La détermination de la température de N_2H^+ et de HCO^+ a démontré un fort impact du refroidissement de la cathode sur les espèces produites dans la décharge avec des températures respectives de 185K et 129K. Nos études sur les molécules cationiques triatomiques nous a également permis d'entrevoir les limites de sensibilité de notre dispositif sur des systèmes avec plus de trois atomes. Par exemple, nous n'avons pas réussi à détecter HNO^+ et NH_4^+ . Pour améliorer notre sensibilité, nous avons fait des tests préliminaires afin de réaliser pour la première fois de la spectroscopie d'absorption en couplant la technique de modulation de concentration et un spectromètre à déplacement continu. Les premiers résultats obtenus sont prometteurs et d'autres tests seront réalisés. La limitation majeure à laquelle nous sommes confrontés vient de notre alimentation AC qui délivre un signal particulièrement déformé et une puissance très faible (six fois plus faible que l'alimentation DC). Un système alternatif sera prochainement mis en place afin de délivrer un signal « propre » avec une puissance délivrée proche de celle délivrée par l'alimentation

DC.

Deux modifications sur le dispositif de décharge sont en prévision. La première concerne la configuration des électrodes afin de déterminer la possibilité de produire une concentration plus importante des espèces étudiées ou de nouvelles espèces. La seconde concerne le système de circulation de l'azote liquide afin d'améliorer le refroidissement de la cathode pour pouvoir maintenir plus longtemps une concentration maximale de H_3^+ dans la décharge nécessaire à la production de l'ensemble des espèces protonées.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons exploité l'émission synchrotron infrarouge lointain (IRL) brillante, extraite de l'anneau de stockage d'électrons de SOLEIL par la ligne de lumière AILES, pour effectuer des mesures de spectroscopie d'absorption à haute résolution de plusieurs espèces importantes pour l'astrophysique.

Nous avons réalisé les analyses rotationnelles de plusieurs bandes fondamentales de dérivés azotés bicycliques d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PANHs), notamment dérivés du naphthalène. Cette étude a permis de déterminer avec une grande précision les paramètres spectroscopiques de 12 états vibrationnels de 6 PANHs. Les résultats que nous avons obtenus permettent de compléter les bases de données spectroscopiques existantes pour ces molécules avec des données originales enregistrées à haute résolution. De plus, nos données fournissent des paramètres qui permettent de réaliser des comparaisons entre les données de laboratoire et les observations astrophysiques, par exemple dans le cadre de futures tentatives de détection de ces molécules dans le milieu interstellaire.

Récemment, une chaîne de multiplication de fréquence a été mise en place sur la ligne AILES dans le cadre de la thèse de Stefano Tamaro. Ce dispositif, associé aux différentes cellules multipassage développées par l'ISMO, apporte de nombreuses perspectives notamment pour l'étude des PAHs. Cette technique est complémentaire au spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) car elle permet de couvrir une gamme à très basse fréquence qui n'est pas accessible avec le rayonnement synchrotron. Elle possède également une meilleure résolution spectrale et une plus grande sensibilité. Avec ce nouveau dispositif, nous pouvons envisager l'étude des spectres de rotation pure des premiers modes vibrationnels excités de basse fréquence de PAHs (et PANHs) ainsi que l'observation des spectres de rotation pure de molécules aromatiques dont la structure rotationnelle n'est pas résolue avec le spectromètre IRTF. Par exemple pour des molécules contenant plus de deux cycles aromatiques ou des dérivés de PAHs avec des mouvements de grande amplitude comme le biphényle.

Dans cette thèse, nous avons également développé une cellule à décharge permettant la synthèse de molécules réactives et plus spécifiquement d'ions moléculaires. Ce nouveau dispositif expérimental associé au rayonnement synchrotron a démontré sa capacité à enregistrer des spectres d'espèces protonées diatomiques et triatomiques dans l'IRL. Ces données complètent des résultats acquis à plus basse fréquence par des techniques micro-ondes, sub-millimétrique ou avec des lasers infrarouge lointain accordables. Nous avons également obtenu des résultats préliminaires prometteurs pour améliorer la sensibilité de ce dispositif en détectant de manière synchrone la modulation de la concentration des espèces produites par décharge. Prochainement, la mise en place d'un système d'alimentation alternative haute puissance associé au système de détection synchrone permettra de

déterminer plus précisément le gain de sensibilité par rapport aux expériences de décharge réalisées avec une alimentation continue en détection directe (sans détection synchrone). En fonction de ces résultats, la mise en place d'un système de décharge dans la cellule à long parcours utilisée pour les études d'espèces non réactives pourrait être envisagée pour améliorer encore la sensibilité en augmentant considérablement le trajet d'absorption dans la décharge.

Bibliographie

- [1] A. R. W. MCKELLAR : High-resolution infrared spectroscopy with synchrotron sources. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 262(1):1–10, 2010.
- [2] S. A. DAVIDSON, K. M. EVENSON et J. M. BROWN : A measurement of the rotational spectrum of the CH radical in the far-infrared. *Astrophysical Journal*, 546(1, 1):330–337, 2001.
- [3] C. P. ENDRES, F. LEWEN, T. F. GIESEN, S. SCHLEMMER, D. G. PAVELIEV, Y. I. KOSCHURINOV, V. M. USTINOV et A. E. ZHUCOV : Application of superlattice multipliers for high-resolution terahertz spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 78(4), 2007.
- [4] G. MOURET, F. HINDLE, A. CUISSET, C. YANG, R. BOCQUET, M. LOURS et D. ROVERA : THz photomixing synthesizer based on a fiber frequency comb. *Optics Express*, 17(24):22031–22040, 2009.
- [5] R. A. MOTIYENKO, V. V. ILYUSHIN, B. J. DROUIN, S. YU et L. MARGULES : Rotational spectroscopy of methylamine up to 2.6 THz. *Astronomy & Astrophysics*, 563, 2014.
- [6] S. KASSI, D. PETITPREZ et G. WLODARCZAK : Microwave fourier transform spectroscopy of t-butylchloride and t-butylbromide isotopic species. *Journal of Molecular Structure*, 517:375–386, 2000.
- [7] S. KASSI, D. PETITPREZ et G. WLODARCZAK : Microwave spectrum of isotopic species of urea (NH₂)₂CO. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 228(2):293–297, 2004.
- [8] T. J. BALLE et W. H. FLYGARE : Fabry-perot cavity pulsed fourier-transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source. *Review of Scientific Instruments*, 52(1):33–45, 1981.

-
- [9] S. KASSI : *Développement d'un spectromètre micro-ondes à transformée de Fourier : applications spectroscopiques des molécules stables aux complexes de Van der Waals*. Theses, Université de Lille 1, 2000.
- [10] J. U. WHITE : Long optical paths of large aperture. *Journal of the Optical Society of America*, 32(5):285–288, 1942.
- [11] M.-A. MARTIN-DRUMEL : *Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules d'intérêt astrophysique*. Theses, Université Paris Sud - Paris XI, 2012.
- [12] M. A. MARTIN-DRUMEL, S. ELIET, O. PIRALI, M. GUINET, F. HINDLE, G. MOURET et A. CUISSET : New investigation on THz spectra of OH and SH radicals $X^2\Pi_i$. *Chemical Physics Letters*, 550:8–14, 2012.
- [13] S. BAILLEUX, M. A. MARTIN-DRUMEL, L. MARGULES, O. PIRALI, G. WLODARCZAK, P. ROY, E. ROUEFF, M. GERIN, A. FAURE et P. HILY-BLANT : High-resolution terahertz spectroscopy of the ^{15}NH radical ($\tilde{X}^3\Sigma^-$). *Astronomy & Astrophysics*, 538, 2012.
- [14] M. A. MARTIN-DRUMEL, O. PIRALI et M. VERVLOET : Synchrotron based FT-FIR pure rotational spectroscopy of the NH_2 radical in its two lowest vibrational states. *Journal of Physical Chemistry A*, 118(8):1331–1338, 2014.
- [15] M. A. MARTIN-DRUMEL, F. HINDLE, G. MOURET, A. CUISSET et J. CERNICHARO : A complete spectroscopic characterization of SO and its isotopologues up to the terahertz domain. *Astrophysical Journal*, 799(2), 2015.
- [16] M. A. MARTIN-DRUMEL, C. P. ENDRES, O. ZINGSHEIM, T. SALOMON, J. van WJNGAARDEN, O. PIRALI, S. GRUET, F. LEWEN, S. SCHLEMMER, M. C. MCCARTHY et S. THORWIRTH : The SOLEIL view on sulfur rich oxides : The S_2O bending mode ν_2 at 380 cm^{-1} and its analysis using an Automated Spectral Assignment Procedure (ASAP). *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2015.
- [17] A. T. BALABAN, D. C. ONICIU et A. R. KATRITZKY : Aromaticity as a cornerstone of heterocyclic chemistry. *Chemical Reviews*, 104(5):2777–2812, 2004.
- [18] T. KRYGOWSKI et M. CYRANSKI : Two faces of the structural aspects of aromaticity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(2):249–255, 2004.
-

-
- [19] K. RAVINDRA, R. SOKHI et R. VAN GRIEKEN : Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13):2895–2921, 2008.
- [20] A. G. G. M. TIELENS : Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 46:289–337, 2008.
- [21] E. HERBST et E. F. van DISHOECK : Complex organic interstellar molecules. volume 47 de *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, pages 427–480. 2009.
- [22] A. LEGER et J. L. PUGET : Identification of the unidentified IR emission features of interstellar dust. *Astronomy & Astrophysics*, 137(1):L5–L8, 1984.
- [23] 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. *Astrophysical Journal*, 290(1):L25–L28, 1985.
- [24] E. PEETERS et J. CAMI : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In M. GARGAUD, R. AMILS, J. QUINTANILLA, I. CLEAVES, HendersonJames (Jim), W. IRVINE, D. PINTI et M. VISO, éditeurs : *Encyclopedia of Astrobiology*, pages 1307–1321. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [25] Z. PEETERS, O. BOTTA, S. B. CHARNLEY, Z. KISIEL, Y. J. KUAN et P. EHRENFREUND : Formation and photostability of N-heterocycles in space - I. The effect of nitrogen on the photostability of small aromatic molecules. *Astronomy & Astrophysics*, 433(2):583–590, 2005.
- [26] A. RICCA, C. BAUSCHLICHER et E. BAKES : A computational study of the mechanisms for the incorporation of a nitrogen atom into polycyclic aromatic hydrocarbons in the Titan haze. *Icarus*, 154(2):516–521, 2001.
- [27] M. A. SEPHTON : Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural Product Reports*, 19(3):292–311, 2002.
- [28] S. B. CHARNLEY, Y. J. KUAN, H. C. HUANG, O. BOTTA, H. M. BUTNER, N. COX, D. DESPOIS, P. EHRENFREUND, Z. KISIEL, Y. Y. LEE, A. J. MARKWICK, Z. PEETERS et S. D. RODGERS : Astronomical searches for nitrogen heterocycles. In M. BERNSTEIN, R. NAVARROGONZALEZ et R. RAULIN, éditeurs : *Space Life Sciences : Astrobiology : Steps toward origin of life and Titan before Cassini*, volume 36 de *Advances in Space Research-Series*, pages 137–145. Comm Space Res, 2005.
-

-
- [29] P. PILLERI, D. HERBERTH, T. F. GIESEN, M. GERIN, C. JOBLIN, G. MULAS, G. MALLOCI, J. U. GRABOW, S. BRUENKEN, L. SURIN, B. D. STEINBERG, K. R. CURTIS et L. T. SCOTT : Search for corannulene ($C_{20}H_{10}$) in the red rectangle. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 397(2):1053–1060, 2009.
- [30] J. CERNICHARO, A. M. HERAS, A. G. G. M. TIELENS, J. R. PARDO, F. HERPIN, M. GUELIN et L. B. F. M. WATERS : Infrared space observatory’s discovery of C_4H_2 , C_6H_2 , and benzene in CRL 618. *Astrophysical Journal*, 546(2, 2):L123–L126, 2001.
- [31] S. KWOK et Y. ZHANG : Unidentified infrared emission bands : PAHs or MAONs? *Astrophysical Journal*, 771(1), 2013.
- [32] Y. ALI-HAIMOUD : Rotational spectroscopy of interstellar PAHs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 437(3):2728–2743, 2014.
- [33] A. LOPEZ, B. TERCERO, Z. KISIEL, A. M. DALY, C. BERMUDEZ, H. CALCUTT, N. MARCELINO, S. VITI, B. J. DROUIN, I. R. MEDVEDEV, C. F. NEESE, L. PSZCZOLKOWSKI, J. L. ALONSO et J. CERNICHARO : Laboratory characterization and astrophysical detection of vibrationally excited states of vinyl cyanide in Orion-KL. *Astronomy & Astrophysics*, 572, 2014.
- [34] C. JOBLIN, L. D’HENDECOURT, A. LEGER et D. DEFOURNEAU : Infrared-spectroscopy of gas-phase PAH molecules .1. Role of the physical-environment. *Astronomy & Astrophysics*, 281(3):923–936, 1994.
- [35] K. ZHANG, B. GUO, P. COLARUSSO et P. F. BERNATH : Far-infrared emission spectra of selected gas-phase PAHs : Spectroscopic fingerprints. *Science*, 274(5287): 582–583, 1996.
- [36] J. OOMENS, A. G. G. M. TIELENS, B. G. SARTAKOV, G. von HELDEN et G. MEIJER : Laboratory infrared spectroscopy of cationic polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Astrophysical Journal*, 591(2, 1):968–985, 2003.
- [37] M. A. MARTIN-DRUMEL, O. PIRALI, Y. LOQUAIS, C. FALVO et P. BRECHIGNAC : Lowest energy vibrational modes of some naphthalene derivatives : Azulene, quinoline, isoquinoline - Experiment and theory. *Chemical Physics Letters*, 557:53–58, 2013.
-

-
- [38] S. THORWIRTH, P. THEULE, C. A. GOTTLIEB, M. C. MCCARTHY et P. THADDEUS : Rotational spectra of small PAHs : Acenaphthene, acenaphthylene, azulene, and fluorene. *Astrophysical Journal*, 662(2, 1):1309–1314, 2007.
- [39] P. CHRISTEN, A. BAUDER et H. H. GUNTARD : Microwave-spectra of vibrationally excited-states of azulene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 43(1):1, 1972.
- [40] F. J. LOVAS, R. J. MCMAHON, J. U. GRABOW, M. SCHNELL, J. MACK, L. T. SCOTT et R. L. KUCZKOWSKI : Interstellar chemistry : A strategy for detecting polycyclic aromatic hydrocarbons in space. *Journal of the American Chemical Society*, 127(12):4345–4349, 2005.
- [41] Y. KOWAKA, T. YAMANAKA et M. BABA : Electronic, vibrational, and rotational structures in the S_0 1A_1 and S_1 1A_1 states of phenanthrene. *Journal of Chemical Physics*, 136(15), 2012.
- [42] Z. KISIEL, O. DESYATNYK, L. PSZCZOLKOWSKI, S. B. CHARNLEY et P. EHRENFREUND : Rotational spectra of quinoline and of isoquinoline : spectroscopic constants and electric dipole moments. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 217(1):115–122, 2003.
- [43] D. MCNAUGHTON, P. D. GODFREY, M. K. JAHN, D. A. DEWALD et J.-U. GRABOW : Fourier transform microwave and millimeter wave spectroscopy of quinazoline, quinoxaline, and phthalazine. *Journal of Chemical Physics*, 134(15), 2011.
- [44] R. D. SUENRAM, F. J. LOVAS et G. T. FRASER : Microwave-spectrum and ^{14}N quadrupole coupling-constants of indole. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 127(2):472–480, 1988.
- [45] W. CAMINATI et S. DI BERNARDO : Microwave-spectrum and amino hydrogen location in indole. *Journal of Molecular Structure*, 240:253–262, 1990.
- [46] D. MCNAUGHTON, P. D. GODFREY, R. D. BROWN, S. THORWIRTH et J.-U. GRABOW : FT-MW and millimeter wave spectroscopy of PANHs : Phenanthridine, acridine, and 1,10-phenanthroline. *Astrophysical Journal*, 678(1):309–315, 2008.
- [47] V. BOUDON, O. PIRALI, P. ROY, J. B. BRUBACH, L. MANCERON et J. V. AUWERA : The high-resolution far-infrared spectrum of methane at the soleil synchrotron. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 111(9, SI):1117–1129, 2010.
-

-
- [48] D. L. JOO, R. TAKAHASHI, J. O'REILLY, H. KATO et M. BABA : High-resolution spectroscopy of jet-cooled naphthalene : the 0_0^0 and 33_0^1 bands of the $\tilde{A}^1B_{1u} \leftarrow \tilde{X}^1A_g$ transition. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 215(1):155–159, 2002.
- [49] K. YOSHIDA, Y. SEMBA, S. KASAHARA, T. YAMANAKA et M. BABA : High-resolution spectroscopy of weak and short-lived bands of the $S_1 B_{3u} \leftarrow S_0^1A_g$ transition of naphthalene. *Journal of Chemical Physics*, 130(19), 2009.
- [50] S. ALBERT, K. K. ALBERT, P. LERCH et M. QUACK : Synchrotron-based highest resolution Fourier transform infrared spectroscopy of naphthalene ($C_{10}H_8$) and indole (C_8H_7N) and its application to astrophysical problems. *Faraday Discussions*, 150:71–99, 2011.
- [51] O. PIRALI, M. GOUBET, T. R. HUET, R. GEORGES, P. SOULARD, P. ASSELIN, J. COURBE, P. ROY et M. VERVLOET : The far infrared spectrum of naphthalene characterized by high resolution synchrotron FTIR spectroscopy and anharmonic DFT calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(25):10141–10150, 2013.
- [52] M. BABA, M. SAITOH, K. TAGUMA, K. SHINOHARA, K. YOSHIDA, Y. SEMBA, S. KASAHARA, N. NAKAYAMA, H. GOTO, T. ISHIMOTO et U. NAGASHIMA : Structure and excited-state dynamics of anthracene : Ultrahigh-resolution spectroscopy and theoretical calculation. *Journal of Chemical Physics*, 130(13), 2009.
- [53] B. E. BRUMFIELD, J. T. STEWART et B. J. MCCALL : Extending the limits of rotationally resolved absorption spectroscopy : Pyrene. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(15):1985–1988, 2012.
- [54] K. B. HEWETT, M. H. SHEN, C. L. BRUMMEL et L. A. PHILIPS : High-resolution infrared-spectroscopy of pyrazine and naphthalene in a molecular-beam. *Journal of Chemical Physics*, 100(6):4077–4086, 1994.
- [55] M. BASIRE, P. PARNEIX et F. CALVO : Quantum anharmonic densities of states using the Wang-Landau method. *Journal of Chemical Physics*, 129(8), 2008.
- [56] M. GOUBET et O. PIRALI : The far-infrared spectrum of azulene and isoquinoline and supporting anharmonic density functional theory calculations to high resolution spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives. *Journal of Chemical Physics*, 140(4), 2014.
-

-
- [57] S. GRUET, M. GOUBET et O. PIRALI : High resolution measurements supported by electronic structure calculations of two naphthalene derivatives : [1,5]- and [1,6]-naphthyridine-estimation of the zero point inertial defect for planar polycyclic aromatic compounds. *Journal of Chemical Physics*, 140(23), 2014.
- [58] O. PIRALI, Z. KISIEL, M. GOUBET, S. GRUET, M. A. MARTIN-DRUMEL, A. CUISSET, F. HINDLE et G. MOURET : Rotation-vibration interactions in the spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons : Quinoline as a test-case species. *Journal of Chemical Physics*, 142(10), 2015.
- [59] H. J. TOBLER, A. BAUDER et H. H. GUNTARD : Microwave spectrum and dipole moment of azulene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 18(3):239, 1965.
- [60] S. ALBERT, P. LERCH et M. QUACK : Synchrotron-based rotationally resolved high-resolution FTIR spectroscopy of azulene and the unidentified infrared bands of astronomy. *ChemPhysChem*, 14(14):3204–3208, 2013.
- [61] L. A. PHILIPS et D. H. LEVY : The rotationally resolved electronic-spectrum of indole in the gas-phase. *Journal of Chemical Physics*, 85(3):1327–1332, 1986.
- [62] J. A. MERRITT et R. J. PIRKLE : Infrared and raman spectra of 1,5-diazanaphthalene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 35(2):251, 1970.
- [63] R. W. MITCHELL, R. W. GLASS et J. A. MERRITT : Infrared and raman spectra of some diazanaphthalenes. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 36(2):310, 1970.
- [64] F. MATSUSHIMA, H. ODASHIMA, T. IWASAKI, S. TSUNEKAWA et K. TAKAGI : Frequency-measurement of pure rotational transitions of H₂O from 0.5 to 5 THz. *Journal of Molecular Structure*, 352:371–378, 1995.
- [65] F. MATSUSHIMA, N. TOMATSU, T. NAGAI, Y. MORIWAKI et K. TAKAGI : Frequency measurement of pure rotational transitions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 235(2):190–195, 2006.
- [66] V. M. HORNEMAN, R. ANTTILA, S. ALANKO et J. PIETILA : Transferring calibration from CO₂ laser lines to far infrared water lines with the aid of the ν_2 band of OCS and the ν_2 , $\nu_1 - \nu_2$, and $\nu_1 + \nu_2$ bands of ¹³CS₂ : Molecular constants of ¹³CS₂. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 234(2):238–254, 2005.
- [67] L. S. ROTHMAN, I. E. GORDON, A. BARBE, D. C. BENNER, P. E. BERNATH, M. BIRK, V. BOUDON, L. R. BROWN, A. CAMPARGUE, J. P. CHAMPION,
-

- K. CHANCE, L. H. COUDERT, V. DANA, V. M. DEVI, S. FALLY, J. M. FLAUD, R. R. GAMACHE, A. GOLDMAN, D. JACQUEMART, I. KLEINER, N. LACOME, W. J. LAFFERTY, J. Y. MANDIN, S. T. MASSIE, S. N. MIKHAILENKO, C. E. MILLER, N. MOAZZEN-AHMADI, O. V. NAUMENKO, A. V. NIKITIN, J. ORPHAL, V. I. PEREVALOV, A. PERRIN, A. PREDOI-CROSS, C. P. RINSLAND, M. ROTGER, M. SIMECKOVA, M. A. H. SMITH, K. SUNG, S. A. TASHKUN, J. TENNYSON, R. A. TOTH, A. C. VANDAELE et J. VANDER AUWERA : The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 110 (9-10, SI):533–572, 2009.
- [68] J. K. G. WATSON : Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. *Journal of Chemical Physics*, 46(5):1935, 1967.
- [69] J. K. G. WATSON : Simplification of molecular vibration-rotation hamiltonian. *Molecular Physics*, 15(5):479, 1968.
- [70] W. GORDY et R. L. COOK : *Microwave Molecular Spectra*. Wiley, 1984.
- [71] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, Jr., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, . FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI et D. J. FOX : Gaussian 09 Revision B.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [72] F. A. HAMPRECHT, A. J. COHEN, D. J. TOZER et N. C. HANDY : Development and assessment of new exchange-correlation functionals. *Journal of Chemical Physics*, 109(15):6264–6271, 1998.

-
- [73] T. H. DUNNING : Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations .1. The atoms boron through neon and hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 90 (2):1007–1023, 1989.
- [74] B. O. ROOS, R. LINDH, P. A. MALMQVIST, V. VERYAZOV et P. O. WIDMARK : Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(15):2851–2858, 2004.
- [75] D. FELLER : The role of databases in support of computational chemistry calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 17(13):1571–1586, 1996.
- [76] K. L. SCHUCHARDT, B. T. DIDIER, T. ELSETHAGEN, L. SUN, V. GURUMOORTHY, J. CHASE, J. LI et T. L. WINDUS : Basis set exchange : A community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 47 (3):1045–1052, 2007.
- [77] W. LODYGA, M. KREGLEWSKI, P. PRACNA et S. URBAN : Advanced graphical software for assignments of transitions in rovibrational spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 243(2):182–188, 2007.
- [78] H. M. PICKETT : The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 148(2):371–377, 1991.
- [79] J. T. CARRANO et S. C. WAIT : Vibrational-spectrum and assignments for 1,6-naphthyridine and 1,8-naphthyridine. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 46(3):401–418, 1973.
- [80] W. L. ARMAREGO, G. B. BARLIN et E. SPRINNER : Infra-red spectra of some diaza- and triaza-naphthalenes and of 1,4,5,8-tetraazanaphthalene. *Spectrochimica Acta*, 22(1):117–&, 1966.
- [81] E. R. LIPPINCOTT et E. J. O'REILLY : Vibrational spectra and assignment of naphthalene and naphthalene-d-8. *Journal of Chemical Physics*, 23(2):238–244, 1955.
- [82] M. MAJOUBE et G. VERGOTEN : Vibrational-spectra of indole and assignments on the basis of abinitio force-fields. *Journal of Raman Spectroscopy*, 23(8):431–444, 1992.
- [83] T. D. KLOTS et W. B. COLLIER : Heteroatom derivatives of indene .3. Vibrational-spectra of benzoxazole, benzofuran, and indole. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51(8):1291–1316, 1995.
-

-
- [84] G. BERDEN, W. L. MEERTS et E. JALVISTE : Rotationally resolved ultraviolet spectroscopy of indole, indazole, and benzimidazole - Inertial axis reorientation in the $s_1(^1L_b)-s_0$ transitions. *Journal of Chemical Physics*, 103(22):9596–9606, 1995.
- [85] J. KUEPPER, D. W. PRATT, W. L. MEERTS, C. BRAND, J. TATCHEN et M. SCHMITT : Vibronic coupling in indole : II. Investigation of the $^1L_a-^1L_b$ interaction using rotationally resolved electronic spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(19):4980–4988, 2010.
- [86] S. C. WAIT et J. C. MCNERNEY : Vibrational spectra and assignments for quinoline and isoquinoline. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 34(1):56, 1970.
- [87] T. OKA : On negative inertial defect. *Journal of Molecular Structure*, 352:225–233, 1995.
- [88] P. ASSELIN, P. SOULARD, B. MADEBENE, M. GOUBET, T. R. HUET, R. GEORGES, O. PIRALI et P. ROY : The cyclic ground state structure of the HF trimer revealed by far infrared jet-cooled Fourier transform spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(10):4797–4806, 2014.
- [89] P. SWINGS et L. ROSENFELD : Considerations regarding interstellar molecules. *Astrophysical Journal*, 86(4):483–486, 1937.
- [90] M.-A. MARTIN-DRUMEL : *Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules d'intérêt astrophysique*. Theses, Université Paris Sud - Paris XI, 2012.
- [91] A. BOGAERTS, E. NEYTS, R. GIJBELS et J. van der MULLEN : Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 57(4):609–658, 2002.
- [92] J. J. THOMSON : Rays of positive electricity. *Philosophical Magazine*, 21(122, SI):225–249, 1911.
- [93] C. A. COULSON : The electronic structure of H_3^+ . *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 31:244–259, 1935.
- [94] G. D. CARNEY et R. N. PORTER : H_3^+ - Ab-initio calculation of vibration spectrum. *Journal of Chemical Physics*, 65(9):3547–3565, 1976.
- [95] S. MILLER et J. TENNYSON : Calculated rotational and rovibrational transitions in the spectrum of H_3^+ . *Astrophysical Journal*, 335(1, 1):486–490, 1988.
-

-
- [96] T. OKA : Observation of the infrared-spectrum of H_3^+ . *Physical Review Letters*, 45 (7):531–534, 1980.
- [97] L. W. XU, M. ROSSLEIN, C. M. GABRYS et T. OKA : Observation of infrared forbidden transitions of H_3^+ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 153(1-2):726–737, 1992.
- [98] C. M. LINDSAY et B. J. MCCALL : Comprehensive evaluation and compilation of H_3^+ spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 210(1):60–83, 2001.
- [99] T. OKA : The infrared-spectrum of H_3^+ in laboratory and space plasmas. *Reviews of Modern Physics*, 64(4):1141–1149, 1992.
- [100] T. R. GEBALLE et T. OKA : Detection of H_3^+ in interstellar space. *Nature*, 384 (6607):334–335, 1996.
- [101] S. MILLER, N. ACHILLEOS, G. E. BALLESTER, T. R. GEBALLE, R. D. JOSEPH, R. PRANGE, D. REGO, T. STALLARD, J. TENNYSON, L. M. TRAFTON et J. H. WAITE : The role of H_3^+ in planetary atmospheres. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 358(1774):2485–2501, 2000.
- [102] T. OKA : Interstellar H_3^+ . *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(33):12235–12242, 2006.
- [103] A. R. W. MCKELLAR et J. K. G. WATSON : The infrared spectrum of H_3^+ revealed. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 191(1):215–217, 1998.
- [104] J. K. G. WATSON, S. C. FOSTER, A. R. W. MCKELLAR, P. BERNATH, T. AMANO, F. S. PAN, M. W. CROFTON, R. S. ALTMAN et T. OKA : The infrared-spectrum of the ν_2 fundamental-band of the H_3^+ molecular ion. *Canadian Journal of Physics*, 62(12):1875–1885, 1984.
- [105] T. OKA : A search for inter-stellar H_3^+ . *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 303(1480):543–549, 1981.
- [106] C. M. LINDSAY, R. M. RADE et T. OKA : Survey of H_3^+ transitions between 3000 and 4200 cm^{-1} . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 210(1):51–59, 2001.
- [107] M. J. BARLOW, B. M. SWINYARD, P. J. OWEN, J. CERNICARO, H. L. GOMEZ, R. J. IVISON, O. KRAUSE, T. L. LIM, M. MATSUURA, S. MILLER, G. OLOFSSON
-

-
- et E. T. POLEHAMPTON : Detection of a noble gas molecular ion, $^{36}\text{ArH}^+$, in the crab nebula. *Science*, 342(6164):1343–1345, 2013.
- [108] S. BOVINO, M. TACCONI, F. A. GIANTURCO et D. GALLI : Ion chemistry in the early universe revisiting the role of HeH^+ with new quantum calculations. *Astronomy & Astrophysics*, 529, 2011.
- [109] I. ZINCHENKO, V. DUBROVICH et C. HENKEL : A search for HeH^+ and CH in a high-redshift quasi-stellar object. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 415(1):L78–L80, 2011.
- [110] J. W. BRAULT et S. P. DAVIS : Fundamental vibration-rotation bands and molecular-constants for the ArH^+ ground-state ($^1\Sigma^+$). *Physica Scripta*, 25(2):268–271, 1982.
- [111] J. W. C. JOHNS : Spectra of the protonated rare-gases. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 106(1):124–133, 1984.
- [112] S. A. ROGERS, C. R. BRAZIER et P. F. BERNATH : The infrared-spectrum of XeH^+ . *Journal of Chemical Physics*, 87(1):159–162, 1987.
- [113] M. CUETO, J. CERNICHARO, M. J. BARLOW, B. M. SWINYARD, V. J. HERRERO, I. TANARRO et J. L. DOMENECH : New accurate measurement of $^{36}\text{ArH}^+$ and $^{38}\text{ArH}^+$ ro-vibrational transitions by high resolution IR absorption spectroscopy. *Astrophysical Journal Letters*, 783(1), 2014.
- [114] R. R. FILGUEIRA et C. E. BLOM : Observation of vibration-rotation transitions for $^{36}\text{ArH}^+$ and $^{38}\text{ArH}^+$ by diode-laser absorption-spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 127(1):279–280, 1988.
- [115] W. C. BOWMAN, G. M. PLUMMER, E. HERBST et F. C. DELUCIA : Measurement of the J=0-1 rotational transitions of 3 isotopes of ArD^+ . *Journal of Chemical Physics*, 79(4):2093–2095, 1983.
- [116] H. E. WARNER, W. T. CONNER et R. C. WOODS : The lowest rotational transition of several isotopic forms of KrD^+ . *Journal of Chemical Physics*, 81(12):5413–5416, 1984.
- [117] K. A. PETERSON, R. H. PETRMICHL, R. L. MCCLAIN et R. C. WOODS : Sub-millimeter wave spectroscopy of XeH^+ and XeD^+ . *Journal of Chemical Physics*, 95(4):2352–2360, 1991.
-

-
- [118] W.-J. TING et T. AMANO : Submillimeter-wave spectroscopy of NeD^+ , XeH^+ , and XeD^+ : The Dunham analysis. *Chinese Journal of Physics*, 52(4):1248–1276, 2014.
- [119] J. M. BROWN, D. A. JENNINGS, M. VANEK, L. R. ZINK et K. M. EVENSON : The pure rotational spectrum of ArH^+ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 128(2):587–589, 1988.
- [120] H. ODASHIMA, A. KOZATO, F. MATSUSHIMA, S. TSUNEKAWA et K. TAKAGI : Far-infrared rotational spectrum of ArD^+ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 195(2):356–359, 1999.
- [121] H. LINNARTZ, L. R. ZINK et K. M. EVENSON : The pure rotational spectra of $^{84}\text{KrH}^+$ and $^{86}\text{KrH}^+$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 184(1):56–59, 1997.
- [122] H. ODASHIMA, F. MATSUSHIMA, A. KOZATO, S. TSUNEKAWA, K. TAKAGI et H. LINNARTZ : Tunable far-infrared spectroscopy of $^{82}\text{KrD}^+$, $^{84}\text{KrD}^+$, $^{86}\text{KrD}^+$, and $^{82}\text{KrH}^+$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 190(1):107–111, 1998.
- [123] Y. OHTAKI, F. MATSUSHIMA, H. ODASHIMA et K. TAKAGI : Rotational spectra of XeH^+ and its isotopic species. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 210(2):271–274, 2001.
- [124] D. J. LIU, W. C. HO et T. OKA : Rotational spectroscopy of molecular-ions using diode-lasers. *Journal of Chemical Physics*, 87(5):2442–2446, 1987.
- [125] K. B. LAUGHLIN, G. A. BLAKE, R. C. COHEN, D. C. HOVDE et R. J. SAYKALLY : Determination of the dipole-moment of ArH^+ from the rotational zeeman effect by tunable far-infrared laser spectroscopy. *Physical Review Letters*, 58(10):996–999, 1987.
- [126] N. PICQUE, G. GUELACHVILI et S. CIVIS : Experimental transition dipole moment for the four lowest $\Delta v=1$ bands of ArH^+ in the $^1\Sigma^+$ fundamental state. *Journal of Chemical Physics*, 113(6):2134–2138, 2000.
- [127] S. MILLER : *The Chemical Cosmos : A Guided Tour*. Astronomers' Universe. Springer, New York, 2012.
- [128] F. MATSUSHIMA, T. OKA et K. TAKAGI : Observation of the rotational spectra of $^4\text{HeH}^+$, $^4\text{HeD}^+$, $^3\text{HeH}^+$, and $^3\text{HeD}^+$. *Physical Review Letters*, 78(9):1664–1666, 1997.
-

-
- [129] M. WONG, P. BERNATH et T. AMANO : Observation of the infrared-absorption spectra of $^{20}\text{NeH}^+$ and $^{22}\text{NeH}^+$ with a difference frequency laser. *Journal of Chemical Physics*, 77(2):693–696, 1982.
- [130] A. H. M. ROSS, R. S. ENG et H. KILDAL : Heterodyne measurements of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, and $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ laser frequencies - mass dependence of Dunham coefficients. *Optics Communications*, 12(4):433–438, 1974.
- [131] R. J. LE ROY : Improved parameterization for combined isotopomer analysis of diatomic spectra and its application to HF and DF. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 194(2):189–196, 1999.
- [132] P. J. MOHR, B. N. TAYLOR et D. B. NEWELL : The 2014 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants, 2015. URL <http://physics.nist.gov/constants>.
- [133] R. A. TOTH : Water vapor measurements between 590 and 2582 cm^{-1} : Line positions and strengths. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 190(2):379–396, 1998.
- [134] R. FARRENQ, G. GUELACHVILI, A. J. SAUVAL, N. GREVESSE et C. B. FARMER : Improved dunham coefficients for CO from infrared solar lines of high rotational-excitation. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 149(2):375–390, 1991.
- [135] K. B. LAUGHLIN, G. A. BLAKE, R. C. COHEN et R. J. SAYKALLY : Experimental-determination of dipole-moments for molecular-ions - improved measurements for ArH^+ . *Journal of Chemical Physics*, 90(3):1358–1361, 1989.
- [136] K. LODDERS : The solar argon abundance. *Astrophysical Journal*, 674(1):607–611, 2008.
- [137] A. G. W. CAMERON : Elemental and isotopic abundances of volatile elements in outer planets. *Space Science Reviews*, 14(3-4):392–400, 1973.
- [138] J. K. G. WATSON : The isotope dependence of diatomic dunham coefficients. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 80(2):411–421, 1980.
- [139] P. ROSMUS et E. A. REINSCH : Calculation of molecular-constants for the $^1\Sigma^+$ ground-states of the NeH^+ and KrH^+ ions. *Zeitschrift fur Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences*, 35(10):1066–1070, 1980.
-

-
- [140] R. KLEIN et P. ROSMUS : Calculation of infrared transition-probabilities for the $^1\Sigma^+$ ground-state of XeH^+ . *Zeitschrift fur Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences*, 39(4):349–353, 1984.
- [141] P. G. SZANTO, T. G. ANDERSON, R. J. SAYKALLY, N. D. PILTCH, T. A. DIXON et R. C. WOODS : A microwave substitution structure for protonated nitrogen N_2H^+ . *Journal of Chemical Physics*, 75(9):4261–4263, 1981.
- [142] T. AMANO, T. HIRAO et J. TAKANO : Submillimeter-wave spectroscopy of HN_2^+ and DN_2^+ in the excited vibrational states. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 234(1):170–175, 2005.
- [143] B. E. TURNER : U93.174 - New interstellar line with quadrupole hyperfine splitting. *Astrophysical Journal*, 193(2):L83–L87, 1974.
- [144] S. GREEN, J. A. MONTGOME et P. THADDEUS : Tentative identification of U93.174 as molecular ion N_2H^+ . *Astrophysical Journal*, 193(2):L89–L91, 1974.
- [145] P. THADDEUS et B. E. TURNER : Confirmation of interstellar N_2H^+ . *Astrophysical Journal*, 201(1):L25–L26, 1975.
- [146] N. N. HAESE et R. C. WOODS : Configuration interaction electric-dipole moments for HCN , HNC , HNN^+ , HCO^+ , HBO , HBF^+ , and HCNH^+ . *Chemical Physics Letters*, 61(2):396–398, 1979.
- [147] C. S. GUDEMAN, M. H. BEGEMANN, J. PFAFF et R. J. SAYKALLY : Velocity-modulated infrared-laser spectroscopy of molecular-ions - the ν_1 band of HN_2^+ . *Journal of Chemical Physics*, 78(9):5837–5838, 1983.
- [148] T. J. SEARS : Observation of the ν_2 bending fundamental of the HN_2^+ ion at 14.6 micrometers. *Journal of the Optical Society of America B - Optical Physics*, 2(5):786–789, 1985.
- [149] S. C. FOSTER et A. R. W. MCKELLAR : The ν_3 fundamental bands of HN_2^+ , DN_2^+ , and DCO^+ . *Journal of Chemical Physics*, 81(8):3424–3428, 1984.
- [150] T. NAKANAGA, F. ITO, K. SUGAWARA, H. TAKEO et C. MATSUMURA : Observation of infrared-absorption spectra of molecular-ions, H_3^+ and HN_2^+ , by FTIR spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 169(3):269–273, 1990.
-

-
- [151] R. J. SAYKALLY, T. A. DIXON, T. G. ANDERSON, P. G. SZANTO et R. C. WOODS : Laboratory microwave-spectrum and rest frequencies of N_2H^+ ion. *Astrophysical Journal*, 205(2):L101–L103, 1976.
- [152] K. V. L. SASTRY, P. HELMINGER, E. HERBST et F. C. DELUCIA : Millimeter and submillimeter spectra of HN_2^+ and DN_2^+ . *Chemical Physics Letters*, 84(2):286–287, 1981.
- [153] F. C. VANDENHEUVEL et A. DYMANUS : Observation of far-infrared transitions of HCO^+ , CO^+ and HN_2^+ . *Chemical Physics Letters*, 92(3):219–222, 1982.
- [154] W. C. HO, C. J. PURSELL, D. P. WELIKY, K. TAKAGI et T. OKA : Infrared microwave double-resonance spectroscopy of molecular ions- HN_2^+ . *Journal of Chemical Physics*, 93(1):87–93, 1990.
- [155] P. VERHOEVE, E. ZWART, M. VERSLUIS, M. DRABBELS, J. J. TERMEULEN, W. L. MEERTS, A. DYMANUS et D. B. MCLAY : A far infrared-laser sideband spectrometer in the frequency region 550–2700 GHz. *Review of Scientific Instruments*, 61(6):1612–1625, 1990.
- [156] G. CAZZOLI, L. CLUDI, G. BUFFA et C. PUZZARINI : Precise THz measurements of HCO^+ , N_2H^+ , and CF^+ for astrophysical observations. *Astrophysical Journal Supplement Series*, 203(1), 2012.
- [157] J. C. OWRUTSKY, C. S. GUDEMAN, C. C. MARTNER, L. M. TACK, N. H. ROSENBAUM et R. J. SAYKALLY : Determination of the equilibrium structure of protonated nitrogen by high-resolution infrared-laser spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 84(2):605–617, 1986.
- [158] Y. KABBADJ, T. R. HUET, B. D. REHFUSS, C. M. GABRYS et T. OKA : Infrared-spectroscopy of highly excited vibrational levels of protonated nitrogen, HN_2^+ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 163(1):180–205, 1994.
- [159] W. DEMTRÖDER : *Atoms, Molecules and Photons : An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics*. Graduate Texts in Physics. Springer, 2010.
- [160] R. C. WOODS, R. J. SAYKALLY, T. G. ANDERSON, T. A. DIXON et P. G. SZANTO : The molecular-structure of HCO^+ by the microwave substitution method. *Journal of Chemical Physics*, 75(9):4256–4260, 1981.
-

-
- [161] D. BUHL et L. E. SNYDER : Unidentified interstellar microwave line. *Nature*, 228 (5268):267, 1970.
- [162] C. S. CONTRERAS et R. SAHAI : Physical structure of the protoplanetary nebula CRL 618. II. Interferometric mapping of millimeter-wavelength HCN J=1-0, HCO⁺ J=1-0, and continuum emission. *Astrophysical Journal*, 602(2, 1):960–977, 2004.
- [163] H. LISZT et R. LUCAS : mm-wave HCO⁺, HCN and CO absorption toward NGC 1052. *Astronomy & Astrophysics*, 428(2):445–450, 2004.
- [164] C. S. GUDEMAN, M. H. BEGEMANN, J. PFAFF et R. J. SAYKALLY : Velocity-modulated infrared-laser spectroscopy of molecular-ions - the ν_1 band of HCO⁺. *Physical Review Letters*, 50(10):727–731, 1983.
- [165] T. AMANO : The ν_1 fundamental-band of HCO⁺ by difference frequency laser spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 79(7):3595, 1983.
- [166] P. B. DAVIES et W. J. ROTHWELL : Diode-laser detection of the bending mode of HCO⁺. *Journal of Chemical Physics*, 81(12):5239–5240, 1984.
- [167] K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, S. SAITO et E. HIROTA : Magnetic-field modulated infrared-laser spectroscopy of molecular-ions - the ν_2 band of HCO⁺. *Journal of Chemical Physics*, 82(4):1750–1755, 1985.
- [168] P. B. DAVIES, P. A. HAMILTON et W. J. ROTHWELL : Infrared-laser spectroscopy of the ν_3 fundamental of HCO⁺. *Journal of Chemical Physics*, 81(4):1598–1599, 1984.
- [169] G. A. BLAKE, K. B. LAUGHLIN, R. C. COHEN, K. L. BUSAROW et R. J. SAYKALLY : Laboratory measurement of the pure rotational spectrum of vibrationally excited HCO⁺ ($\nu_2 = 1$) by far-infrared laser side-band spectroscopy. *Astrophysical Journal*, 316(1, 2):L45–L48, 1987.
- [170] E. HIROTA et Y. ENDO : Microwave spectroscopy of HCO⁺ and DCO⁺ in excited vibrational-states. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 127(2):527–534, 1988.
- [171] T. HIRAO, S. YU et T. AMANO : Submillimeter-wave spectroscopy of HCO⁺ in the excited vibrational states. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 248(1):26–40, 2008.
- [172] R. C. WOODS, T. A. DIXON, R. J. SAYKALLY et P. G. SZANTO : Laboratory microwave-spectrum of HCO⁺. *Physical Review Letters*, 35(19):1269–1272, 1975.
-

-
- [173] V. LATTANZI, A. WALTERS, B. J. DROUIN et J. C. PEARSON : Rotational spectrum of the formyl cation, HCO^+ , to 1.2 THz. *Astrophysical Journal*, 662(1, 1):771–778, 2007.
- [174] F. TINTI, L. BIZZOCCHI, C. D. ESPOSTI et L. DORE : Improved rest frequencies of HCO^+ at 1 THz. *Astrophysical Journal*, 669(2, 2):L113–L116, 2007.
- [175] B. M. SILLER, J. N. HODGES, A. J. PERRY et B. J. MCCALL : Indirect rotational spectroscopy of HCO^+ . *Journal of Physical Chemistry A*, 117(39):10034–10040, 2013.
- [176] S. C. FOSTER, A. R. W. MCKELLAR et T. J. SEARS : Observation of the ν_3 fundamental-band of HCO^+ . *Journal of Chemical Physics*, 81(1):578–579, 1984.
- [177] G. BUFFA, O. TARRINI, G. CAZZOLI et L. DORE : Broadening and shifts of the lines of molecular-ions by collisions with neutral perturbers. *Physical Review A*, 49(5, A):3557–3565, 1994.
- [178] G. BUFFA, L. DORE, F. TINTI et M. MEUWLY : New experimental and theoretical results for argon broadening and shift of HCO^+ rotational lines. *ChemPhysChem*, 7(8):1764–1769, 2006.
- [179] P. A. MARTIN et G. GUELACHVILI : Velocity-modulation Fourier-transform spectroscopy of molecular-ions. *Physical Review Letters*, 65(20):2535–2538, 1990.
- [180] A. BENIDAR, G. GUELACHVILI et P. A. MARTIN : Selective detection of OH radical in emission by concentration-modulation infrared FTS. *Chemical Physics Letters*, 177(6):563–567, 1991.
- [181] X. C. HONG et T. A. MILLER : Velocity modulated fourier-transform emission as a plasma diagnostic and a spectroscopic tool. *Journal of Chemical Physics*, 101(6):4572–4577, 1994.
- [182] T. IMAJO, S. INUI, K. TANAKA et T. TANAKA : Interferogram amplitude modulation technique for selective detection of transient species with a continuous-scan Fourier-transform spectrometer. *Chemical Physics Letters*, 274(1-3):99–105, 1997.
- [183] J. L. DOMÉNECH : Production and kinetics of molecular ions of astrophysical interest. *AMOC 2015 - Anharmonicity in medium-sized molecules and clusters*, 2015. Communication privée.
-

Titre : Exploitation du rayonnement synchrotron pour l'étude à haute résolution dans l'infrarouge lointain d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de petites molécules protonées.

Mots clés : Spectroscopie, Haute Résolution, Ions, Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Synchrotron, Infrarouge lointain.

Cette thèse a été réalisée avec l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay sur la ligne AILES du centre de rayonnement synchrotron SOLEIL. L'objet de cette thèse est la spectroscopie à haute résolution dans l'infrarouge lointain de molécules possédant un intérêt pour l'astrophysique. Deux groupes de molécules distincts ont été abordés : des molécules hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et des petites molécules protonées. Les spectres de rotation-vibration de ces différentes molécules ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier qui utilise le rayonnement synchrotron extrait par la ligne AILES comme source de continuum infrarouge.

Concernant les molécules d'HAPs, les bandes infrarouge lointain (IRL) de la quinoxaline, la quinazoline, le [1,5]-naphthyridine, le [1,6]-naphthyridine et l'indole ont été obtenus à température ambiante dans une cellule à long parcours optique. Nous avons analysé les structures rotationnelles extrêmement denses des bandes IRL les plus intenses par la technique des combinaisons de différence car chaque mode possède une densité spectrale particulièrement importante. Des calculs DFT anharmoniques ont également été effectués afin de guider nos analyses. Les résultats préliminaires obtenus avec le dispositif Jet-AILES mis en place sur la ligne AILES concernant les molécules de fluorène et de phénanthrène,

qui sont des molécules d'HAPs avec trois cycles aromatiques, sont également présentés.

Pour les molécules protonées, les spectres ont été obtenus dans une cellule à décharge de type « cathode creuse ». Cette cathode pouvant être refroidi à l'azote liquide a été développé au cours de cette thèse. Les spectres de rotation-vibration de six molécules (H_3^+ , N_2H^+ , HCO^+ , ArH^+ , KrH^+ et XeH^+) ont été enregistrés dans l'infrarouge moyen ($1400-4000\text{ cm}^{-1}$) ainsi que le spectre de rotation pure dans l'infrarouge lointain de quatre d'entre-elles (N_2H^+ , ArH^+ , KrH^+ , XeH^+). L'analyse des spectres des molécules de KrH^+ et de XeH^+ , possédant de nombreuses transitions appartenant à plusieurs espèces isotopiques présentes en abondance naturelle, a été réalisée en utilisant un Hamiltonien de type Dunham pour traiter simultanément l'ensemble des isotopes. Des résultats préliminaires prometteurs en termes de sélectivité et de sensibilité sont également présentés, avec la mise en place d'un système de détection synchrone associé à une modulation de la concentration des espèces réactives produites dans la cellule à décharge.

Les résultats présentés dans ce manuscrit pourront aider à la détection et à la quantification d'espèces présentes dans le milieu interstellaire par comparaisons avec des données d'observation astronomique.

Title: Synchrotron-based high resolution spectroscopic study of small protonated species and polycyclic aromatic hydrocarbons in the far-infrared.

Keywords: Spectroscopy, High Resolution, Ions, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Synchrotron, Far-Infrared.

This thesis was conducted with the "Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay" on the AILES beamline at the synchrotron facility SOLEIL. The subject of this thesis deals with the high-resolution spectroscopy of molecules in the far infrared which have an astrophysical interest. Two different groups of molecules were investigated: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and light protonated molecules. The rotation-vibration spectra of these molecules have been recorded with a Fourier transform infrared spectrometer using the synchrotron radiation extracted by the AILES beamline as an infrared continuum source.

Concerning PAH molecules, the spectra of quinoxaline, quinazoline, [1,5]-naphthyridine, [1,6]-naphthyridine and indole were obtained at room temperature with a long optical path cell. The rotationally resolved vibrational bands were analyzed by the ground state combination differences technique because each mode has a particularly large spectral density. Anharmonic DFT calculations were also performed to support our analysis. Preliminary results obtained with the supersonic jet experiment available on the AILES beamline (Jet-AILES) on the fluorene

and phenanthrene molecules with three aromatic rings.

For the protonated molecules, the spectra were recorded using a discharge cell in a "hollow cathode" configuration. The cathode which can be cooled down to liquid nitrogen temperature has been developed during this thesis. The spectra of rotation-vibration of six cations (H_3^+ , N_2H^+ , HCO^+ , ArH^+ , KrH^+ and XeH^+) were recorded in the mid-infrared ($1400\text{ to }4000\text{ cm}^{-1}$) and the pure rotational spectrum in the far infrared for four of them (N_2H^+ , ArH^+ , KrH^+ , XeH^+). The KrH^+ and XeH^+ spectra which contained many transitions belonging to several isotopologues in natural abundance have been analyzed with a Dunham Hamiltonian to treat all isotopologues. Promising preliminary results in terms of selectivity and sensitivity are also presented concerning the establishment of a phase sensitive detection system associated with a concentration modulation of the reactive species produced in the discharge cell.

The results reported in this manuscript could be used to allow the detection and the quantification of species present in the interstellar medium by comparison with astronomical observation data.

