HAL
open science

# Spectroscopie haute résolution de spectres rotationnellement denses dédiée à la détection en phase gazeuse de molécules d'intérêt environnemental et défense

Anthony Roucou

## To cite this version:

Anthony Roucou. Spectroscopie haute résolution de spectres rotationnellement denses dédiée à la détection en phase gazeuse de molécules d'intérêt environnemental et défense. Physique [physics]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2018. Français. NNT : 2018DUNK0482 . tel-02001872

**HAL Id: tel-02001872**

**https://theses.hal.science/tel-02001872**

Submitted on 31 Jan 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

ÉCOLE DOCTORALE : SMRE (ED 104)

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère
Maison de la Recherche en Environnement Industriel de Dunkerque

# THÈSE DE DOCTORAT

DISCIPLINE : Physique
soutenue le 17/10/2018 par

**Anthony ROUCOU**

# Spectroscopie haute résolution de spectres rotationnellement denses dédiée à la détection en phase gazeuse de molécules d'intérêts environnemental et défense

**Composition du jury :**

| | | |
|---|---|---|
| Rapporteurs : | Pierre ASSELIN | Chargé de recherche CNRS (MONARIS - UMR 8233, Sorbonne Université, Paris) |
| | María Luisa SENENT DIEZ | Directeur de recherche (IEM - Spanish National Research Council (CSIC), Madrid) |
| Examinateurs : | Laurent MARGULÈS | Professeur (PhLAM - UMR 8523, Faculté des Sciences et Technologies, Université Lille Nord de France, Villeneuve d'Ascq) |
| | Lam NGUYEN | Maître de conférences (LISA - UMR 7583, Université Paris-Est Créteil, Université Paris Diderot, Créteil) |
| Directeur de thèse : | Arnaud CUISSET | Professeur (LPCA - Université du littoral Côte d'Opale) |
| Co-directeur de thèse : | Gaël MOURET | Professeur (LPCA - Université du littoral Côte d'Opale) |
| Membre invité : | Philippe ADAM | Responsable du domaine scientifique photonique DGA/DS/MRIS (Ministère des Armées) |

# Abstract

In recent decades, molecular spectroscopy has benefited from the progress of spectrometers, particularly in terms of selectivity and sensitivity, and from the continuous advancement of the analysis methods and quantum chemistry calculations. Today, rotational spectroscopy is moving towards the analysis of more complex molecular systems spectrally characterized by a high density of lines. The spectral congestion of the species studied in this thesis is not only explained by low rotational constants, but also by the presence of vibrational states excited at room temperature, a high isotopic richness, a high degree of line splitting due to large amplitude motions or by a complex conformational landscape. This thesis thus illustrates various scenarios through the studies of thionyl chloride, nitrotoluenes and methoxyphenols. The rovibrational spectra of the $\nu_2$ and $\nu_5$ bands of the isotopologues of thionyl chloride were measured in far-infrared at the SOLEIL synchrotron and analyzed using a semi-automatic approach based on evolutionary algorithms.

The isomers of nitrotoluene have been targeted for military application as explosive taggants (TNT), the pure rotation spectra were measured in the microwave region in molecular jet and in the millimeter-wave region at room temperature. The millimeter-wave spectrum of 3-nitrotoluene was especially weak and congested with very large internal rotation splittings (up to several GHz) due to a very weak rotational barrier ($V_3 = 6.7659(24)\mathrm{cm}^{-1}$). The detection limit was estimated and a linelist established. The 2-nitrotoluene and 4-nitrotoluene millimeter-wave spectra have been also partially analyzed.

Finally, methoxyphenols emitted during biomass fires have also been studied as they are secondary organic aerosol precursors for their future atmospheric detection. Combined with quantum chemistry calculations, the analysis of the millimeter-wave spectrum of the 3-methoxyphenol measured at room temperature permitted the relative stability of four conformers to be determined.

**Keywords : rotationally dense spectra, evolutionary algorithms, internal rotation, conformational landscape, environmental and defense interest molecules**

# Résumé

Ces dernières décennies, la spectroscopie moléculaire a bénéficié du progrès des spectromètres, notamment en terme de sélectivité et sensibilité, et de méthodes d'analyse et de calculs de chimie quantique toujours plus avancés. Désormais, la spectroscopie rotationnelle s'oriente vers l'analyse de systèmes moléculaires plus complexes caractérisés spectralement par une forte densité de raies. La congestion spectrale des espèces étudiées dans ma thèse s'explique non seulement par de faibles constantes rotationnelles mais aussi par la présence d'états vibrationnels excités à température ambiante, une forte richesse isotopique, un haut degré de splittings dus aux mouvements de grande amplitude ou encore par un paysage conformationnel complexe. Cette thèse illustre ainsi divers scénarii à travers les études du chlorure de thionyle, des nitrotoluènes et des méthoxyphénols.

Les spectres rovibrationnels des bandes $\nu_2$ et $\nu_5$ des isotopologues du chlorure de thionyle ont été mesurés dans l'infrarouge lointain au synchrotron SOLEIL et analysés en utilisant une approche semi-automatique basée sur des algorithmes évolutionnaires.

Les isomères du nitrotoluène ont été ciblés pour leur intérêt défense comme traceurs d'explosif (TNT), les spectres de rotation pure ont été mesurés dans les régions micro-ondes en jet moléculaire et millimétrique à température ambiante. Le spectre millimétrique du 3-nitrotoluène était particulièrement faible et congestionné avec des splittings dûs à la rotation interne très importants (jusqu'à plusieurs GHz) en raison d'une barrière de rotation très faible ($V_3 = 6.7659(24)$ cm$^{-1}$). La limite de détection a été estimée et une liste de raies établie. Les spectres millimétriques des 2-nitrotoluène et 4-nitrotoluène ont également été partiellement analysés.

Enfin, les méthoxyphénols émis lors de feux de biomasse ont également étudiés comme précurseurs d'aérosols organiques secondaires pour leur détection atmosphérique future. Associée à des calculs de chimie quantique, l'analyse du spectre millimétrique du 3-méthoxyphénol mesuré à température ambiante dans la région millimétrique a permis de déterminer la stabilité relative de quatre conformères.

**Mots clés : spectres rotationnellement denses, algorithmes évolutionnaires, rotation interne, paysage conformationnel, molécules d'intérêts environnemental/défense**

# Remerciements

Je souhaite remercier mon directeur de thèse Arnaud CUISSET pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de mon cursus universitaire et plus particulièrement pendant ma thèse. Je le remercie pour son accueil, sa bonne humeur, ses conseils et son implication dans mon projet professionnel. Je souhaite également remercier Gaël MOURET en tant que co-directeur pour son soutien et sa confiance. Je remercie tout particulièrement Guillaume DHONT et Franck HINDLE pour leur pédagogie et leur sympathie ainsi que chaque membre et post-doc de l'équipe THz du LPCA.

Je remercie Manuel GOUBET l'Université Lille-Nord de France pour son implication dans mes travaux de thèse, de m'avoir permis d'utiliser le spectromètre micro-onde à Transformée de Fourier du PhLAM et pour ses calculs de chimie quantique. Je remercie aussi chaleureusement Marie-Aline MARTIN DRUMEL et Olivier PIRALI de l'Institut des Sciences Moléculaire d'Orsay pour leur aide et leur disponibilité. Je remercie Isabelle KLEINER de l'Université Paris-Est Créteil de m'avoir appris à traiter les effets de rotation interne à l'aide de son programme BELGI. Je la remercie également pour son accueil, sa pédagogie et pour les nombreux échanges que nous avons eus. Je remercie Leo MEERTS de l'Université Radboud de Nimègue pour avoir partagé ses connaissances sur les algorithmes évolutionnaires et de m'avoir permis l'utilisation du serveur de calculs de l'Université de Nimègue. Je remercie également Dominique VERHAGHE du LISIC de Calais pour avoir permis l'installation du programme de Leo MEERTS sur le serveur de calcul de l'Université du Littoral Côte d'Opale (CALCULCO).

Je souhaite remercier mes financements de thèse, la région Haut-de-France et la Direction Générale de l'Armement (DGA). Je remercie le comité du GdR SPECMO pour avoir financé trois semaines de déplacement au LISA (Université Paris-Est Créteil) qui m'ont permis de travailler en collaboration avec Isabelle KLEINER. Je remercie également le réseau Franco-Néerlandais pour avoir sélectionné mon projet pour la bourse d'excellence EOLE (session printemps 2015) et pour avoir ainsi permis de travailler en collaboration avec Leo MEERTS.

J'aimerais aussi remercier Sabeth BTEICH et Daniele FONTANARI avec qui j'ai pu échanger sur le plan scientifique et personnel. Je remercie l'ensemble des personnes qui ont

su contribuer au bon déroulement de ma thèse, l'ensemble des doctorants, post-doctorants, ATER et chercheurs des différents laboratoires du site de Dunkerque (LPCA, UCEIV, UD-SMM, CCM et LOG) pour leur accueil ayant permis de m'intégrer facilement.

Enfin, j'aimerais exprimer toute mon affection à Marie-France et à Michel pour leur soutien et je remercie Thomas pour sa présence à mes cotés pendant ces trois années de doctorat.

# Glossaire

| | |
|---|---|
| AILES | Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy |
| AOS | Aérosol organique secondaire |
| BELGI | BELGian Internal |
| CCM | Centre Commun de Mesures |
| CNQ | Couplage nucléaire quadrupolaire |
| CP-FT | Chirped Pulse-Fourier Transform |
| DGA | Direction Générale de l'Armement |
| DNT | Dinitrotoluène |
| CSIC | Consejo Superior de Investigaciones Cientìficas |
| IEM | Instituto de Estructura de la Materia |
| FFT | Fast Fourier Transform |
| FP | Fabry-Pérot |
| FTIR | Fourier Transform Infrared |
| FTMW | Fourier Transform Microwave |
| GC-FID | Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (Gas chromatography-flame ionization detector) |
| GC-MS | Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (Gas chromatography-mass spectrometry) |
| LDD | Limite de détection |
| LISA | Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques |
| LISIC | Laboratoire d'Informatique Signal et Image de la Côte d'Opale |
| LPCA | Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère |
| IAM | Internal Axis Method |
| IR | Infrarouge |
| IRL | Infrarouge lointain |
| IRM | Infrarouge moyen |
| MONARIS | Laboratoire des Molécules aux Nanos : Réactivité, Interactions, Structures |
| MP | Méthoxyphénol |

| | |
|---|---|
| NEP | Puissance équivalente de bruit (Noise-Equivalent Power) |
| NMR | Mesures par résonance magnétique nucléaire (Nuclear Magnetic Resonance) |
| NT | Nitrotoluène |
| PAM | Principal Axis Method |
| PES | Surface d'énergie potentielle (Potential Energy Surface) |
| PhLAM | Laboratoire de physique des Lasers, Atomes et Molécules |
| RAM | Rho-Axis Method |
| RAM36 | Rho Axis Method for 3 and 6 fold barriers |
| REMPI | Ionisation multiphotonique améliorée par résonance (Resonance-enhanced multiphoton ionization) |
| RMS | Déviation standard (Root Mean Square) |
| S/B | Rapport signal-sur-bruit |
| SIMO | Spectromètre à impulsions microondes |
| slm | Litre standard par minute (standard litre per minute) |
| SMPS | Spectromètre de mobilité électrique (scanning mobility particle sizer) |
| SOLEIL | Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE |
| TF | Transformée de Fourier |
| TNT | Trinitritoluène |
| UCEIV | Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant |
| ULCO | Université du Littoral Côte d'Opale |
| WRMS | Déviation standard adimensionnée (Weighted Root Mean Square) |
| XIAM | eXtended Internal Axis Method |

# Table des matières

**Introduction générale** **13**

**1 Les outils théoriques pour l'analyse de spectres rotationnels/rovibrationnels** **17**

1.1 Introduction générale . . . . . 18
1.2 Description théorique des niveaux d'énergie rotationnels . . . . . 19
1.2.1 Approximation du rotateur rigide . . . . . 19
1.3 Hamiltonien effectif de rotation d'une toupie asymétrique . . . . . 20
1.3.1 Représentation des niveaux d'énergie . . . . . 22
1.3.2 Règles de sélection . . . . . 22
1.4 Couplage nucléaire quadrupolaire . . . . . 25
1.5 Hamiltonien de rotation-vibration (rovibration) . . . . . 28
1.5.1 Approximation de l'oscillateur harmonique . . . . . 29
1.5.2 Corrections anharmoniques . . . . . 30
1.5.3 Règles de sélection . . . . . 30
1.5.4 Structure rotationnelle des spectres de vibration . . . . . 31
1.6 Couplage avec la rotation interne . . . . . 32
1.6.1 Energie potentielle de rotation interne . . . . . 33
1.6.2 Hamiltonien de rotation interne . . . . . 33
1.6.3 Règles de sélection . . . . . 39
1.7 Intensité de raies . . . . . 40
1.7.1 Spectres d'absorption et d'émission . . . . . 40
1.7.2 Loi de Beer-Lambert . . . . . 41
1.7.3 Profil de raie . . . . . 42
1.7.4 Intensité des raies d'absorption . . . . . 44
1.7.5 Calcul des fonctions de partition . . . . . 45
1.7.6 Bases de données . . . . . 46
1.8 Outils informatiques pour l'analyse de spectre . . . . . 47
1.8.1 Calculs de chimie quantique . . . . . 47

1.8.2 Visualisation et attribution des spectres . . . . . 50
1.8.3 Ajustement du modèle théorique par la méthode des moindres carrés 56
1.8.4 Ajustement semi-automatique du modèle théorique avec les algorithmes évolutionnaires . . . . . 63

**2 Outils expérimentaux et méthodologie 71**
2.1 Introduction générale . . . . . 72
2.2 Spectroscopie à impulsions micro-ondes (SIMO) par transformée de Fourier . 73
2.2.1 Processus d'émission moléculaire du SIMO . . . . . 73
2.2.2 Amplification du signal . . . . . 75
2.3 Spectroscopie millimétrique/submillimétrique . . . . . 77
2.3.1 Spectromètre d'absorption millimétrique/submillimétrique à chaine de multiplication de fréquence du LPCA . . . . . 77
2.3.2 Comparaison AM/FM . . . . . 85
2.3.3 Comparaison des configurations en simple et double passage . . . . . 87
2.3.4 Précision expérimentale et rapport signal-sur-bruit (S/B) . . . . . 88
2.3.5 Traitement des effets FP par filtre à transformée de Fourier . . . . . 89
2.4 Spectromètre d'émission millimétrique à dérive de fréquence du LPCA . . . 91
2.5 Spectroscopie dans l'infrarouge moyen et lointain (IRM/IRL) . . . . . 92
2.5.1 Dispositif expérimental . . . . . 93
2.5.2 Gain en rapport S/B pour une source synchrotron . . . . . 95
2.5.3 Calibration des spectres . . . . . 95
2.5.4 Jet-AILES . . . . . 96

**3 Analyses rovibrationnelles du chlorure de thionyle ($SOCl_2$) à l'aide des algorithmes évolutionnaires (AEs) 97**
3.1 Introduction générale . . . . . 99
3.2 Présentation de la molécule . . . . . 100
3.2.1 Propriétés spectroscopiques de $SOCl_2$ . . . . . 100
3.2.2 État de l'art . . . . . 102
3.3 Spectre expérimental . . . . . 103
3.4 Analyse des bandes rovibrationnelles $\nu_2$ et $\nu_5$ de $SOCl_2$ . . . . . 104
3.4.1 Application des AEs à un spectre synthétique . . . . . 104
3.4.2 Préparation des spectres expérimentaux pour les AEs . . . . . 106
3.4.3 Centre de bande et constantes rotationnelles de $[32, 16, 35, 35]$ déterminés par les AEs . . . . . 108
3.4.4 Analyse subséquente de $[32, 16, 35, 35]$ par diagrammes de Loomis-Wood 111

3.4.5 Centre de bande et constantes rotationnelles de [32, 16, 35, 37] . . . . 113
3.4.6 Analyse subséquente de [32, 16, 35, 37] par diagrammes de Loomis-Wood 115
3.4.7 Comparaison des spectres calculés/experimentaux dans l'IRL . . . . . 116
3.4.8 Précision relative des paramètres . . . . . 119
3.4.9 Pouvoir prédictif de la méthode de calcul CCSD(T) . . . . . 119
3.5 Analyse complémentaire du spectre submillimétrique . . . . . 122
3.6 Ajustement global de $SOCl_2$ . . . . . 125
3.7 Conclusions . . . . . 128

**4 Spectroscopie rotationnelle des nitrotoluènes : vers la détection haute-résolution de marqueurs/vapeurs d'explosifs. 131**
4.1 Introduction générale . . . . . 132
4.2 Méthodes expérimentales et méthodes de calculs . . . . . 135
4.2.1 Propriétés spectroscopiques des mono-nitrotoluènes . . . . . 135
4.2.2 Méthodes expérimentales . . . . . 137
4.2.3 Calculs de chimie quantique . . . . . 145
4.3 Résultats et discussions spécifiques au 3-NT . . . . . 151
4.3.1 Analyse du spectre micro-onde refroidi par jet moléculaire . . . . . 151
4.3.2 Analyse du spectre millimétrique à température ambiante . . . . . 152
4.3.3 Constantes de couplage nucléaire quadrupolaire . . . . . 158
4.3.4 Potentiel de rotation interne . . . . . 160
4.3.5 Limites du modèle théorique . . . . . 162
4.4 Influence de l'isomérie : étude préliminaire des 2-NT et 4-NT . . . . . 167
4.4.1 Analyse préliminaire des spectre millimétriques à température ambiante 168
4.4.2 Influence de l'isomérie sur le potentiel de rotation interne . . . . . 171
4.5 Limite de détection . . . . . 173
4.6 Conclusions . . . . . 174

**5 Spectroscopie millimétrique de précurseurs d'AOS : les méthoxyphénols 177**
5.1 Introduction générale . . . . . 177
5.2 Mesures expérimentales du 3-MP dans la région millimétrique . . . . . 180
5.3 Calculs de chimie quantique . . . . . 182
5.4 Analyse du spectre millimétrique du 3-MP . . . . . 185
5.5 Conclusions . . . . . 191

**Conclusions générales 193**

**Bibliographie** **195**

**Table des figures** **209**

**Liste des tableaux** **219**

**Annexes** **225**

**A Spectroscopie rovibrationelle des méthoxyphénols à basse température avec le dispositif Jet-AILES : résultats préliminaires** **227**

**B Spectroscopie rotationnelle du guaiacol (2-MP) et du méquinol (4-MP) : résultats préliminaires** **233**

**C Productions scientifiques** **239**

# Introduction

La spectroscopie moléculaire à haute résolution présente des qualités majeures pour répondre aux problématiques de détection de molécules en phase gazeuse en utilisant des méthodes non-invasives, réversibles, hautement sélectives et sensibles. En particulier, elle consiste à sonder des transitions moléculaires rotationelles ou rovibrationnelles en utilisant des sources électroniques et optiques couvrant des longueurs d'onde de la gamme micro-onde à l'infrarouge moyen et dispose d'une capacité unique à fournir une grande quantité d'informations avec un haut degré de précision. Elle permet notamment de fournir des listes de raies observées en laboratoire permettant d'alimenter les bases de données pour guider les observations atmosphériques et astrophysiques. En plus de permettre l'identification d'une molécule avec une très grande sélectivité, la compréhension des spectres au niveau quantique permet de déduire des propriétés physico-chimiques et structurales.
Bien que cette discipline expérimentale trouve ses fondements dans les ouvrages de spectroscopie atomique et moléculaire de Gerhard Herzberg écrits entre 1936 et 1966 [1, 2, 3, 4], d'importants développements instrumentaux ont permis de stimuler ce domaine scientifique depuis la fin du XX$^{\text{ème}}$ siècle. Les avancées informatiques ont également contribué à améliorer considérablement les calculs de chimie quantique nécessaires à l'analyse des spectres et ont permis de développer des outils informatiques permettant d'ajuster les modèles théoriques à partir des spectres expérimentaux. Plus récemment, les avancées technologiques ont permis d'améliorer la sensibilité et la résolution dans les instrumentations ce qui a ouvert le champs à l'étude de nouvelles molécules, plus lourdes et plus complexes, dont les spectres sont très denses à température ambiante et dont l'analyse demande des outils de plus en plus performants.
Bien que de nombreuses interface graphiques ont été mises au point ces vingt dernières années pour faciliter l'analyse des spectres expérimentaux à partir d'un modèle théorique par la méthode des moindres carrés, elles ne permettent pas de s'affranchir de calculs de chimie quantique de haut niveau pour approcher au mieux le modèle théorique et nécessitent généralement plusieurs mois de travail. Afin de réduire le temps nécessaire à l'analyse d'un spectre, de nouvelles approches fondées sur l'utilisation d'algorithmes évolutionnaires (AEs)

ont été récemment adaptées à la spectroscopie haute-résolution par W. L. Meerts de l'Université Radboud à Nimègue (Pays-Bas) et M. Schmitt de l'Université de Dusseldorf (Allemagne) [5, 6, 7, 8]. Ces méthodes ne nécessitent plus d'attribuer les spectres raie-par-raie et correspondent à une optimisation directe et globale du modèle théorique en utilisant des processus aléatoires. Des études récentes ont montré qu'ils permettent une analyse semi-automatique des spectres rovibrationnels et rovibroniques denses. En effet, les AEs ont été utilisés par plusieurs groupes de recherche pour simplifier l'analyse de spectres électroniques résolus rotationellement d'une grande variété de composés moléculaires tels que des biomolécules flexibles[9] ou des radicaux atmosphériques[10]. Il a également été récemment appliqué avec succès pour l'analyse d'un spectre rovibrationnel de sulfure de triméthylène enregistré avec le spectromètre FTIR couplé à la ligne de lumière FIR du synchrotron canadien [11] et dans le cadre de ma thèse pour l'analyse de spectres rovibrationnels du chlorure de thionyle enregistré avec le spectromètre FTIR couplé à la ligne de lumière AILES du synchrotron SOLEIL [12].

Différentes molécules ont été ciblées dans le cadre de ma thèse. Tout d'abord, le chlorure de thionyle a été ciblé pour son intérêt industriel et environnemental [12]. Largement utilisé dans les batteries au Lithium et comme oxydant pour la conversion des alcools et acides carboxyliques en leurs chlorures correspondants [13], sa durée de vie troposphérique est de quelques minutes en raison de son hydrolyse générant $SO_2$ et HCl. Cette molécule a également un intérêt potentiellement défense en raison de son utilisation dans la production de gaz sarin. Puis, les composés nitro-aromatiques du type nitrotoluène ont été ciblés pour leur intérêt défense comme traceurs du TNT [14]. En effet, la présence militaire dans les terrains en guerre requiert d'une part des méthodes préventives de détection de marqueurs d'explosifs suffisamment sensibles pour remplacer la détection canine sujet à la fatigue, d'autre part ces méthodes doivent être suffisamment sélectives pour détecter les traceurs d'explosifs sans équivoque. En effet, de grandes opportunités se présentent en spectroscopie millimétrique/submillimétrique pour détecter les marqueurs d'explosifs grâce au développement rapide des technologies utilisées en spectroscopie de laboratoire [15]. Bien que la spectroscopie rovibrationnelle haute résolution se révèle être un outil puissant pour la détection, l'identification et la quantification d'espèces moléculaires gazeuses d'intérêt atmosphérique et astrophysique, les méthodes optiques utilisées présentent un manque de sensibilité et/ou de sélectivité pour la détection de vapeurs explosives faiblement volatiles à température ambiante. Afin de contourner ce problème, divers marqueurs plus volatils sont présents dans de nombreux explosifs fabriqués industriellement et peuvent être ainsi ciblés pour leur détection [16]. Il s'agit ici d'étudier pour la première fois la structure rotationnelle de traceurs d'explosifs de type nitrotoluène ($P_{vap.} \simeq 100 - 300$mPa à 300K) dans le but d'étudier l'applicabilité de cette méthode à la

détection du TNT ($P_{vap.}$ = 1.2mPa à 300K) in situ.
Enfin, les méthoxyphénols ont été ciblés en spectroscopie millimétrique pour leur intérêt environnemental[17]. Traceurs de feux de biomasse, des études récentes en chambre de simulation ont permis de mettre en évidence la formation d'aérosols organiques secondaires en présence des principaux oxydants de l'atmosphère dont l'impact sur le climat est avéré [18, 19]. La détection de ce type de molécules précurseurs biogéniques d'AOS permet une meilleur compréhension de la chimie atmosphérique. Plus généralement, l'étude des mécanismes physico-chimiques de l'atmosphère nécessite des analyses statistiques de données d'observation atmosphérique afin de développer des modèles régionaux et des projections climatiques. L'étude en laboratoire des spectres de rotation des méthoxyphénol s'inscrit dans les programmes CLIMIBIO et CaPPA (1er Package : "From gas phase to aerosols : biogenic VOCs as precursor for particles") et permettra la modélisation des spectres pour leur détection future dans l'atmosphère.

Tout d'abord, le premier chapitre porte sur les outils théoriques et informatiques permettant de générer et de traiter au niveau quantique les spectres de rotation et de rovibration des espèces ciblées. L'ensemble de l'intrumentation utilisée pour mesurer les spectres dans les domaines micro-onde, (sub)millimétrique et infrarouge lointain/moyen est présenté dans le deuxième chapitre. Les chapitres suivant portent sur les résultats obtenus à partir de la mesure et de l'analyse des spectres : le chapitre 3 concerne l'analyse semi-automatique des spectres rovibrationnels du chlorure de thionyle à l'aide des algorithmes évolutionnaires (AEs), le chapitre 4 porte sur la détection dans le domaine millimétrique des isomères du mononitrotoluènes et le chapitre 5 porte sur l'étude des méthoxyphénols d'intérêt atmosphérique dans le domaine millimétrique.

# Chapitre 1

# Les outils théoriques pour l'analyse de spectres rotationnels/rovibrationnels

## Sommaire


**1.1 Introduction générale . . . . . 18**

**1.2 Description théorique des niveaux d'énergie rotationnels . . . . 19**

1.2.1 Approximation du rotateur rigide . . . . . 19

**1.3 Hamiltonien effectif de rotation d'une toupie asymétrique . . . . 20**

1.3.1 Représentation des niveaux d'énergie . . . . . 22

1.3.2 Règles de sélection . . . . . 22

**1.4 Couplage nucléaire quadrupolaire . . . . . 25**

**1.5 Hamiltonien de rotation-vibration (rovibration) . . . . . 28**

1.5.1 Approximation de l'oscillateur harmonique . . . . . 29

1.5.2 Corrections anharmoniques . . . . . 30

1.5.3 Règles de sélection . . . . . 30

1.5.4 Structure rotationnelle des spectres de vibration . . . . . 31

**1.6 Couplage avec la rotation interne . . . . . 32**

1.6.1 Energie potentielle de rotation interne . . . . . 33

1.6.2 Hamiltonien de rotation interne . . . . . 33

1.6.3 Règles de sélection . . . . . 39

**1.7 Intensité de raies . . . . . 40**

1.7.1 Spectres d'absorption et d'émission . . . . . 40

1.7.2 Loi de Beer-Lambert . . . . . 41

1.7.3 Profil de raie . . . . . 42

1.7.4 Intensité des raies d'absorption . . . . . 44

1.7.5 Calcul des fonctions de partition . . . . . 45
1.7.6 Bases de données . . . . . 46
**1.8 Outils informatiques pour l'analyse de spectre . . . . . 47**
1.8.1 Calculs de chimie quantique . . . . . 47
1.8.2 Visualisation et attribution des spectres . . . . . 50
1.8.3 Ajustement du modèle théorique par la méthode des moindres carrés 56
1.8.4 Ajustement semi-automatique du modèle théorique avec les algorithmes évolutionnaires . . . . . 63

## 1.1 Introduction générale

La spectroscopie à haute résolution spectrale permet d'étudier les transitions entre différents niveaux d'énergie rotationnels, rovibrationels (rotation-vibration) ou rovibroniques (rotation-vibration-électronique) d'une molécule avec un haut degré de précision. Cette section a pour objectif d'introduire les concepts théoriques fondamentaux et les définitions nécessaires à la compréhension des spectres rotationnels et rovibrationnels, en particulier pour les toupies asymétrique en tenant compte des effets quadrupolaires hyperfins et du couplage avec la rotation interne. L'analyse spectrale consiste dans un premier temps à attribuer les raies observées à des transitions entre niveaux d'énergie théoriques calculés à partir du Hamiltonien de la molécule, et dans un second temps à ajuster les paramètres moléculaires de l'Hamiltonien modèle dont les valeurs propres correspondent au niveaux d'énergie quantifiés de la molécules grâce à un processus itératif jusqu'à reproduire les spectres à leur précision expérimentale. La modélisation d'un spectre rotationnel nécessite une description théorique correcte des niveaux d'énergie, de connaître les transitions possibles grâce aux règles de sélections et de calculer l'intensité des raies. Le calcul des niveaux d'énergie et l'ajustement des constantes se fait grâce aux outils informatiques décrits dans ce chapitre. Le résultat de l'analyse spectrale permet de générer des listes de raies pour la détection future de ces molécules mais aussi d'étudier les propriétés physico-chimiques comme leur structure ou leur dynamique interne.

La mécanique quantique fournit la théorie sous-jacente pour la spectroscopie moléculaire et a été traitée très largement dans les livres de référence écrit par Townes et Schawlow (1955)[20], Messiah (1961)[21], Cohen-Tannoudji et al. (1973)[22], Kroto (1975)[23], Sakurai (1985)[24], Landau and Lifshitz (1985)[25], Gordy et Cook (1984)[26], Merkt et Quack (1991)[27], et Brown et Carrington (2003)[28].

## 1.2 Description théorique des niveaux d'énergie rotationnels

L'énergie totale d'une molécule correspond à la somme de l'énergie de translation, de rotation, de vibration et électronique :

$$E_{tot} = E_{trans} + E_{elect} + E_{vib} + E_{rot} \tag{1.1}$$

Les différences d'énergie électronique, de vibration et de rotation diffèrent de plusieurs ordres de grandeur, $\Delta E_{elect} >> \Delta E_{vib} >> \Delta E_{rot}$ où $\Delta E_{rot}$ varie de $10^{-5}$ à 0.01 eV. L'énergie de translation $E_{trans}$ n'est pas quantifiée et ne permet donc pas d'observer de transition. L'application de l'Hamiltonien de rotation $\hat{H}_{rot}$ dans l'équation de Schrödinger conduit à l'énergie de rotation :

$$\hat{H}_{rot}\Psi = E_{rot}\Psi, \tag{1.2}$$

où $\Psi$ est la fonction d'onde totale pouvant s'écrire dans l'approximation de Born-Oppenheimer comme :

$$\Psi = \Psi_{elect} \times \Psi_{vib} \times \Psi_{rot} \tag{1.3}$$

On s'intéresse tout d'abord à l'écriture de l'Hamiltonien $\hat{H}_{rot}$ dans le cas de transitions de rotation pure entre niveaux d'énergie de rotation d'un même état vibrationnel dans les approximations du rotateur rigide et semi-rigide.

### 1.2.1 Approximation du rotateur rigide

L'Hamiltonien de rotation peut s'écrire à partir de l'énergie cinétique classique d'un corps rigide en rotation composé de $N$ atomes de masse $m$ et de coordonnée (x,y,z) par rapport au centre de masse de la molécule :

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i \vec{v_i}^2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i(\vec{\omega}\vec{r_i})^2 = \frac{1}{2}\vec{\omega}\bar{\bar{I}}\vec{\omega} = \frac{1}{2}\frac{\hat{\mathbf{J}}^2}{\bar{\bar{I}}} \tag{1.4}$$

avec $\vec{J} = \bar{\bar{I}}\vec{\omega}$ le moment angulaire, $\vec{v_i} = \vec{\omega}\vec{r_i}$ la vitesse linéaire, $\vec{r_i}$ le vecteur position, $\vec{\omega}$ la vitesse angulaire et $\bar{\bar{I}}$ le tenseur d'inertie donné par :

$$\bar{\bar{I}} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{N} m_i\left(y_i^2 + z_i^2\right) & -\sum_{i=1}^{N} m_i x_i y_i & -\sum_{i=1}^{N} m_i x_i z_i \\ -\sum_{i=1}^{N} m_i x_i y_i & \sum_{i=1}^{N} m_i\left(x_i^2 + z_i^2\right) & -\sum_{i=1}^{N} m_i y_i z_i \\ -\sum_{i=1}^{N} m_i x_i z_i & -\sum_{i=1}^{N} m_i y_i z_i & \sum_{i=1}^{N} m_i\left(x_i^2 + y_i^2\right) \end{pmatrix}. \tag{1.5}$$

Le système d'axes principaux d'inertie de la molécule (Principal Axis Method - PAM) s'obtient par diagonalisation du tenseur 1.5 :

$$\bar{\bar{I}} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix}. \tag{1.6}$$

L'Hamiltonien rotationnel peut alors s'écrire tel que [26, 23] :

$$\hat{H}^0_{rot} = \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{J}_x^2}{I_x} + \frac{\hat{J}_y^2}{I_y} + \frac{\hat{J}_z^2}{I_z}\right) = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 \tag{1.7}$$

où $I_x$, $I_y$ et $I_z$ sont les moments d'inertie principaux et $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ et $\hat{J}_z$ les composantes de $\hat{\mathbf{J}}$ telles que $\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^{\,2} + \hat{J}_y^{\,2} + \hat{J}_z^{\,2}$. Les constantes rotationnelles $A$, $B$ et $C$ sont définies dans le système d'axes principaux telles que $A \geq B \geq C$ où les coordonnées x, y, z sont identifiées aux axes a, b, c selon la représentation (voir table 1.1) de telle sorte que $I_a \leq I_b \leq I_c$[29]. Le paramètre de Ray $\kappa$ (voir équation 1.8) permet de déterminer la symétrie d'une molécule

Table 1.1 – Différentes représentations pour associant les axes a, b et c aux axes x, y et z. Les indices $r$ et $l$ correspondent au trièdre dextrogyre ou lévogyre, respectivement.

| | $\mathrm{I}^r$ | $\mathrm{II}^r$ | $\mathrm{III}^r$ | $\mathrm{I}^l$ | $\mathrm{II}^l$ | $\mathrm{III}^l$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| x | b | c | a | c | a | b |
| y | c | a | b | b | c | a |
| z | a | b | c | a | b | c |

à partir des constantes rotationnelles : $\kappa \simeq -1$ correspond à une toupie symétrique prolate (allongée, $A > B = C$), $\kappa = 0$ une toupie totalement asymétrique (aplatie, $A > B > C$) et $\kappa = +1$ à une toupie symétrique oblate ($A = B > C$).

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \tag{1.8}$$

On utilisera la représentation $\mathrm{I}^r$ pour traiter une toupie asymmétrique proche prolate ($B \simeq C$) et la représentation $\mathrm{III}^r$ pour traiter une toupie asymmétrique proche oblate ($A \simeq B$).

## 1.3 Hamiltonien effectif de rotation d'une toupie asymétrique

Bien que la description du rotateur rigide permet dans la plupart des cas une première interprétation des spectres rotationnels, un traitement théorique perturbatif est nécessaire

pour tenir compte de la déformation des distances internucléaires par la force centrifuge [26, 23, 20]. L'Hamiltonien du rotateur semi-rigide peut-être écrit en une série de puissances du moment angulaire $\mathbf{J}$ sous la forme générale :

$$\hat{H}_{rot} = \hat{H}^0_{rot} + \hat{H}_{dist} = H_2 + H_4 + H_6 + ... \tag{1.9}$$

où $\hat{H}_{rot} = H_2$ pour le rotateur rigide d'ordre deux en $\hat{\mathbf{J}}$ et $\hat{H}_{dist} = H_4 + H_6 + ...$ pour la distorsion centrifuge d'ordre quartique, sextique et plus en $\hat{\mathbf{J}}$. L'Hamiltonien effectif permettant de traiter une toupie asymétrique semi-rigide existe sous deux réductions (A ou S) proposées par Watson [30] qui permettent de ne garder que les termes indépendants du traitement perturbatif. Par exemple, les corrections d'ordre 4 en $\hat{\mathbf{J}}$ du traitement perturbatif correspondent à six constantes moléculaires basées sur les combinaisons en $\hat{\mathbf{J}}$ mais seulement cinq sont indépendantes et peuvent être ajustées [27].
L'Hamiltonien rotationnel complet d'une toupie asymétrique semi-rigide à l'ordre sextique en $\hat{\mathbf{J}}$, dans le système d'axes principaux, en représentation $\mathrm{I}^r$ et dans l'état vibrationnel $v$, est donné en réduction S et en réduction A par les équations 1.11 et 1.10, respectivement ([27]).

$$\begin{aligned}\hat{H}^{vv(A)}_{rot} = {} & A^{(A)}\hat{J}_a^2 + B^{(A)}\hat{J}_b^2 + C^{(A)}\hat{J}_c^2 - \Delta_J\hat{\mathbf{J}}^4 - \Delta_{JK}\hat{\mathbf{J}}^2\hat{J}_a^2 - \Delta_K\hat{J}_a^4 + \\ & \frac{1}{2}\left[\delta_J\hat{\mathbf{J}}^2 + \delta_K\hat{J}_a{}^2, (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)\right]_+ + \Phi_J\hat{\mathbf{J}}^6 + \Phi_{JK}\hat{\mathbf{J}}^4\hat{J}_a{}^2 + \Phi_{KJ}\hat{\mathbf{J}}^2\hat{J}_z{}^4 + \Phi_K\hat{J}_a{}^6 \\ & + \frac{1}{2}\left[\phi_J\hat{\mathbf{J}}^4 + \phi_{JK}\hat{\mathbf{J}}^2\hat{J}_a{}^2 + \phi_K\hat{J}_a{}^4, (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)\right]_+,\end{aligned} \tag{1.10}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}^{vv(S)}_{rot} = {} & A^{(S)}\hat{J}_a^2 + B^{(S)}\hat{J}_b^2 + C^{(S)}\hat{J}_c^2 - D_J\hat{\mathbf{J}}^4 - D_{JK}\hat{\mathbf{J}}^2\hat{J}_a^2 - D_K\hat{J}_a^4 + d_1\hat{\mathbf{J}}^2(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \\ & + d_2\hat{\mathbf{J}}^2(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) + H_J\hat{\mathbf{J}}^6 + H_{JK}\hat{\mathbf{J}}^4\hat{J}_a^2 + H_{KJ}\hat{\mathbf{J}}^2\hat{J}_a^4 + H_K\hat{J}_a^6 \\ & + h_1\hat{\mathbf{J}}^4(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + h_2\hat{\mathbf{J}}^2(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) + h_3(\hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6),\end{aligned} \tag{1.11}$$

Watson [31] donne une table pour convertir les paramètres de la réduction A à la réduction S. Le choix de la réduction dépend de la symétrie du rotateur, une toupie asymétrique est généralement bien traitée avec une réduction A mais dans le cas d'une toupie proche symétrique, la réduction S permet un meilleur ajustement des constantes dans l'analyse de spectres. En effet, la constante $\delta_K$ de la réduction A est proportionnelle à $1/(A-B)$ (en représentation $\mathrm{III}^r$) ou $1/(B-C)$ (en représentation $\mathrm{I}^r$) et s'ajuste donc très difficilement si $A \simeq B$ (toupie symétrique oblate) ou $B \simeq C$ (toupie symétrique prolate), respectivement, ce

qui ne permet pas d'ajuster correctement le jeu de constantes. Ce choix est discuté en détails en référence [29].

### 1.3.1 Représentation des niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie rotationnels d'une molécule sont calculés en diagonalisant la matrice $< J', K'_a|H_{rot}|J'', K'' >$ en utilisant les valeurs propres de $\hat{J}$, $\hat{J}_z$ et $\hat{J}_\pm = J_x \pm iJ_y$ obtenues à partir des règles de commutation des opérateurs de moment angulaire :

$$< J, K|\hat{\mathbf{J}}^2|J, K >= J(J+1) \qquad < J, K|\hat{J}_z^2|J, K >= K^2 \tag{1.12}$$

$$< J, K \mp 2|\hat{J}_\pm^2|J, K >= \sqrt{[J(J+1) - (K \mp 1)(K \mp 2)][J(J+1) - K(K \mp 1)]} \tag{1.13}$$

avec $K = K_a$ pour une toupie proche prolate et $K = Kc$ pour une toupie proche oblate.Les niveaux d'énergie rotationnels d'une toupie asymétrique sont labellisés $J_{K_a K_c}$ avec le nombre quantique $J$ et ses pseudo-nombres quantiques de projection $K_a$ et $K_c$ qui correspondent aux valeurs propres de $\hat{J}_z$ sur les axes d'inertie $a$ et $c$, respectivement, et représentent les limites prolate et oblate de la toupie symétrique. La représentation des niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique en fonction de $\kappa$ (équation 1.8) est donnée en exemple jusque $J = 3$ en figure 1.1.

### 1.3.2 Règles de sélection

Les règles de sélection sont les conditions menant à des moments de transition non nuls et permettent de savoir quels sont les niveaux d'énergie moléculaires pouvant entrer en résonance avec l'émission ou l'absorption d'un photon. Deux systèmes de coordonnées doivent être considérés : le système de coordonnées de laboratoire (espace fixe) représenté par (X, Y, Z), et le système de coordonnées de la molécule qui est représenté par (x, y, z) et qui est en rotation par rapport à (X, Y, Z). Le moment de transition dans le cas d'une radiation polarisée selon Z s'écrit comme :

$$\langle \Psi_{elect,f} \Psi_{vib,f} \Psi_{rot,f} | \, \mu_Z \, | \Psi_{rot,i} \Psi_{vib,i} \Psi_{elect,i} \rangle \neq 0, \tag{1.14}$$

avec $\mu_Z$ le moment dipolaire selon l'axe Z de l'espace fixe. En utilisant les cosinus directeur $\lambda_{Z\alpha}$ ($\alpha$ = x, y, z), $\mu_Z$ peut être écrit en fonction coordonnées moléculaires (x, y, z) [26] :

$$\mu_Z = \sum_\alpha \lambda_{Z\alpha} \mu_\alpha, \tag{1.15}$$

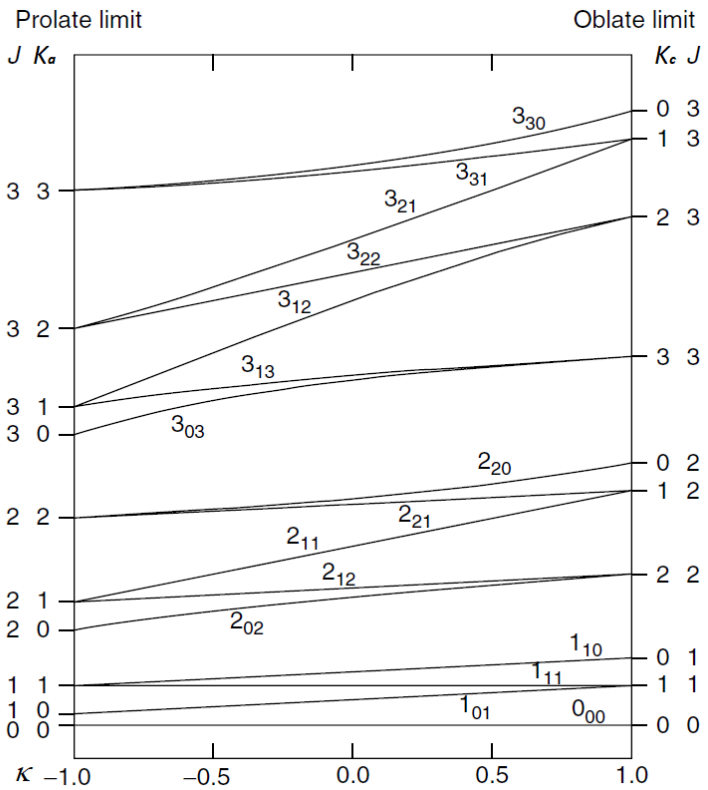



FIGURE 1.1 – Représentation des niveaux d'énergie $J_{K_aK_c}$ d'une toupie asymétrique jusque $J = 3$ en fonction de $\kappa$ [27].

ce qui permet de factoriser le moment de transition tel que :

$$\langle \Psi_{rot,f} | \sum_{\alpha} \lambda_{Z\alpha} | \Psi_{rot,i} \rangle \langle \Psi_{elect,f} \Psi_{vib,f} | \mu_{\alpha} | \Psi_{vib,i} \Psi_{elect,i} \rangle \neq 0, . \tag{1.16}$$

La seconde intégrale $\langle \Psi_{elect,f} \Psi_{vib,f} | \mu_{\alpha} | \Psi_{vib,i} \Psi_{elect,i} \rangle$ est la condition pour laquelle un moment dipolaire non nul est nécessaire pour observer le spectre rotationnel. Pour observer des transitions de rotation pure dans l'état fondamental ou les états excités, la molécule doit donc posséder un moment dipolaire permanent (ou induit par la rotation [32]) non nul.
Les éléments de matrice de la première intégrale $\langle \Psi_{rot,f} | \sum_{\alpha} \lambda_{Z\alpha} | \Psi_{rot,i} \rangle$ permettent d'obtenir les règles de sélection sur J :

$$\Delta J = 0, \pm 1, \tag{1.17}$$

Les transitions $\Delta J = -1, 0, +1$ sont appelées branches P, Q et R, respectivement. Les règles de sélection sur $K_a$ et $K_c$ s'obtiennent à partir de la théorie des groupes en écrivant explicitement les fonctions d'onde de rotation et en analysant leur comportement par rapport

aux opérations de symétrie du groupe $D_{2h}$. L'ensemble des règles de sélection d'une toupie asymétrique est donné en table 1.2 [27], une représentation des transitions correspondantes est également donnée en figure 1.2.

TABLE 1.2 – Règles de sélection de la toupie asymétrique

| Type de bande | valeur de $K_a$ | $\Delta J$ | $\Delta K_a$ | $\Delta K_c$ |
|---|---|---|---|---|
| type a ($\mu_a \neq 0$) | $K_a = 0$ | $\Delta J = \pm 1$ | pair | impair |
| | $K_a \neq 0$ | $\Delta J = 0, \pm 1$ | pair | impair |
| type b ($\mu_b \neq 0$) | | $\Delta J = 0, \pm 1$ | impair | impair |
| type c ($\mu_c \neq 0$) | $K_c = 0$ | $\Delta J = \pm 1$ | impair | pair |
| | $K_c \neq 0$ | $\Delta J = 0, \pm 1$ | impair | pair |

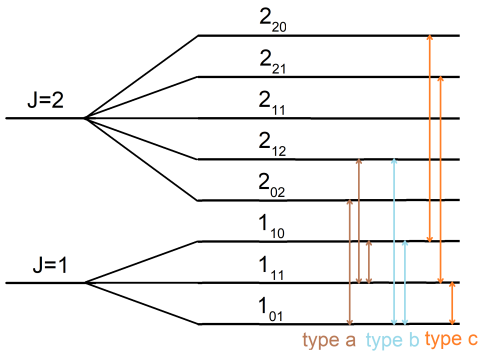



FIGURE 1.2 – Représentation des niveaux d'énergie $J_{K_a K_c}$ d'une toupie asymétrique avec un exemple pour chaque type de transition (type a, type b, type c) et pour $\Delta J = +1$ et $\Delta J = 0$.

Enfin, il convient de rassembler les transitions entre niveaux d'énergie $J_{K_a K_c}$ en séries ou en branches caractérisées par des variation spécifiques de $J$, $K_a$ et $K_c$. Pour une analyse en rotation pure, les branches sont notées ${}^{g}\Delta J_{\Delta K_a \Delta K_c}$, avec $g = a, b, c$ l'axe de projection du moment dipolaire intervenant dans la transition et $\Delta J = P, Q, R$ la variation de $\Delta J = -1, 0, +1$, un spectre de rotation pure étant caractérisé par l'observation de branches Q et R uniquement. La figure 1.3 illustre neufs spectres synthétiques d'une toupie asymétrique proche prolate obtenus à partir des règles de sélections pour des transitions de type a, b ou c, et de trois ensemble de constantes rotationnelles différent ($\mu_g = 5D$ $(g = a, b, c)$, $T = 293K$, $J_{max} = 200$). Plus la molécule est lourde, plus les constantes rotationnelles sont faibles et plus le spectre est non seulement dense mais aussi faible en intensité en raison d'une fonction de partition rotationnelle plus importante (voir équations 1.80 et 1.76). On note que plus les constantes rotationnelles sont faibles, plus le maximum d'intensité est bas en fréquence et correspond à des valeurs de $J$ plus grandes. .

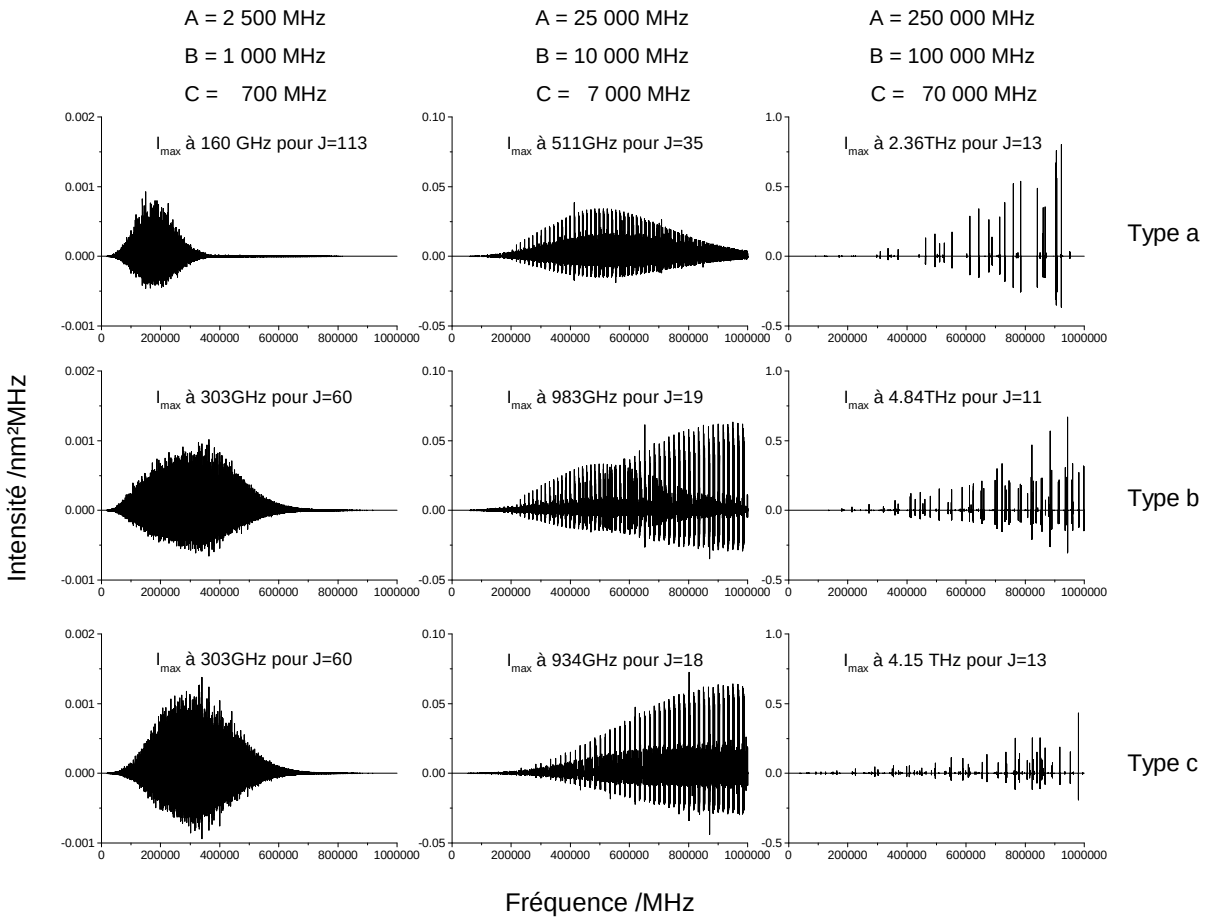



FIGURE 1.3 – Spectres synthétiques d'une toupie asymétrique proche prolate obtenus à partir de trois ensembles de constantes rotationnelles pour des transitions de type a, b ou c. Tous les spectres sont calculés avec $\mu_g = 5D$ $(g = a, b, c)$, à $T = 293K$ et pour $J_{max} = 200$.

## 1.4 Couplage nucléaire quadrupolaire

Bien que l'Hamiltonien de rotateur semi-rigide (1.11 et 1.10) suffit généralement à la description des niveaux d'énergie rotationnelle d'une toupie asymétrique, des termes d'interaction doivent être ajoutés afin de reproduire certains effets visibles dans les spectres.
Les interactions entre le champ électrique et/ou magnétique de la molécule et les moments nucléaires a pour effet de diviser les raies en plusieurs composantes qu'on appelle structure hyperfine[33]. L'interaction la plus forte est celle entre le gradient de champ électrique moléculaire et le moment électrique quadrupolaire de certains noyaux, résultant de la distribution non sphérique des charges nucléaires.

**Hamiltonien de couplage nucléaire quadrupolaire**

Ce couplage se produit pour des noyaux avec un spin nucléaire $I \geq 1$ car un spin nucléaire $I(N) < 1$ ne génère pas de quadrupole [27]. L'Hamiltonien de couplage nucléaire quadrupolaire $\hat{H}_Q$ s'ajoute à l'Hamiltonien d'une toupie asymétrique semi-rigide :

$$\hat{H}_{rot} = \hat{H}^0_{rot} + \hat{H}'_{dist} + \hat{H}_Q. \tag{1.18}$$

Dans le cas d'un seul noyau interagissant avec la rotation, l'Hamiltonien introduit par Casimir [34] est donné par :

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{2}\frac{eQq_{i,j}}{I(2I-1)J(2J-1)}\left[3(\hat{\mathbf{I}}.\hat{\mathbf{J}})^2 + \frac{3}{2}(\hat{\mathbf{I}}.\hat{\mathbf{J}}) - \hat{\mathbf{I}}^2.\hat{\mathbf{J}}^2\right], \tag{1.19}$$

avec $e$ la charge électrique du proton, $Q$ le moment quadrupolaire du noyau et $q_{i,j}$ le gradient du tenseur de champ électrique. Les éléments du tenseur de couplage nucléaire quadrupolaire sont donnés par :

$$\bar{\bar{\chi}}_{\alpha\beta} = eQq_{J\alpha\beta} \tag{1.20}$$

où $\alpha$, $\beta$ réfèrent aux axes d'inertie a, b et c. Les valeurs propres de l'Hamiltonien 1.19 sont obtenues grâce au schéma de couplage $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{J}}$ définissant le moment angulaire total $|J - I| \leq F \leq J + I$ et menant à l'expression suivante [26] :

$$\hat{E}_Q = \frac{eQq_J}{2J(2J-1)I(2I-1)}\left[\frac{3}{4}C(C+1) - J(J+1)I(I+1)\right] \tag{1.21}$$

où

$$C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1). \tag{1.22}$$

L'équation 1.21 peut être réécrite sous la forme standard afin de faire apparaître les constantes nucléaires quadrupolaires du tenseur symétrique $\bar{\bar{\chi}}$ dans le système d'axes principaux [20] :

$$\begin{aligned}\hat{E}_Q = \frac{2f(I,J,F)}{J(J+1)}[&\chi_{aa}\langle J_a^2\rangle + \chi_{bb}\langle J_b^2\rangle + \chi_{cc}\langle J_c^2\rangle + \chi_{ab}\langle J_aJ_b + J_bJ_a\rangle \\ &+ \chi_{bc}\langle J_cJ_b + J_bJ_b\rangle + \chi_{ac}\langle J_cJ_a + J_bJ_a\rangle]\end{aligned} \tag{1.23}$$

avec $f(I,J,F)$ la fonction de Casimir :

$$f(I,J,F) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}. \tag{1.24}$$

Compte tenu de la dépendance en $1/J(J+1)$ de l'équation 1.23, les niveaux d'énergie hyperfins tendent vers la dégénérescence à mesure que $J$ augmente ($E_Q \to 0$) et la structure hyperfine est observée en général pour de basses valeurs de $J$ dans les spectres micro-onde refroidis par détente adiabatique mais pas dans le domaine submillimétrique.

Par ailleurs, les constantes de couplage nucléaire quadrupolaires $\chi_{i,j}$ $(i, j = a, b, c)$ peuvent être reliées à la géométrie moléculaire et à la structure électronique autour du noyau quadrupolaire. La diagonalisation du tenseur $\bar{\bar{\chi}}$ défini dans le système d'axes principaux permet d'obtenir des constantes de couplage nucléaire dans le système d'axe $i, j = x, y, z$ directement relié au gradient de champ électrique autour du noyau $q_{ij}$ [35]. L'asymétrie du gradient de champ électrique autour du noyau généralement supposé cylindrique autour de l'axe $z$ peut alors être évalué à partir du paramètre $\eta$ :

$$\eta = \frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{\chi_{zz}}. \tag{1.25}$$

Dans le cas de molécules planes (plan ab) où $\chi_{ab}$ est le seul élément hors diagonal non nul, la diagonalisation du tenseur permet de connaître l'angle $\alpha_{a,z}$ entre l'axe de symétrie $z$ du noyau et l'axe d'inertie $a$ de la molécule :

$$\alpha_{a,z} = -\frac{1}{2} arctan\left(-\frac{2\chi_{ab}}{\chi_{aa} - \chi_{bb}}\right). \tag{1.26}$$

On notera que le signe de $\chi_{ab}$ dépend du choix relatif pour le sens positif des axes $a$ et $b$ [36].

### Règles de sélection

Les règles de sélection du nombre quantique $F$ sont $\Delta F = 0, \pm 1$. Une représentation des niveaux d'énergie hyperfins et des transitions possibles est donnée en figure 1.4. Selon la règle de sélection, l'intensité de la transition hyperfine est une fraction de l'intensité totale de la raie rotationnelle [20]. La table 1.3 donne la dépendance en intensité de chaque type de transition, les raies $\Delta J = \Delta F$ sont les plus intenses.

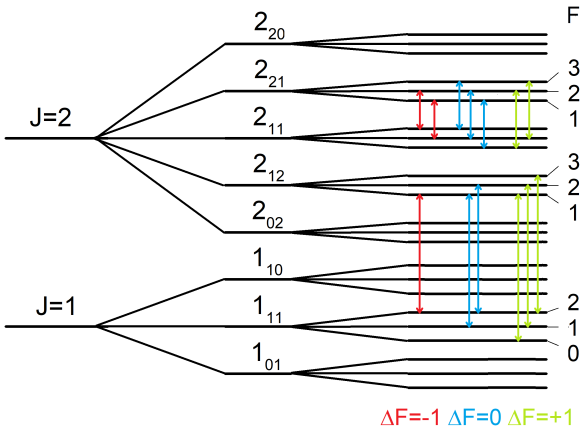



FIGURE 1.4 – Représentation des niveaux d'énergie hyperfins pour un spin nucléaire $I = 1$. Les transitions hyperfines possibles sont données pour deux transitions $\Delta J = +1$ et $\Delta J = 0$, respectivement $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ et $2_{21} \leftarrow 2_{11}$

.

TABLE 1.3 – Règles de sélection hyperfines et leur dépendance en intensité (référence [20]).

| $\Delta J$ | $\Delta F$ | Intensité | mutiplet pour $I = 1$ |
|---|---|---|---|
| $J+1 \leftarrow J$ | $F+1 \leftarrow F$ | $\propto F$ | 3 |
| $J+1 \leftarrow J$ | $F \leftarrow F$ | $\sim 1/2J^2$ de l'intensité totale | 2 |
| $J+1 \leftarrow J$ | $F-1 \leftarrow F$ | $\sim 1/10J^4$ de l'intensité totale | 1 |
| $J \leftarrow J$ | $F+1 \leftarrow F$ | $\sim 1/2J^2$ de l'intensité totale | 2 |
| $J \leftarrow J$ | $F \leftarrow F$ | $\propto F$ | 3 |
| $J \leftarrow J$ | $F-1 \leftarrow F$ | $\sim 1/2J^2$ de l'intensité totale | 2 |

## 1.5 Hamiltonien de rotation-vibration (rovibration)

La spectroscopie rovibrationnelle infrarouge s'intéresse aux transitions rotationnelles entre deux états vibrationnels différents ou entre un état excité et l'état fondamental pour une bande dite "fondamentale". Il est également fréquent d'observer à température ambiante des transitions purement rotationnelles dans un état vibrationnel basse énergie excité thermiquement dans les spectres millimétriques/THz. Les transitions rovibrationelles se distinguent des transitions de rotation pure dans l'état fondamental ou excités par une énergie de transition beaucoup plus importante permettant d'exciter vibrationnellement la molécule. La vibration de molécules polyatomiques a pour effet de modifier l'inertie de la molécule et donc affecte les constantes moléculaires des modes de vibration excités, les constantes de l'état fondamental et celles de chaque état de vibration excité sont donc différentes.

Afin d'étudier les spectres rovibrationnels, les calculs de chimie quantique doivent four-

nir les fréquences des modes de vibrations et leurs constantes rotationnelles avec une précision suffisante pour démarrer l'analyse. L'approche harmonique est une approximation généralement suffisante pour déterminer les constantes rotationnelles de l'état fondamental à l'aide des calculs, ce qui n'est pas le cas pour étudier les états de vibration excités. Les calculs anharmoniques sont nécessaires pour connaître la variation des constantes rotationnelles dans les états excités, les constantes de distorsion centrifuge et les fréquences et intensités des modes de vibration dans le modèle anharmonique (modes fondamentaux, bandes de combinaison et overtones).

### 1.5.1 Approximation de l'oscillateur harmonique

Pour une molécule à $N$ atomes, $3N$ déplacements indépendants sont possibles dont 3 translations et 3 trois rotations de la molécule selon x, y et z. On considère donc $3N-6$ modes de vibration indépendants correspondants à des mouvement entre différentes parties de la molécules ($3N-5$ pour une toupie linéaire). L'énergie totale (potentielle et cinétique) de vibration dans les coordonnées normales $Q_i$ où elle est diagonale est donnée par [37, 38] :

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6} \kappa_i Q_i^2 \tag{1.27}$$

où $\kappa_i$ est la constante de force de l'oscillateur harmonique dans les coordonnées normales pondérées en masse et où l'utilisation des coordonnées normales permet de faire disparaître les termes croisés dans l'expression de l'énergie potentielle. Dans les modes normaux de vibration, tous les atomes se déplacent à la même fréquence et vibrent en phase. Les coordonnées internes de vibration $Q_i$ sont indépendantes et correspondent à $3N-6$ oscillateur harmoniques indépendants. L'énergie quantique totale associée à l'oscillateur harmonique est un résultat bien connu :

$$E_{vib} = \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \quad \text{avec} \quad \omega_i = \sqrt{\kappa_i} \tag{1.28}$$

où $i = 1, 2, ..., (3N-6)$ et $v_i = 0, 1, 2, ....$ Lorsque $v_i = 0$, l'énergie de vibration est non nulle, ce qui signifie qu'une molécule ne se trouve jamais dans sa configuration d'équilibre. L'intervalle d'énergie entre deux harmoniques d'un mode de vibration $i$ est constant et vaut $\omega_i$ dans l'approximation harmonique. Cependant, la fonction potentielle $V$ n'est bien approximée par une parabole qu'autour de la position d'équilibre. Afin de reproduire au mieux la structure énergique de vibration d'une molécule, la contribution des termes d'anharmonicité doit être prise en compte.

### 1.5.2 Corrections anharmoniques

Les termes d'anharmonicité sont faibles devant les termes quadratiques et peuvent être obtenus par une approche perturbative en fonction des coordonnées massiques $q_i = \sqrt{m_i}\varepsilon_i$ pour chaque atome de masse $m_i$ déplacé de $\varepsilon_i$ par rapport à sa position d'équilibre :

$$V_{anharm} = \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k}\left(\frac{\partial^3}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k}V\right)_0 q_i q_j q_k + \frac{1}{4!}\sum_{i,j,k,l}\left(\frac{\partial^4}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k \partial q_l}V\right)_0 q_i q_j q_k q_l + ... \quad (1.29)$$

Bien que la part quadratique du potentiel puisse être diagonalisée dans les coordonnées normales, les termes d'ordre supérieurs sont non diagonaux dans les coordonnées normales ce qui rend les modes de vibration dépendants les uns aux autres. Les niveaux d'énergie vibrationnels quantiques (en $cm^{-1}$) s'écrivent alors :

$$E_{vib} = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_i \sum_{k \geq i} \chi_{ik}\left(v_i + \frac{1}{2}\right)\left(v_k + \frac{1}{2}\right) + ... \quad (1.30)$$

où $\omega_i$ sont les fréquences et $\chi_{ik}$ les corrections anharmoniques généralement négatives. Les modes harmoniques d'un mode de vibration ($v_i = 0, 1, 2...$) ne sont donc plus équidistants et ont tendance à se rapprocher. Avec la correction anharmonique, l'énergie de point zéro $v_i = 0$ ($i = 1, 2, ..., (3N-6)$) vaut donc :

$$E(v_1 = 0, v_2 = 0, ...) = \frac{1}{2}\sum_i \omega_i + \frac{1}{4}\sum_{ij} \chi_{ik} + ... \quad (1.31)$$

### 1.5.3 Règles de sélection

Les modes normaux de vibration qui induisent une variation de moment dipolaire sont dit actifs et peuvent donc être observés (voir équation 1.16). À l'inverse, les modes inactifs ne peuvent pas être observés car ils ne modifient pas ou pas assez la distribution de charge et n'induisent donc pas de moment dipolaire de vibration. La spectroscopie rovibrationnelle s'intéresse donc aux transitions de rotation entre deux niveaux vibrationnels $v' \leftarrow v''$ d'un mode actif. Différents types de transitions sont possibles : un mode fondamental correspond à $v = 1 \leftarrow 0$, une bande chaude correspond à $v'' \neq 0$, la première harmonique d'un mode est $v = 2 \leftarrow 0$ et la deuxième harmonique de ce même mode est $v = 3 \leftarrow 0$. On s'intéressera notamment aux transitions entre un état de vibration $v_1 = 1$ et l'état fondamental $v_1 = 0$,

les autres modes sont donc fixés à $v_i = 0$ et l'énergie est donnée par :

$$E(v_1, v_2 = 0, ...) - E(v_1 = 0, v_2 = 0, ...) = \omega_i \left[ \left( v_i + \frac{1}{2} \right) + \chi_{ii} \left( v_i + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[ \frac{\omega_i}{2} + \frac{\chi_{ii}}{4} \right] \tag{1.32}$$

avec $\chi_{ii}$ les constantes d'anharmonicité diagonales. En appliquant cette équation à un mode fondamental et à ses deux premières harmoniques, on obtient :

$$E(v_1 = 1) - E(v_1 = 0) = \omega_i + 2\chi_{ii} \tag{1.33}$$

$$E(v_1 = 2) - E(v_1 = 0) = 2\omega_i + 6\chi_{ii} \tag{1.34}$$

$$E(v_1 = 3) - E(v_1 = 0) = 3\omega_i + 12\chi_{ii} \tag{1.35}$$

### 1.5.4 Structure rotationnelle des spectres de vibration

L'Hamiltonien effectif permettant de reproduire les transitions rovibrationnelles est le même que celui utilisé en rotation pure, il faut néanmoins considérer un Hamiltonien rotationnel pour chacun des deux états de vibration intervenant dans la transition et ajuster l'énergie de transition vibrationnelle correspondant au centre de la bande observée. Dans la mesure du possible, l'analyse du spectre en rotation pure traitant les états vibrationnels de manière isolée est une étape préliminaire à l'analyse rovibrationnelle car elle permet de déterminer les constantes de l'état fondamental et facilite ainsi l'analyse rovibrationnelle en diminuant le nombre de constantes indéterminées.

La structure d'une bande de rovibration est caractérisée par l'observation de branches P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) et R ($\Delta J = +1$). La figure 1.5 illustre l'observation de ces trois branches pour trois types de bandes a, b et c, il est à noter que la branche $Q$ est généralement trop faible pour être observée pour les bandes de type b. En spectroscopie rovibrationnelle infrarouge, les branches sont notées ${}^{\Delta K}\Delta J(K_{low})$ avec $\Delta K = p, q, r$ pour $\Delta K = -1, 0, +1$, avec $\Delta J = P, Q, R$ pour $\Delta J = -1, 0, +1$, et avec $K = K_a$ ou $K = K_c$ selon une toupie prolate ou oblate, respectivement.

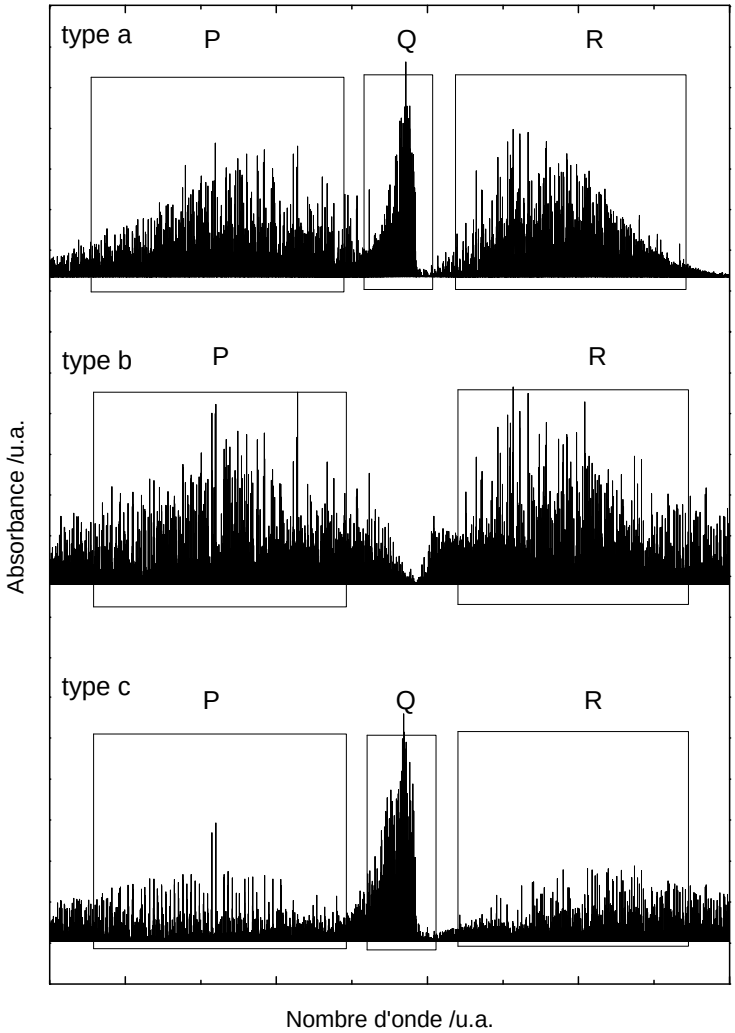



FIGURE 1.5 – Simulation de trois spectres rovibrationnels synthétiques d'une toupie asymétrique proche prolate à partir des constantes rotationnelles de la bande $\nu_5$ de $SOCl_2$ contenant des transitions de type a, b ou c.

## 1.6 Couplage avec la rotation interne

Certaines molécules présentent des mouvements dits de grande amplitude comme la rotation interne d'un ou plusieurs groupement méthyle [39, 40], la torsion d'un hydrogène [41] ou l'inversion comme pour la molécule d'ammoniac [42]. Dans ce cas, le traitement perturbatif du rotateur semi-rigide associé à l'approximation de petites oscillations n'est plus valable et nécessite un modèle particulier. Les nitrotoluènes étudiés dans ma thèse présentent un mouvement de rotation interne du groupement méthyle qui interagit avec la rotation globale de la molécule et produit des effets sur les spectres de rotation observables à haute résolution.

### 1.6.1 Energie potentielle de rotation interne

La rotation interne d'un groupement méthyle par rapport au reste de la molécule a pour effet de dédoubler les transitions observées. La variation de l'angle de torsion $\alpha$ du groupe méthyle par rapport au reste de la molécule forme un potentiel de période $2\pi/N$, avec $N$ le nombre de positions équivalentes du rotateur interne, qui peut être décrit par une série de Fourier :

$$V(\alpha) = \sum_k a_k \cos(kN\alpha) = \frac{V_N}{2}(1 - \cos(N\alpha)) + \frac{V_{2N}}{2}(1 - \cos(2N\alpha)) + ... \tag{1.36}$$

Dans le cas où le groupe méthyle de symétrie $C_{3V}$ possède trois positions équivalentes ($N = 3$), le potentiel $V(\alpha)$ possède donc trois minima et trois maxima :

$$V(\alpha) = \sum_k a_k \cos(kN\alpha) = \frac{V_3}{2}(1 - \cos(3\alpha)) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos(6\alpha)) + ... \tag{1.37}$$

où $V_3$ correspond à la hauteur du potentiel et $V_6$ à une correction de type anharmonique (généralement moins de 1% de $V_3$) [39]. L'effet tunnel à travers la barrière de torsion se traduit par la séparation des niveaux d'énergie en deux sous-niveaux désignés par leur symétrie dans le groupe $C_3$ : non dégénérés A ($\sigma = 0$) et doublement dégénérés E ($\sigma = \pm 1$). Une barrière basse correspond à un rotateur interne libre et une barrière haute à un rotateur oscillant. Selon la hauteur de la barrière, deux notations sont utilisées pour labelliser les sous-niveaux d'énergie dans l'état fondamental et les états excités de torsion du $CH_3$ (voir figure 1.6). Dans le cas d'une barrière haute ($V_3 \sim 500$ cm$^{-1}$), les sous-niveaux d'énergie A et E d'un état $v_t$ seront faiblement séparés, l'utilisation du nombre quantique de torsion $v_t$ est alors bien adapté. Dans le cas pour une barriere basse ($V_3 \sim 10$ cm$^{-1}$) les sous-niveaux d'énergie A et E d'un état $v_t$ seront fortement séparés et les sous-niveaux A de deux niveaux $v_t$ proches tendent à être dégénérés, l'utilisation du nombre quantique de rotation libre $m$ est alors plus adapté comme le décrit V. V. Ilyushin et al. [43, 44]. La correspondance entre les deux notations est la suivante : $m = 0 \leftrightarrow v_t = 0$ (A), $m = \pm 1 \leftrightarrow v_t = 0$ (E), $m = \pm 2 \leftrightarrow v_t = 1$ (E), $m = +3 \leftrightarrow v_t = 1$ (A), $m = -3 \leftrightarrow v_t = 2$ (A), $m = \pm 4 \leftrightarrow v_t = 2$ (E) etc.

### 1.6.2 Hamiltonien de rotation interne

De nombreux articles sont consacrés dans la littérature à la description de l'Hamiltonien de rotation interne et aux méthodes permettant l'analyse des spectres. Le but de cette section est de présenter les différentes approximations et choix du système d'axes permettant de simplifier la description théorique et donc le traitement des spectres. On se limitera à la des-

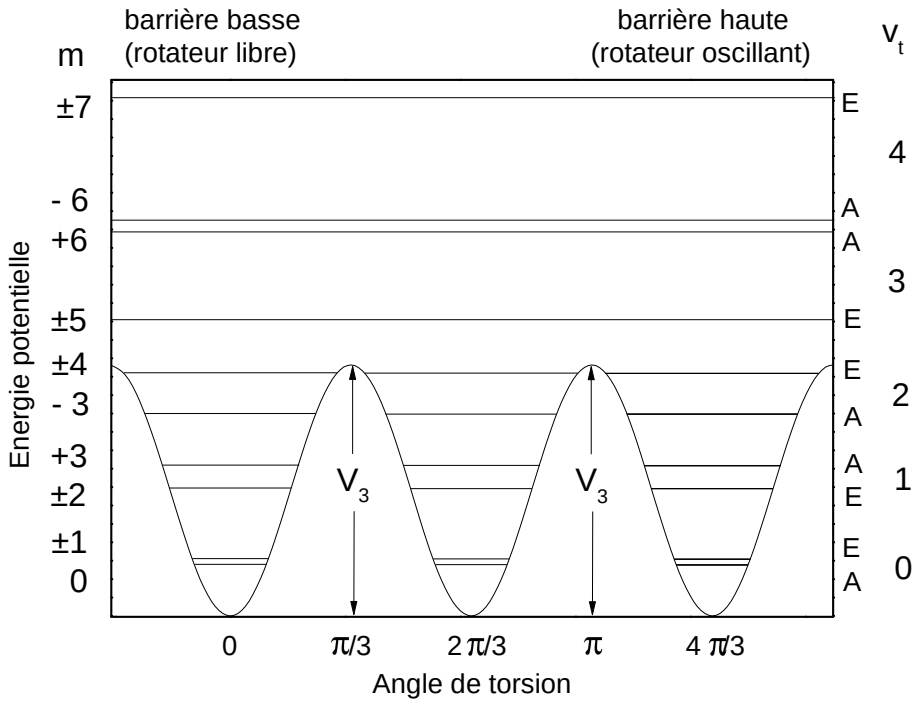



FIGURE 1.6 – Représentation d'une barrière de potentiel $V_3$ et ses niveaux d'énergie de rotation internes associés. Les nombres quantiques de torsion $v_t$ et les sous-niveaux désignés par leur symétrie sous le groupe $C_3$ (A ou E) sont associés à une barrière haute (rotateur oscillant) et indiqués sur l'ordonnée de droite. Les nombres quantiques $m$ associés à une barrière basse (rotateur libre) sont indiqué sur l'ordonnée de gauche.

cription d'une toupie asymétrique couplée à la rotation interne d'une toupie quasi symétrique $C_{3V}$.

### Systèmes d'axes principaux PAM

Dans le système d'axe principaux (PAM), le Hamiltonien de torsion décrivant le couplage rotation interne/rotation de la molécule s'ajoute à l'hamiltonien de rotation décrit en section 1.3 tel que :

$$\hat{H}_{rot}^{(PAM)} = \hat{H}_{rot}^{0(PAM)} + \hat{H}_{tors}^{(PAM)}. \tag{1.38}$$

L'Hamiltonien de torsion $\hat{H}_{tors}$ est donné par [39, 45] :

$$\hat{H}_{tors}^{(PAM)} = F(\hat{\mathbf{J}}_\alpha - \rho_a \hat{J}_a - \rho_b \hat{J}_b - \rho_c \hat{J}_c)^2 + V(\alpha). \tag{1.39}$$

où $\hat{\mathbf{J}}_\alpha$ est le moment angulaire de rotation interne conjugué à l'angle de torsion $\alpha$ et $\hat{J}_g$ $(g = a, b, c)$ les projections du moment angulaire total. Le potentiel de rotation interne $V(\alpha)$ est défini par l'équation 1.37. La constante de rotation interne $F$ et le vecteur $\rho$ sont reliés aux moment d'inertie de la molécule $I_g$ $(g = a, b, c)$ et du rotateur interne $I_\alpha$ par :

$$\rho_g = \frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g}, \tag{1.40}$$

$$F = \frac{1}{2rI_\alpha} \qquad \text{avec} \qquad r = 1 - \sum_g \lambda_g^2 \frac{I_\alpha}{I_g} \tag{1.41}$$

où $\lambda_g = \cos(\theta(i, g))$ sont les cosinus directeurs de l'axe i du rotateur interne dans le système d'axes PAM de la molécule.

Bien que la puissance des ordinateurs permettrait aujourd'hui d'écrire plus facilement un programme basé sur la diagonalisation de l'Hamiltonien de rotation interne de l'équation 1.39 dans le système d'axes principaux (PAM), les termes croisés $-2F\hat{\mathbf{J}}_\alpha(\sum_{g=a,b,c} \rho_g J_g)$ (non diagonaux avec le nombre quantique de torsion $v_t$) convergent très lentement, surtout si le pseudo nombre quantique de projection $K$ ou $\rho$ sont grands [46]. L'approximation principale faite dans le système d'axes PAM est le traitement perturbatif de ces termes croisés en appliquant les transformations de Van Vleck [45]. Ces transformation permettent de réduire les éléments de matrice correspondants à ces termes croisés à un ordre suffisamment grand pour les négliger en première approximation. La matrice Hamiltonienne transformée peut alors être factorisée en de plus petites matrices effectives, une pour chaque état de torsion $v_t$ et pour chaque état de rotation interne $\sigma = 0$ (état A) et $\sigma = \pm 1$ (état E). Chaque état $\sigma$ d'un état $v_t$ peut donc être traité avec son propre Hamiltonien :

$$\hat{H}^{(PAM)}_{rot,v\sigma} = \hat{H}^{0(PAM)}_{rot,v\sigma} + F \sum_n W^{(n)}_{v_t\sigma} \sum_g (\rho_g \hat{J}_g)^n. \tag{1.42}$$

Les coefficients $W^{(n)}_{v\sigma}$ résultent du traitement perturbatif de Van Vleck et leurs valeurs sont tabulées en fonction de la hauteur de la barrière réduite $s = 4V_3/9F$ [45]. Cette méthode est bien adaptée pour le traitement de barrières réduite hautes car si $s$ est trop faible, les coefficients $W^{(n)}_{\nu\sigma}$ deviennent très grands et le traitement perturbatif n'est plus correct.
Pour les espèces A, les coefficients $W^{(n)}_{\nu\sigma}$ d'ordre $n$ impairs sont nuls [45]. L'Hamiltonien effectif des espèces A revient donc à la description de l'Hamiltonien standard de Watson et s'écrit au deuxième ordre comme :

$$\hat{H}^{(PAM)}_{rot,v_tA} = A_{vtA}\hat{J}_a^{\,2} + B_{vtA}\hat{J}_b^{\,2} + C_{vtA}\hat{J}_c^{\,2} + \sum_{g,g'=a,b,c} E_{A,gg'}(\hat{J}_g\hat{J}_{g'} + \hat{J}_g\hat{J}_{g'}) \tag{1.43}$$

avec $E_{A,gg'} = FW^{(2)}_{v_tA}(\rho_g\rho_{g'})$ pour la distorsion centrifuge liée aux espèces A.
Pour les espèces E, il faut tenir compte des termes impairs non-nuls [39], l'Hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H}^{(PAM)}_{rot,v_tE} = A_{vtE}\hat{J}_a^{\,2} + B_{vtE}\hat{J}_b^{\,2} + C_{vtE}\hat{J}_c^{\,2} + \sum_{g,g'=a,b,c} E_{E,gg'}(\hat{J}_g\hat{J}_{g'} + \hat{J}_g\hat{J}_{g'}) + \sum_g D_g\hat{J}_g + \sum_g D_{gK}\hat{J}_g\hat{J}_a^2 + \sum_g D_{gJ}\hat{J}_g\hat{\mathbf{J}}^2 \quad (1.44)$$

avec $E_{E,gg'} = FW^{(2)}_{v_tE}(\rho_g\rho_{g'})$ pour la distorsion centrifuge liée aux espèces E, $D_g = F\rho_g W^{(1)}_{v_tE}$ pour la rotation interne à l'ordre 1, et $D_{gK} = F\rho_a W^{(3)}_{v_tE}$ et $D_{gJ} = F\rho W^{(3)}_{v_tE}$ pour la rotation interne à l'ordre 3. Si les termes $D_g$ sont importants [47, 48], alors des termes d'ordre supérieur peuvent être nécessaires ($D_{gK}$, $D_{gJ}$). Dans cette description, les constantes rotationnelles des espèces A et E sont liées par la propriété $W^{(2n)}_{vA} = -2W^{(2n)}_{vE}$ telles que :

$$A = \frac{A_A + 2A_E}{3} \qquad B = \frac{B_A + 2B_E}{3} \qquad C = \frac{C_A + 2C_E}{3} \quad (1.45)$$

La hauteur de la barrière n'est donc pas obtenue directement dans cette approche, elle peut néanmoins être estimée à partir des coefficients de perturbation de l'Appendix C de la référence [45] et de la méthode expliquée dans la référence [49].

### Systèmes d'axes RAM

Si la barrière réduite est basse, le traitement perturbatif négligeant les termes croisés du système PAM ne permet pas de décrire correctement les niveaux d'énergie. Afin de réduire les termes croisés et ainsi accélérer la diagonalisation de l'Hamiltonien sans utiliser de traitement perturbatif, le système d'axes rho (Rho Axis Method - RAM) a été proposé par Dennison, Hecht et al. [50, 51, 52, 53]. Le système d'axes RAM est obtenu par une rotation du système d'axes PAM tel que l'axe z soit parallèle au vecteur $\rho$, permettant ainsi de réduire les termes de couplage entre la rotation de la molécule et celle du rotateur interne ($\rho_b \simeq \rho_c \simeq 0$) dans un Hamiltonien effectif[54]. Les équations 1.38 et 1.39 peuvent ainsi être ré-écrites dans le système RAM avec $\rho_a = \rho$ tel que [46] :

$$\hat{H}^{(RAM)}_{rot} = \hat{H}^{0(RAM)}_{rot} + \hat{H}^{(RAM)}_{tors} \quad (1.46)$$

$$\hat{H}^{(RAM)}_{tors} = F(\hat{\mathbf{J}}_\alpha - \rho\hat{J}_a)^2 + V(\alpha). \quad (1.47)$$

L'Hamiltonien de rotation doit donc également être exprimé dans le système RAM en utilisant les matrices de rotation. Dans la suite de l'étude, on se limitera à la description de la rotation interne dans le cas d'une molécule plane appartenant au plan (a,b), la matrice de rotation s'appliquera donc autour de l'axe $c$, permettant de confondre l'axe $a$ avec $\rho$ :

$$R_c(\theta_{RAM}) = \begin{bmatrix} \cos(\theta_{RAM}) & -\sin(\theta_{RAM}) & 0 \\ \sin(\theta_{RAM}) & \cos(\theta_{RAM}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{1.48}$$

L'angle $\theta_{RAM}$ est l'angle entre les systèmes d'axes PAM et RAM et peut être calculé à partir de la géométrie d'équilibre de la molécule tel que :

$$\tan\theta_{RAM} = \frac{\rho_b}{\rho_a} = \frac{\lambda_b I_a}{\lambda_a I_b} \tag{1.49}$$

avec $\lambda_a$ et $\lambda_b$ les cosinus directeurs de l'axe du rotateur interne $i$. La rotation des constantes rotationnelles vers le système RAM génère un paramètre hors diagonal $D_{ab}$ dit "Coriolis-like" :

$$\begin{bmatrix} A & D_{ab} & 0 \\ D_{ab} & B & 0 \\ 0 & 0 & C \end{bmatrix}_{RAM} = R_c(\theta_{RAM})^T \times \begin{bmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & C \end{bmatrix}_{PAM} \times R_c(\theta_{RAM}) \tag{1.50}$$

Cette rotation est également appliquée au vecteur moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$ de la molécule :

$$\begin{bmatrix} \mu_a \\ \mu_b \\ \mu_c \end{bmatrix}_{RAM} = R_c(\theta_{RAM})^T \times \begin{bmatrix} \mu_a \\ \mu_b \\ \mu_c \end{bmatrix}_{PAM} \tag{1.51}$$

Ainsi, dans le cas particulier de molécules avec un plan de symétrie (a,b), il est possible de calculer les constantes rotationnelles dans le système RAM à partir des équations suivantes :

$$A_{RAM} = A_{PAM}\cos^2\theta_{RAM} + B_{PAM}\sin^2\theta_{RAM} \tag{1.52}$$

$$B_{RAM} = A_{PAM}\sin^2\theta_{RAM} + B_{PAM}\cos^2\theta_{RAM} \tag{1.53}$$

$$C_{RAM} = C_{PAM} \tag{1.54}$$

$$D_{ab} = (B_{PAM} - A_{PAM})\cos(\theta_{RAM})\sin(\theta_{RAM}) \tag{1.55}$$

La transformation inverse des constantes $A_{RAM}$, $B_{RAM}$ et $D_{ab}$ ajustées en RAM vers le système PAM est obtenue en appliquant la matrice de rotation d'un angle $-\theta_{RAM}$ ou en

substituant l'équation 1.52 dans 1.53 et 1.55 tel que :

$$A_{PAM} = A_{RAM} - D_{ab}\,\sin(\theta_{RAM})/cos(\theta_{RAM}) \tag{1.56}$$

$$B_{PAM} = B_{RAM} + D_{ab}\,\sin(\theta_{RAM})/cos(\theta_{RAM}), \tag{1.57}$$

avec l'angle $\theta_{RAM}$ déterminé à partir de la diagonalisation de la matrice des constantes rotationnelles ajustées en RAM :

$$\theta_{RAM} = \frac{1}{2}arctan\left(-\frac{2D_{ab}}{A_{RAM} - B_{RAM}}\right). \tag{1.58}$$

L'expression complète de l'Hamiltonien d'une toupie asymétrique semi-rigide incluant les termes de distorsion centrifuge et de couplage de rotation interne dans le système d'axes RAM jusqu'à l'ordre 4 est donnée en réduction A et en représentation III$^r$ par [46] :

$$\hat{H}_{rot}^{(RAM)} = \hat{H}_{rot}^{0(RAM)} + \hat{H}_{dist}^{\prime(RAM)} + \hat{H}_{tors}^{(RAM)} \tag{1.59}$$

avec :

$$\hat{H}_{rot}^{0(RAM)} = A_{RAM}\hat{J}_a^2 + B_{RAM}\hat{J}_b^2 + C_{RAM}\hat{J}_c^2 + D_{ab}\left(\hat{J}_a\hat{J}_b + \hat{J}_b\hat{J}_a\right) \tag{1.60}$$

$$\hat{H}_{tors}^{(RAM)} = F(\hat{J}_\alpha - \rho\hat{J}_a)^2 + \frac{V_3}{2}(1-\cos(3\alpha)) + \frac{V_6}{2}(1-\cos(6\alpha)) \tag{1.61}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_{dist}^{\prime(RAM)} = &-\Delta_J\hat{J}^4 - \Delta_{JK}\hat{J}^2\hat{J}_a^2 - \Delta_K\hat{J}_a^4 - \delta_J 2\hat{J}^2(\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) - \delta_K\{\hat{J}_a^2, (\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2)\}\\ &+ d_{ab}(1-\cos(3\alpha))(\hat{J}_a\hat{J}_b + \hat{J}_b\hat{J}_a) + \Delta_{ab}\hat{J}_\alpha^2(\hat{J}_a\hat{J}_b + \hat{J}_b\hat{J}_a) + \delta_{ab}\hat{J}_a\hat{J}_\alpha(\hat{J}_a\hat{J}_b + \hat{J}_b\hat{J}_a)\\ &+ F_v(1-\cos(3\alpha))\hat{J}^2 + G_v\hat{J}_\alpha^2\hat{J}^2 + L_v\hat{J}_a\hat{J}_\alpha\hat{J}^2 + k_1\hat{J}_a\hat{J}_\alpha\hat{J}_a^2 + k_2\hat{J}_\alpha^2\hat{J}_a^2\\ &+ k_3\hat{J}_a\hat{J}_\alpha^3 + k_4\hat{J}_\alpha^4 + k_5(1-\cos(3\alpha))\hat{J}_a^2 + c_1\hat{J}_\alpha^2(\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2)\\ &+ c_2(1-\cos(3\alpha))(\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) + c_4\hat{J}_a\hat{J}_\alpha(\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2)\end{aligned} \tag{1.62}$$

### Systèmes d'axes IAM

Dennison, Hecht et al. ont également proposé une autre méthode qui consiste à appliquer deux rotations successives du système d'axes pour passer du système d'axes PAM au système RAM, puis du système RAM au système d'axes internes (Internal Axis Method - IAM) permettant de confondre l'axe $i$ de rotation du rotateur interne avec l'axe $z$ [39]. La deuxième rotation permet de négliger le terme $-2F\rho_z\mathbf{J}_\alpha J_z$ de l'Hamiltonien de l'équation

1.47, améliorant ainsi la convergence [46], l'Hamiltonien ainsi obtenu est donnée par :

$$\hat{H}_{rot}^{(IAM)} = F\hat{\mathbf{J}}_{\alpha}^{2} + V(\alpha) + A\left[\cos(\theta_{RAM})\hat{J}_z - \sin(\theta_{RAM})(\cos(\rho\alpha)\hat{J}_x - \sin(\rho\alpha)\hat{J}_y)\right]^2 + B\left[\sin(\theta_{RAM})\hat{J}_z + \cos(\theta_{RAM})(\cos(\rho\alpha)\hat{J}_x - \sin(\rho\alpha)\hat{J}_y)\right]^2 + C\left[\sin(\rho\alpha)\hat{J}_x + \cos(\rho\alpha)\hat{J}_y\right]^2 \tag{1.63}$$

où $\alpha$ est l'angle de torsion du rotateur interne.

### 1.6.3 Règles de sélection

L'unique règle de sélection sur le couplage de rotation interne est $\Delta_\sigma = 0$, les transitions ne peuvent donc se produire qu'entre deux états de même symétrie A ou E (voir figure 1.7). Selon la hauteur de la barrière, la différence de fréquence entre une transition A et

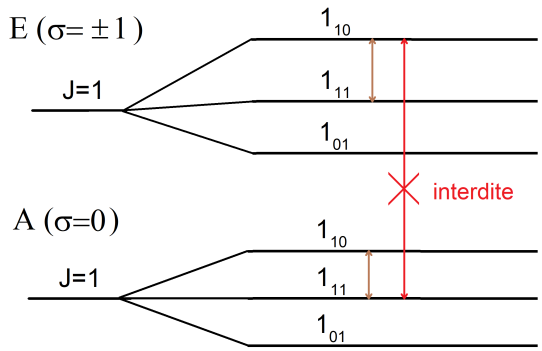



FIGURE 1.7 – Représentation de transitions rotationnelles, la rotation interne en symétrie A ($\sigma = 0$) ou E ($\sigma = \pm 1$).

.

une transition E ayant les mêmes nombres quantiques de transition est très variable, plus la barrière est basse, plus les écarts sont grands. Ces écarts varient également en fonction de la valeur de $J$ et de $K_a$, de quelques MHz à plusieurs GHz dans le cas d'une barrière basse.

## 1.7 Intensité de raies

Cette section a pour but de rappeler les concepts fondamentaux liés à l'émission ou l'absorption d'un photon et de donner les équations nécessaires au calcul de l'intensité des transitions rotationnelles. Une discussion complète des paramètres d'intensité de raies et de leurs unités est détaillée par Pugh et Narahari Rao (1976) [55].

### 1.7.1 Spectres d'absorption et d'émission

En absorbant ou en émettant une radiation à la fréquence $\nu_{ab}$, une transition rotationnelle entre un état $|a\rangle$ et un état $|b\rangle$ est possible avec la condition de résonance $E_b - E_a = h\nu_{ab}$. La population relative entre $N_a$ et $N_b$ de ces deux niveaux d'énergie rotationnels est obtenue à partir de la distribution de Boltzmann à l'équilibre thermodynamique :

$$\frac{N_b}{N_a} = \exp\left(-\frac{E_b - E_a}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu_{ab}}{kT}\right) \tag{1.64}$$

Selon la population des niveaux d'énergie, différents cas d'émissions et d'absorptions peuvent être observés. La figure 1.8 illustre quatre situations différentes de populations relatives entre deux états non-dégénérés et leur type de transitions observables.

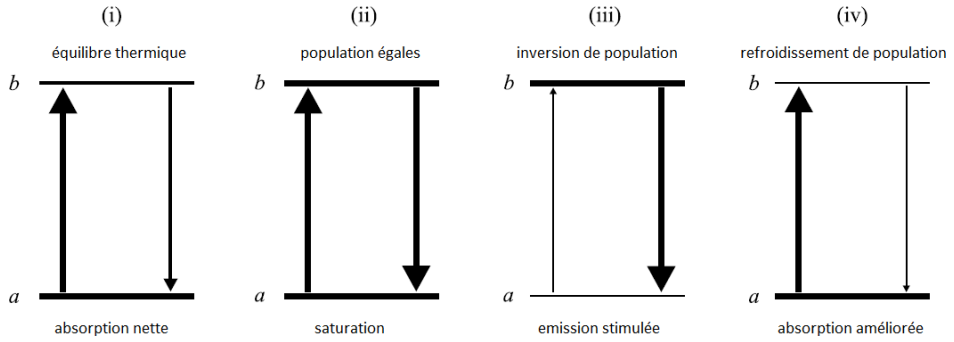



FIGURE 1.8 – Différentes configurations de population dans un système à deux niveaux et leur type de transitions observables (crédit : J. Brown and A. Carrington, Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecule, 2003)

— **Cas (i) :** la population est en accord avec la distribution de Boltzmann à l'équilibre thermique d'un gaz à la température $T$. L'absorption d'un photon de l'état $|a\rangle$ vers l'état $|b\rangle$ permet d'observer le spectre d'absorption.

— **Cas (ii) :** la population dans les deux états est égale, ce cas peut être réalisé si la puissance électromagnétique de la radiation est suffisamment élevée. Ce cas mène à

la condition de saturation nécessaire pour mesurer des transitions à la résolution sub-Doppler (effet Lamb-Dip).

— **Cas (iii) :** l'inversion de population permet d'observer des spectres d'émission stimulée par relaxation de la population de l'état $|b\rangle$ vers l'état $|a\rangle$. On note que pour réaliser une inversion de population, il faut au minimum 3 niveaux.

— **Cas (iv) :** le refroidissement de la population de l'état $|b\rangle$ vers l'état $|a\rangle$ permet de peupler les niveaux d'énergie rotationnels les plus bas en dépeuplant les niveaux de plus hautes énergies. L'absorption entre les niveaux d'énergie rotationnels les plus bas est ainsi améliorée, les spectres observés sont également moins denses. Ces température rotationnellement basse sont généralement obtenue en jet supersonique par détente adiabatique ($T_{rot} < 10K$).

### 1.7.2 Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert permet de décrire l'intensité mesurée des raies d'absorption en fonction de la concentration $N$ des molécules absorbantes (en molecule.cm$^{-3}$) uniforme le long de la longueur $L$ d'interaction lumière-matière (en cm), de la section efficace d'absorption moléculaire $\sigma_{ab}(\nu)$ et de l'intensité de la source $I_0$ [56] :

$$I(\nu) = I_0 e^{-\sigma_{ab}(\nu)NL}. \tag{1.65}$$

La section efficace d'absorption moléculaire $\sigma_{ab}(\nu)$ dépend de la fréquence de transition de l'état $|a\rangle$ à l'état $|b\rangle$ et peut être interprétée comme la surface d'un disque totalement absorbant ayant le même pouvoir absorbant qu'une molécule. Elle peut être exprimée en fonction de l'intensité de raie $S(\nu, T)$ (cm$^{-1}$/(molecule/cm$^2$)) et du profil de raie normalisé $g(\nu, T, P)$ (cm) tel que :

$$I(\nu) = I_0 e^{-S(\nu,T).g(\nu,T,P)NL}. \tag{1.66}$$

avec

$$S(\nu, T) = \int_0^{+\infty} \sigma_{ab}(\nu) d\nu \tag{1.67}$$

Le coefficient d'absorption est défini en cm$^{-1}$ par $\alpha(\nu) = \sigma_{ab}(\nu)N = S(\nu, T).g(\nu, T, P)N$, on rappelle également la notion d'absorbance :

$$A_\nu = -ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0}\right). \tag{1.68}$$

### 1.7.3 Profil de raie

Une transition spectrale n'est pas rigoureusement monochromatique mais possède une certaine largeur en fréquence décrite par le profil de raie normalisé $g(\nu, T, P)$. Cet élargissement peut être naturel ou dû à différent paramètres physiques comme la pression (profil Lorentzien) ou l'agitation thermique des molécules et donc la vitesse des molécules (profil Gaussien) [28]. L'étude des profils de raies est une domaine d'étude à part entière dans le domaine de spectroscopie et de nombreux modèles ont été mis au point (SD-Voigt [57], Galatry [58], Rautian [59], Hartmann-Tran [60], etc.) afin de reproduire au mieux les profils de raies et en déduire des propriétés physico-chimiques sur le gaz moléculaire. La description des profils de raie Gaussien, Lorentzien et Voigt suffisent généralement à pointer la fréquence centrale des transitions pour l'analyse des spectres (voir table 1.4). Dans le cas de spectre rotationnels enregistrés à très basse pression (quelques $\mu$bar), l'utilisation du profil Gaussien suffit car l'élargissement par la pression du profil Lorentzien est négligeable. Enfin, bien que l'élargissement naturel des raies soit important pour des transition électroniques (plusieurs MHz), il est négligeable en spectroscopie rotationnelle devant l'élargissement instrumental, Doppler ou dû à la pression ($10^{-6}$ Hz pour une raie à 100 GHz et un moment dipolaire de 1D). Une comparaison entre les profils Gaussien, Lorentzien et Voigt est donnée en figure 1.9.

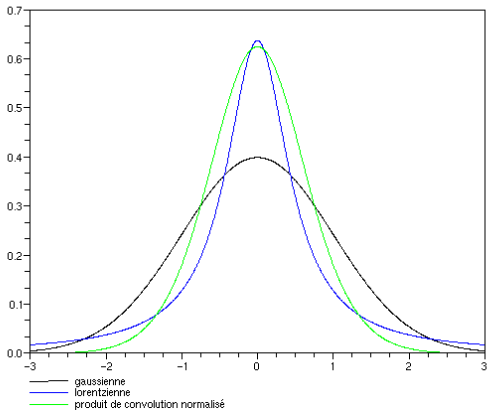



FIGURE 1.9 – Profils de raie Gaussien, Lorentzien et Voigt (crédit : M. Finch *et al.* [61]).

Table 1.4 – Description des profils de raie naturel, Gaussien, Lorentzien et Voigt[56, 28].

| profil de raie | origine physique | expression et HWHM (demi-largeur à mi hauteur) |
|---|---|---|
| Naturel | L'élargissement naturel $\Delta E$ d'une raie est lié au temps de vie $\Delta t$ de l'état excité et peut être décrit par le principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta E \Delta t \simeq \hbar$. | $$\Delta\nu_n = \frac{\Delta E}{h} \simeq \frac{1}{2\pi\Delta t} \quad (1.69)$$ avec $$\Delta t = \frac{1}{A} = \frac{3hc^3}{16\pi^3\nu^3\lvert\mu\rvert^2} \quad (1.70)$$ et $A$ le coefficient d'Einstein, $\nu$ la fréquence de transition et $\mu$ le moment dipolaire de transition. |
| Gaussien | L'élargissement Doppler $g_D(\nu, T, P)$ est lié à l'agitation termique des molécules et donc à leurs vitesses. | $$g_D(\nu, T, P) = \frac{1}{\Delta\nu_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2\right) \quad (1.71)$$ et $$\Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c}\left(\frac{2N_A kT \ln 2}{M}\right)^{\frac{1}{2}} = 3.581\times10^{-7}\nu\left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.72)$$ avec $N_A$ le nombre d'Avogadro, $M$ la masse moléculaire et $T$ la température. |
| Lorentzien | Cet élargissement est lié aux collisions moléculaires et donc à la pression du gaz (linéairement proportionnel à la pression $P$). Les mécanismes qui opèrent dans les forces intermoléculaires sont détaillés par Anderson [62]. | $$g_L(\nu, T, P) \simeq \frac{\nu}{\pi\nu_0}\left[\frac{\Delta\nu_L}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_L)^2}\right] \quad (1.73)$$ et $$\Delta\nu_L = 1/(2\pi\tau) \quad (1.74)$$ avec $\tau$ le temps moyen entre les collisions. |
| Voigt | Ce profil permet de tenir compte des effets Doppler et de collisions afin d'améliorer la précision en convoluant la Gaussienne et la Lorentzienne. | $$g_V(\nu, T, P) = g_G(\nu, T, P) \otimes g_L(\nu, T, P) \quad (1.75)$$ |

### 1.7.4 Intensité des raies d'absorption

L'intensité $S(\nu, T)$ d'une transition est obtenue nm$^2$MHz (unités JPL) en intégrant la section efficace d'absorption sur toutes les fréquences (voir équation 1.67) [63] :

$$S(\nu, T) = \frac{8\pi^3}{3hc}\nu_{ab}{}^{\alpha}S_{ab}\mu_{\alpha}^2(e^{\frac{-E_a}{kT}} - e^{\frac{-E_b}{kT}})\frac{1}{Q(T)}, \tag{1.76}$$

où $\nu_{ab}$ est la fréquence de la transition (en MHz), ${}^{\alpha}S_{ab}$ la force de raie, $\mu_{\alpha}$ le moment dipolaire selon l'axe $\alpha$ ($\alpha = a, b, c$), $Q(T)$ la fonction de partition totale, et $E_a$ et $E_b$ les énergies associées aux niveaux du bas et du haut de la transition (en Joules), respectivement. Dans la définition de l'intensité utilisée à la base de données du JPL regroupant uniquement des transitions de rotations pure [63], $Q(T)$ est défini comme la fonction de spin-rotation $Q_{rs} = g_{ns}Q_{rot}$ en rotation pure avec $g_{ns}$ la dégénérescence de spin et $Q_{rot}$ la fonction de partition rotationnelle. La détermination de $g_{ns}$ pour le calcul de la fonction de partition n'est pas triviale. Néanmoins, $g_{ns}$ est implicitement défini dans ${}^{\alpha}S_{ab}$ dans l'expression de l'intensité de [63] et le soin est pris pour que ${}^{\alpha}S_{ab}$ et $Q_{rs}$ soient déterminés avec la même dégénérescence. Bien que le calcul de $g_{ns}$ soit nécessaire pour déterminer la fonction de partition, il n'est pas nécessaire pour calculer les intensités de raies [64].

La force de raie ${}^{\alpha}S_{ab}$ d'une transition entre un niveau $|a\rangle$ contenant $M = 2J + 1$ composantes et un niveau $|b\rangle$ contenant $M' = 2J' + 1$ est généralement calculée par les programmes dédiés à la spectroscopie. Dans le cas d'une toupie asymétrique, elle peut-être définie comme [65, 66] :

$${}^{\alpha}S_{ab} = \frac{g_{ns}}{\mu^2}\sum_M 3|\langle\Psi_f|\,\mu_Z\,|\Psi_i\rangle|^2 \tag{1.77}$$

où $\mu_Z$ est le moment dipolaire le long de l'axe fixe Z du laboratoire et $|\Psi_i\rangle$ et $|\Psi_f\rangle$ sont les fonctions d'onde de torsion-rotation d'une toupie asymétrique.L'intensité totale observée d'un spectre rotationnel est la somme des intensités individuelles $S(\nu, T)$ de chaque raie. L'unité de $S(\nu, T)$ en nm$^2$MHz est notamment utilisée par les programmes de spectroscopie SPFIT/SPCAT (voir section 1.8.3) et dans la base de données du JPL qui recense les données de molécules d'intérêt astrophysique. Pour les molécules d'intérêt atmosphérique, on préférera exprimer $S(\nu, T)$ en cm$^{-1}$/(molecule/cm$^2$) qui est plus communément utilisée comme dans la base de données HITRAN, avec [63] :

$$S(\mathrm{cm}^{-1}/(\mathrm{molecule/cm}^2)) = \frac{\mathrm{S(nm^2MHz)}}{2.99792458 \times 10^{18}} \tag{1.78}$$

### 1.7.5 Calcul des fonctions de partition

Le calcul de la fonction de partition totale $Q(T)$ est nécessaire pour calculer l'intensité $I(\nu, T)$. Dans l'état électronique fondamental, elle est approximée comme le produit de la fonction de partition de spin-rotation ($g_{ns}Q_{rot}$) avec la fonction de partition de torsion ($Q_{tor}$) du $CH_3$ et la fonction de partition de vibration ($Q_{vib}$) [64] tel que :

$$Q(T) = g_{ns} \sum_i (2J_i + 1) e^{-\frac{E_i}{kT}} \simeq g_{ns} Q_{rot} Q_{tor} Q_{vib}. \tag{1.79}$$

où $J_i$ est le moment angulaire de rotation du niveau $i$, $T$ la température, $k$ la constante de Boltzmann, et $E_i$ le niveau d'énergie de vibration-torsion-rotation où l'énergie de point zéro est l'état fondamental de vibration torsion. La fonction de partition rotationnelle $Q_{rot}$ d'une toupie asymétrique est généralement approximée dans le cas de températures suffisamment hautes (ou de constantes rotationnelles faibles) par :

$$Q_{rot} = \sum_{J,K_a,K_c} (2J+1) e^{-\frac{E^{(}{}_{rot})_i}{kT}} \simeq \sqrt{\frac{\pi}{A_{PAM} B_{PAM} C_{PAM}} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^3}. \tag{1.80}$$

Si la molécule subit des mouvements de rotation interne, la fonction de partition de torsion $Q_{tor}$ est calculée à partir de :

$$Q_{tor} = \sum_{v_t=0}^{v_t^{max}} \left( e^{-\frac{E^{(tor)}(v_t,A)}{k_B T}} + e^{-\frac{E^{(tor)}(v_t,E)}{k_B T}} \right), \tag{1.81}$$

où $E^{(tor)}(v_t, A)$ et $E^{(tor)}(v_t, E)$ sont les niveaux d'énergies de torsion $v_t$ pour les symétries A ou E. Enfin, la fonction de partition $Q_{vib}$ est calculée dans le cadre de l'approximation harmonique par :

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-7} \frac{1}{1 - e^{E_i^{(vib)}}/k_B T} \tag{1.82}$$

avec $N$ le nombre d'atomes dans la molécule et $E_i^{(vib)}$ la fréquence de vibration de chaque mode de vibration fondamental $i$ de la molécule. L'équation 1.82 s'étend aux $3N - 7$ modes de vibration fondamentaux au lieu des $3N - 6$ car la torsion est traitée par l'équation 1.81. La fonction de partition de vibration $Q_{vib}$ est généralement proche de 1 sauf dans le cas de mode de vibration de basse énergie.

Enfin, il n'a pas été nécessaire de calculer la dégénérescence de spin nucléaire $g_{ns}$ qui se traduit par une alternance d'intensité ou par l'absence de raies selon la parité de $N$. Si une molécule contient une ou plusieurs paires de noyaux équivalents, c'est à dire avec les mêmes isotopes

et exactement le même environnement moléculaire, les spins nucléaires et la statistique de spin affectent la population des états moléculaires et donc l'intensité des transitions.[20]

### 1.7.6 Bases de données

De nombreuses bases de données permettent la mise en commun des données spectroscopiques pour la communauté scientifique. Elles contiennent les paramètres moléculaires issus de l'analyse de spectres ainsi que les fréquences, intensités et nombres quantiques associés aux transitions. Ces bases sont des outils indispensables pour la détection ou la surveillance de ces molécules sur le terrain, dans l'atmosphère ou dans le milieu interstellaire par exemple. De nombreuses bases de données sont utilisées et complémentaires, parmi lesquelles les plus connues sont : High-resolution TRANsmission molecular absorption database (HITRAN)[67, 68], Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques (GEISA)[69, 70], Jet Propulsing Laboratory (JPL) database [63, 71], Cologne Database Molecular Spectroscopy (CDMS) [72, 73]. HITRAN est une base de donnée de référence pour la détection atmosphérique de molécules de l'UV à l'IR lointain. La base de donnée du JPL (NASA) est plus appliquée à l'intérêt astrophysique et recense les données de l'analyse de spectres micro-onde, millimétrique et submillimétrique.

## 1.8 Outils informatiques pour l'analyse de spectre

Les calculs de chimie quantique constituent un point de départ dans l'analyse de spectres. Ils reproduisent les propriétés physico-chimiques désirées d'un système en résolvant l'équation de Schrödinger électronique pour prédire des paramètres moléculaires pertinent. Bien que je n'ai pas réalisé les calculs, différents acronymes sont utilisés pour identifier les méthodes et les bases utilisées, il est donc important de connaître les principes fondamentaux qui y sont associés et d'identifier les approximations qui y sont liées.
De nombreux outils informatiques sont nécessaires à l'analyse spectrale. D'une part, différentes interfaces graphiques permettent d'attribuer des raies moléculaires observées aux transitions $J'_{K'_a K'_c} \leftrightarrow J''_{K''_a K''_c}$ du modèle théorique. On s'intéressera notamment à l'utilisation de diagrammes de Loomis-Wood [74] et aux interfaces permettent de comparer et d'attribuer directement le spectre théorique avec le spectre expérimental. D'autre part, de nombreux programmes permettent d'ajuster les paramètres moléculaires à partir des attributions par un processus itératif (méthode des moindres carrés) dans le but de reproduire le spectre à la précision expérimentale. Ces méthodes s'appuient sur la résolution de l'équation de Schrödinger rovibrationnelle par diagonalisation de la matrice hamiltonienne. Cependant, tous les programmes ne permettent pas de traiter tous types de molécules ou d'interactions, en particulier dans le cas de la rotation interne. Par conséquent, différents programmes existent mais ne seront décrits que ceux utilisés au cours de ma thèse.
Bien que très efficace, l'analyse raie par raie devient très longue quand les spectres observés sont très denses. Un premier pas vers l'automatisation de l'analyse de spectre basée sur l'utilisation d'algorithmes évolutionnaires est également présentée. Dans cette approche, il n'est plus nécessaire d'attribuer les transitions mais uniquement de connaître un intervalle de valeurs dans lequel trouver les constantes de l'Hamiltonien.

### 1.8.1 Calculs de chimie quantique

Pour prédire des paramètres moléculaires pertinents pour démarrer l'analyse rotationnelle, l'équation de Schrödinger électronique doit être résolue dans l'approximation de Born-Oppenheimer [75]. Les valeurs propres de l'Hamiltonien électronique dépendent des positions nucléaires et définissent des surfaces d'énergie potentielle. Ainsi, la solution au problème électronique (ou son approximation) est une condition préalable à l'étude du problème de rotation. Comme l'équation de Schrödinger électronique ne peut être résolue exactement pour des systèmes moléculaires, la chimie quantique a pour objectif de trouver des solutions approximatives qui compromettent le moins possible la précision sans nécessiter de coûts excessifs en terme de puissance informatique. L'équilibre entre la précision requise et le coût

est la raison pour laquelle il existe tant d'approches disponibles. L'ensemble des méthodes de calcul décrites ci-après permettent une estimation de la structure à l'équilibre de la molécule, des paramètres du Hamiltonien de rotation pure et des différents couplages, du moment dipolaire permanent ou de transition induit par la vibration, de la fréquence des modes de vibration harmoniques de la molécule et de leur intensité. Néanmoins, il est généralement nécessaire d'effectuer des corrections en considérant un champ de force moléculaire anharmonique pour avoir une estimation des constantes de distorsion centrifuge ou pour avoir une meilleure estimation des modes de vibration de la molécule.

La procédure habituelle consiste à traiter le problème en deux étapes, d'abord avec la fonction d'onde à un électron (construction d'orbitales moléculaires) puis avec la fonction d'onde à électrons multiples (problème de corrélation d'électrons). La première étape consiste à choisir un ensemble de fonctions de bases à un électron représentant les orbitales atomiques. Cette étape implique une première approximation car en pratique seuls les ensembles de bases finis peuvent être utilisés, l'erreur associée est appelée l'erreur de base. Dans la deuxième étape, les orbitales moléculaires sont utilisées pour construire des fonctions à plusieurs électrons à l'aide des méthodes de chimie quantique. La forme la plus simple est le déterminant de Slater [76], mais ce dernier correspond à un modèle de particules indépendantes et le choix réel pour la fonction d'onde doit être une combinaison linéaire de déterminants. Le passage d'un seul déterminant de Slater à une combinaison linéaire permet d'introduire des effets de corrélation d'électrons qui ne peuvent pas être traités en utilisant un seul déterminant. Cette deuxième étape introduit donc une erreur dans les calculs de chimie quantique, car une expansion tronquée en termes de déterminants de Slater ne permet qu'un traitement approximatif des effets de corrélation d'électrons. Les erreurs de base et de corrélation d'électrons sont les sources principales d'erreurs dans les calculs de chimie quantique. Ces erreurs ne sont pas indépendantes car l'énergie de corrélation électronique réelle dépend fortement de l'ensemble de fonctions de bases choisi. Pour résumer, il est important de bien choisir un ensemble de fonctions de bases suffisamment complet et une méthode de construction des orbitales moléculaires permettant de reproduire au mieux les propriétés physico-chimiques désirées.

### Précision et applicabilité des méthodes

Les méthodes de chimie quantique les plus couramment utilisées sont comparées en termes de précision et d'applicabilité dans la figure 1.10. Bien que leur précision soit limitée, le champ auto-cohérent de Hartree-Fock HF-SCF (la fonction d'onde est donnée par un seul déterminant de Slater et les orbitales moléculaires sont déterminées par le principe de variation [77]) et la théorie fonctionnelle de la densité DFT (basée sur les théorèmes de Hohenberg-

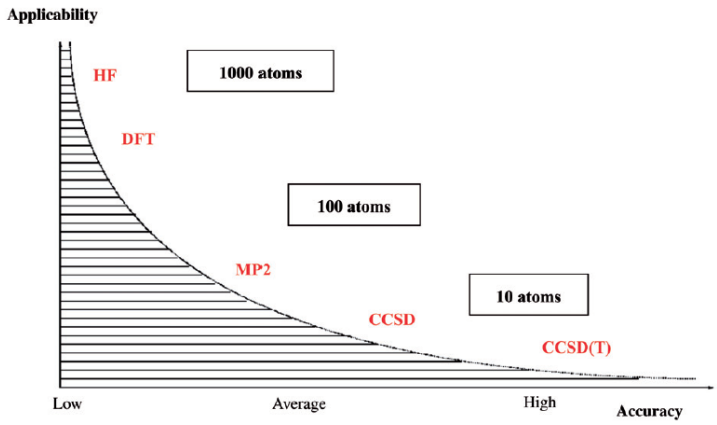



FIGURE 1.10 – Vue d'ensemble des méthodes de chimie quantique en termes de précision et d'applicabilité [33].

Kohn [78] avec la densité électronique comme quantité centrale au lieu de la fonction d'onde) sont des approches assez largement applicables en raison de leur simplicité intrinsèque et des algorithmes développés au cours des trois dernières décennies comme par exemple la méthode B98 [79] utilisée lors de ma thèse. La théorie des perturbations Møller-Plesset MP (aussi appelée théorie des perturbations multi-corps) [80, 81] est un traitement perturbatif à partir de la fonction d'onde HF-SCF en tant que solution d'ordre zéro et la somme des opérateurs Fock en Hamiltonien non perturbé [82]. Enfin, un traitement quasi-quantitatif des effets de corrélation d'électrons est fourni par des méthodes de clusters couplés (CC) [83, 84, 85, 86, 87, 88], cette haute précision ne peut être obtenue qu'à un coût de calcul important, rendant ainsi les schémas CC moins applicables aux molécules composées de nombreux atomes. En ce qui concerne l'applicabilité, le coût de calcul de HF-SCF et DFT évolue formellement en $O(N^4)$ alors que les méthodes CC évoluent au moins en $O(N^6)$, où $N$ est la taille du système souvent identifiée (de façon imprécise) avec le nombre de fonctions de bases [33].

### Fonctions de bases

Les ensembles de bases sont généralement prédéfinis et disponibles dans la bibliothèque du logiciel utilisé (par exemple dans Gaussian 09 [89]) ou dans la littérature. Une liste assez exhaustive des ensembles de bases est disponible sur la page Web d'échange EMSL [90]. Le choix de la base appropriée est discuté de façon approfondie dans différentes études [91, 92, 93]. Plus un ensemble de bases est grand, plus il comprend de fonctions de bases variées et en plus grand nombre. Par conséquent, les ensembles de bases les plus grands permettent généralement de mieux approximer la véritable fonction d'onde moléculaire, mais nécessitent

également davantage de ressources informatiques. Les ensembles de bases les plus petits contiennent le nombre minimal de fonctions de bases d'orbitales atomiques nécessaires pour décrire chaque atome. Bien que des ensembles de bases minimaux ne soient pas recommandés pour des prédictions cohérentes et précises des énergies moléculaires, leur structure simple fournit un bon outil pour visualiser les aspects qualitatifs des liaisons chimiques au sein de la molécule. La table 1.5 regroupe certains ensembles de bases standards avec le nombre et de type de fonctions de bases impliquées.

Table 1.5 – Caractérisation de certains ensembles de bases standards en termes de nombre et de types de fonctions de bases impliquées pour l'atome d'Hydrogène, la deuxième et la troisième ligne du tableau périodique.

| Ensemble de bases | Hydrogène | première ligne | deuxième ligne |
|---|---|---|---|
| Base minimale (STO-3G) | 1s | 2s1p | 3s2p |
| Double zeta (DZ) | 2s | 4s2p | 6s4p |
| Triple zeta (TZ) | 3s | 6s3p | 9s6p |
| Quadruple zeta (QZ) | 4s | 8s4p | 12s8p |
| Double-zeta + polarization (DZP) | 2s1p | 4s2p1d | 6s4p1d |
| Triple-zeta + polarization (TZP) | 3s1p | 6s3p1d | 9s6p1d |

Enfin, l'utilisation d'un seul ensemble de base ne permet pas de connaitre l'exactitude d'un calcul, il est donc essentiel d'effectuer des calculs avec différents ensembles de bases afin de comparer leur convergence, d'estimer les erreurs. Une telle série de calculs est mieux exécutée avec des ensembles de bases provenant d'une hiérarchie d'ensembles de bases spécialement conçus comme les bases cohérentes de Dunning [94].
Il est également possible d'extrapoler les calculs à un ensemble de base complet à la limite CBS (Complete Basis Set). Cette méthode consiste à extrapoler une base à l'infini à partir de différents calculs utilisant la même méthode et au minimum trois ensemble de bases identiques mais avec un nombre différent de fonctions par orbitale atomique (par exemple X = D, T et Q [95]).

### 1.8.2 Visualisation et attribution des spectres

Les paramètres fournis par les calculs de chimie quantique permettent d'avoir une première description des niveaux d'énergie à partir de constantes moléculaires *ab initio* et de connaître le type de transitions attendues, ce qui permet de générer une prédiction du spectre théorique. La première difficulté réside dans le choix des premières raies à attribuer parmi la multitude de raies observées, ce qui est encore plus difficile dans le cas de spectres denses. La

précision des calculs de chimie quantique est donc importante car elle permet de rapprocher au mieux la prédiction du spectre avec l'observation et donc facilite l'identification des premières raies à attribuer. Au cours de ma thèse j'ai principalement utilisé deux interfaces graphiques permettant de comparer l'expérience à sa prédiction et d'attribuer les transitions : ASCP/SVIEW[96, 97] et LWWa [98].

### ASCP/SVIEW

L'interface graphique ASCP/SVIEW fait partie du package AABS (Assignment and Analysis of Broadband Spectra) conçu par Z. Kisiel [96, 97] et est particulièrement bien adaptée à l'analyse de spectre de rotation pure. Elle permet des attributions raie par raie et peut être utilisée avec les fichiers d'entrée et de sortie du programme d'ajustement et de prédiction SPFIT/SPCAT (voir section 1.8.3). Comme présenté dans la figure 1.11, deux fenêtres synchronisées en fréquence permettent de comparer le spectre calculé (en haut) et le spectre expérimental (en bas). Différentes options permettent d'optimiser la prédiction du spectre bâtons en y ajoutant le profil de raie (Gaussienne ou Lorentzienne), en choisissant la largeur de raie, le pas en fréquence et en dérivant le profil de raie pour simuler la modulation de fréquence 1F ou 2F du profil de raie. Une autre interface est possible dans ce programme en

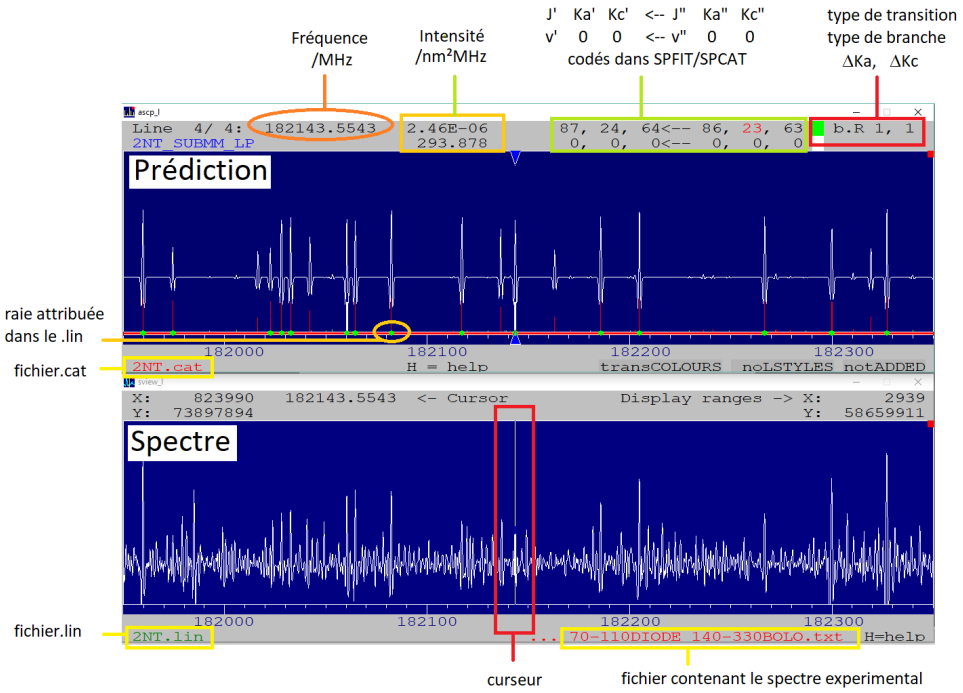



FIGURE 1.11 – Interface graphique de ACSP/SVIEW pour le 2-Nitrotoluène enregistré en modulation 2F dans la région 181950-182350 MHz.

utilisant les diagrammes de Loomis-Wood.

### LWWa

Le programme LWWa (asymmetric Loomis-Wood for Windows) développé en 2005 par W. Lodyga, P. Pracna et M. Kregleski [98] est spécialement conçu pour l'attribution de spectres de rovibration de toupies asymétriques par analyse de combinaison de fréquences en utilisant les diagrammes de Loomis-Wood [74]. Comme ASCP/SVIEW, LWWa utilise les fichiers d'entrée et de sortie du programme d'ajustement et de prédiction SPFIT/SPCAT (voir section 1.8.3). Un diagramme de Loomis-Wood permet une comparaison directe entre le spectre expérimental et les transitions calculées d'une branche ${}^{\Delta K_a}\Delta J(K'_a)$ (pour une toupie prolate) ou ${}^{\Delta K_c}\Delta J(K'_c)$ (pour une toupie oblate), où $\Delta J$, $\Delta K_a$, $\Delta K_c$ sont fixes et pour une valeur de $K_a$ (pour une toupie prolate) ou $K_c$ (pour une toupie oblate) donnée (voir figure 1.12). Le nombre de diagrammes de Loomis-Wood à attribuer est donc fixé par les règles de sélection et par le choix de $J_{max}$ et $K_{a\ max}$. Dans un premier temps le spectre expérimental est

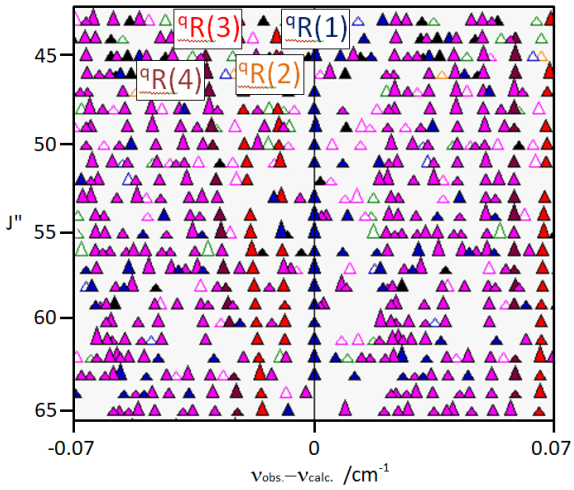



FIGURE 1.12 – Diagramme de Loomis-Wood pour la branche ${}^{q}R(1)$ de bande $\nu_5$ de ${}^{32}S^{16}O^{35}Cl_2$.

traité en pointant l'ensemble des raies moléculaires, dans mon cas j'ai utilisé le peakfinder du logiciel OPUS [99]. La liste de raies pointées est ensuite directement utilisée pour attribuer les raies dans les diagrammes de Loomis-Wood. Le calcul des fréquences de transitions se fait à partir des niveaux d'énergie de la molécules calculés par SPCAT (fichier ".egy"). La première étape consiste à générer les transitions d'une branche ${}^{\Delta K}\Delta J(K')$ dont les transitions varient par unité de $J''$. Les tables 1.6 et 1.7 permettent de construire les branches dans LWWa en indiquant les valeurs de $\Delta J$, $dK_{c,up}$, $dK_{c,down}$ et $\Delta K_a$ qui permettent de générer des branches

de transitions de type a, b ou c, pour une toupie proche prolate ($\kappa < 0$) ou proche oblate ($\kappa > 0$), respectivement. Dans le cas d'une toupie très asymétrique, il peut s'avérer nécessaire de calculer les branches en utilisant les deux approches de LWWa dédiées aux toupies proche oblates et proche prolates.

Chaque triangle correspond à une raie pointée du spectre expérimental et différentes options permettent d'ajuster leur taille et d'ajouter un seuil en intensité pour éliminer les raies trop faibles (ou trop intenses). Chaque ligne correspond à une portion du spectre centrée autour d'une transition calculée et représentée par la ligne verticale. Chaque transition d'une branche varie d'une ligne à l'autre par unité de $J$ et leur valeurs croît de haut en bas. L'attributions des transitions d'une branche se fait alors directement sur le diagramme (triangles coloré) et les raies attribuées peuvent êtres exportées au format SPFIT (fichier ".lin"). L'analyse alterne donc entre les attributions avec LWWa et l'ajustement des constantes avec SPFIT/SPCAT jusqu'à obtenir un ensemble de triangles alignés parfaitement sur la ligne verticale centrale. L'utilisation du logiciel est détaillée en références [98, 100] et l'interface est présentée en figure 1.13.

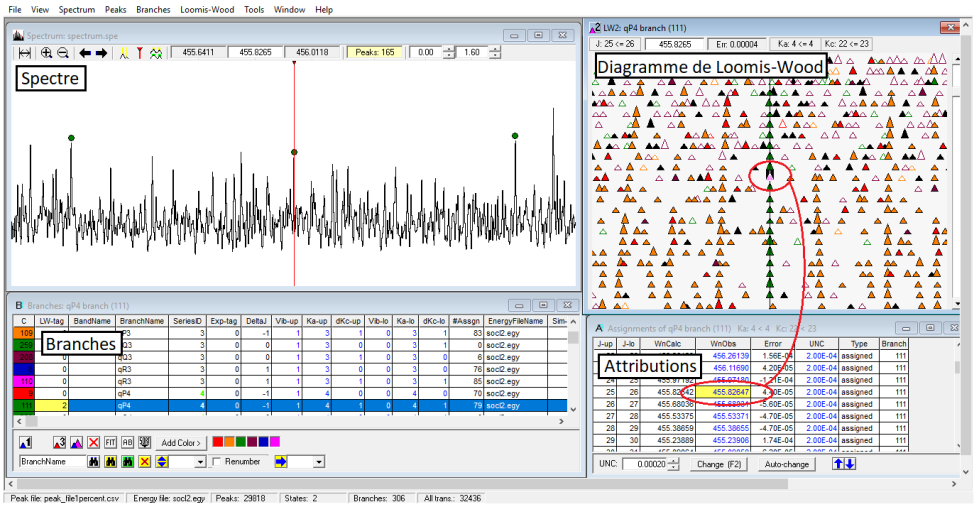



FIGURE 1.13 – Interface graphique de LWWa pour la bande $\nu_5$ du chlorure de thionyle (toupie asymétrique proche prolate) enregistrée dans l'infrarouge lointain sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Le diagramme de Loomis-Wood sélectionné correspond à une branche ${}^{q}P(4)$.

Cette approche permet d'identifier rapidement les séries en $J''$ associées à une même valeur de $K$ et le cas échéant à mettre en lumière des interactions (résonances). Enfin, le programme a été conçu pour l'analyse de spectres rovibrationnels mais il est adaptable aux spectres de rotation pur en générant le fichier ".egy" de SPCAT en MHz au lieu des cm$^{-1}$.

TABLE 1.6 – Ensemble des valeurs de $dK_{c,up}$, $dK_{c,down}$, $\Delta K_a$ et $\Delta J$ possibles et le type de transition a, b ou c associé dans le cas d'une toupie asymétrique proche prolate. $dK_c = 0$ correspond à $K_c = J - K_a$ et $dK_c = 1$ à $K_c = J - K_a + 1$. Chaque association peut-être utilisée pour générer un diagramme de Loomis-Wood pour une valeur de $K_a$ donnée. Certaines associations mènent à la règle de sélection interdite $\Delta K_a$ et $\Delta K_c$ pairs ("interdite").

| input | | | | conséquences | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta J$ | $dK_{c,up}$ | $dK_{c,down}$ | $\Delta K_a$ | $\Delta K_c$ | type de transition |
| -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | c |
| -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | a |
| -1 | 0 | 0 | 1 | -2 | c |
| -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | b |
| -1 | 0 | 1 | 0 | -2 | interdite |
| -1 | 0 | 1 | 1 | -3 | b |
| -1 | 1 | 0 | -1 | 1 | b* |
| -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | interdite |
| -1 | 1 | 0 | 1 | -1 | b* |
| -1 | 1 | 1 | -1 | 0 | c |
| -1 | 1 | 1 | 0 | -1 | a |
| -1 | 1 | 1 | 1 | -2 | c |
| 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | b |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | interdit |
| 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | b |
| 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | c |
| 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | a |
| 0 | 0 | 1 | 1 | -2 | c |
| 0 | 1 | 0 | -1 | 2 | c |
| 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | a |
| 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | c |
| 0 | 1 | 1 | -1 | 1 | b |
| 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | interdite |
| 0 | 1 | 1 | 1 | -1 | b |
| 1 | 0 | 0 | -1 | 2 | c |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | a |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | c |
| 1 | 0 | 1 | -1 | 1 | b* |
| 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | interdite |
| 1 | 0 | 1 | 1 | -1 | b* |
| 1 | 1 | 0 | -1 | 3 | b |
| 1 | 1 | 0 | 0 | 2 | interdite |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | b |
| 1 | 1 | 1 | -1 | 2 | c |
| 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | a |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | c |

$*$ n'est pas indiquée comme parmi les raies plus intenses d'après [20] (p. 100).

TABLE 1.7 – Ensemble des valeurs de $dK_{a,up}$, $dK_{a,down}$, $\Delta K_c$ et $\Delta J$ possibles et le type de transition a, b ou c associé dans le cas d'une toupie asymétrique proche oblate. $dK_a = 0$ correspond à $K_a = J - K_a$ et $dK_a = 1$ à $K_a = J - K_c + 1$. Chaque association peut-être utilisée pour générer un diagramme de Loomis-Wood pour une valeur de $K_c$ donnée. Certaines associations mènent à la règle de sélection interdite $\Delta K_a$ et $\Delta K_c$ pairs ("interdite").

| input | | | | conséquences | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta J$ | $dK_{a,up}$ | $dK_{a,down}$ | $\Delta K_c$ | $\Delta K_a$ | type de transition |
| -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | a |
| -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | c |
| -1 | 0 | 0 | 1 | -2 | a |
| -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | b |
| -1 | 0 | 1 | 0 | -2 | interdite |
| -1 | 0 | 1 | 1 | -3 | b |
| -1 | 1 | 0 | -1 | 1 | b* |
| -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | interdite |
| -1 | 1 | 0 | 1 | -1 | b* |
| -1 | 1 | 1 | -1 | 0 | a |
| -1 | 1 | 1 | 0 | -1 | c |
| -1 | 1 | 1 | 1 | -2 | a |
| 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | b |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | interdite |
| 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | b |
| 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | a |
| 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | c |
| 0 | 0 | 1 | 1 | -2 | a |
| 0 | 1 | 0 | -1 | 2 | a |
| 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | c |
| 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | a |
| 0 | 1 | 1 | -1 | 1 | b |
| 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | interdite |
| 0 | 1 | 1 | 1 | -1 | b |
| 1 | 0 | 0 | -1 | 2 | a |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | c |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | a |
| 1 | 0 | 1 | -1 | 1 | b* |
| 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | interdite |
| 1 | 0 | 1 | 1 | -1 | b* |
| 1 | 1 | 0 | -1 | 3 | b |
| 1 | 1 | 0 | 0 | 2 | interdite |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | b |
| 1 | 1 | 1 | -1 | 2 | a |
| 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | c |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | a |

$*$ n'est pas indiquée comme parmi les raies plus intenses d'après [20] (p. 100).

### 1.8.3 Ajustement du modèle théorique par la méthode des moindres carrés

Au cours de ma thèse, j'ai appris à maîtriser différents programmes permettant d'analyser et modéliser les spectres de rotation à partir de l'Hamiltonien. Ces programmes permettent d'une part de calculer les transitions entre niveaux d'énergie et de prédire un spectre à une température donnée, d'autre part ils permettent d'ajuster les constantes de l'Hamiltonien en minimisant la différence de fréquence entre les transitions calculées et expérimentales attribuées par la méthode, simple mais efficace, des moindres carrés. J'ai notamment pu apprendre et approfondir l'utilisation des programmes dédiés au traitement de la rotation interne qui ont permis d'apporter des compétences nouvelles au laboratoire.

#### Critère d'ajustement par la méthode des moindres carrés

La méthode des moindres carrés est une méthode bien connue qui permet de résoudre des systèmes de $N$ équations et $n$ inconnues. Les $N$ équations correspondent aux fréquences expérimentales solutions de l'Hamiltonien et les $n$ inconnues aux constantes moléculaires. Dans l'analyse de spectre, on cherche à minimiser la moyenne quadratique $S(a_1, a_2, ..., a_n)_i$ des différences entre les fréquences calculées $f(a_1, a_2, ..., a_n)$ à partir de constantes moléculaires $a_i$ et les fréquences expérimentales $y_i$, le tout pondéré par l'erreur expérimentale $\Delta y_i$ de chaque raie attribuée tel que :

$$S(a_1, a_2, ..., a_n) = \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{y_i - f(a_1, a_2, ..., a_n)_i}{\Delta y_i} \right)^2 \tag{1.83}$$

Cette fonction possède plusieurs minima dont un minimum global. La déviation standard, ou écart type $\sigma$ (RMS), permet de connaître la qualité de l'ajustement des paramètres $a_n$ par la moyenne quadratique des différences $y_i - f(a_1, a_2, ..., a_n)_i$ d'un ensemble $N$ de raies :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(y_i - f(a_1, a_2, ..., a_n)_i\right)^2} \tag{1.84}$$

Cette grandeur peut être directement comparée à l'erreur expérimentale si l'ensemble des raies ont la même erreur expérimentale, ce qui n'est généralement pas le cas. On calculera donc la déviation standard adimentionnée $\sigma_W$ (WRMS) en pondérant les différences $y_i - f(a_1, a_2, ..., a_n)_i$ par l'erreur expérimentale $\Delta y_i$ déterminée à partir de l'enregistrement du

spectre (voir chapitre 2) tel que :

$$\sigma_W = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{y_i - f(a_1, a_2, ..., a_n)_i}{\Delta y_i}\right)^2} \tag{1.85}$$

La déviation est inversement proportionnelle à $\sqrt{N}$ et à ${\Delta y_i}^2$, il vaut mieux donc avoir peu de raies très précises que beaucoup de raies imprécises. Si $\sigma_W$ est égale à 1, l'ajustement des données est à la précision expérimentale. Si $\sigma_W < 1$, les erreurs expérimentales sont sur-estimées par rapport à $\sigma$. Enfin, dans le cas où $\sigma_W > 1$, soit l'erreur expérimentale est sous-estimée, soit le travail d'analyse est incomplet et certaines attributions sont à revoir ou certains paramètres doivent être ajustés ou ajoutés. On utilise généralement l'erreur standard $1\sigma$ de l'inégalité de Chebyshev correspondant à une tolérance de 100% sur les écarts en fréquence des transition par rapport à $\sigma$.
On calculera également la déviation standard $\sigma_i$ sur le $i^{eme}$ paramètre qui permet de savoir si les paramètres issus de l'analyse sont déterminés. Un paramètre est déterminé statistiquement si la valeur du paramètre est supérieur à sa déviation standard d'au moins un ordre de grandeur.

### SPFIT/SPCAT

Les programmes SPFIT et SPCAT ont été développés par H. Pickett [101]. Ils permettent de traiter l'Hamiltonien du rotateur semi-rigide jusqu'à l'ordre dix. Un certain nombre d'interactions peuvent être traitées, dont la structure hyperfine et la rotation interne. De nombreuses ressources en ligne permettent d'écrire les fichiers d'entrée des programmes [102]. SPCAT permet de générer la liste de transitions moléculaires (fichier ".cat") à partir des paramètres de l'Hamiltonien (fichier ".var"), des projections du moment dipolaire (permanent ou de transition) et de la température (fichier ".int"). Il permet aussi de générer un fichier contenant les niveaux d'énergie théoriques de la molécule (fichier ".egy"). L'utilisation du programme SPCAT est schématisée dans la figure 1.14. SPFIT permet d'ajuster les pa-

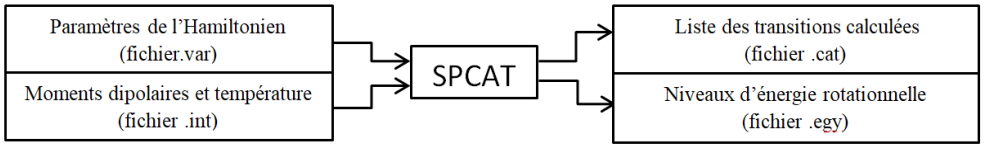



FIGURE 1.14 – Fonctionnement de SPCAT.

ramètres moléculaires (fichier ".par" contenant les mêmes paramètres que le fichier ".var")

à partir des raies attribuées expérimentalement (fichier ".lin") par la méthode des moindres carrés (fichier ".fit"). Les paramètres ajustés à la fin du processus d'optimisation sont automatiquement remplacés dans les fichiers ".var" et ".par". L'utilisation du programme SPFIT est schématisée dans la figure 1.15.

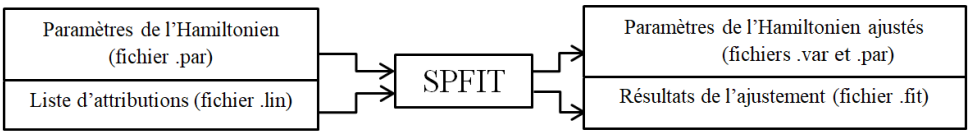



FIGURE 1.15 – Fonctionnement de SPFIT

Différentes approches permettent également de traiter la rotation interne dans le cas d'un potentiel triplement dégénéré $V_3$. Trois méthodes sont présentées mais aucune ne permet de traiter une barrière de rotation interne basse pour de haute valeur de J :

**Méthode 1 :** la première méthode utilise le système d'axes IAM [103]. Le fichier de paramètres de SPFIT est codé à partir de deux programmes, MOIAM (fichier d'entrée ".inp") et IAMCALC (fichier d'entrée ".iam"), qui permettent de générer un fichier ".par" contenant un ensemble complet de paramètres de rotation-torsion liés, dont $V_3$ et $F$. Néanmoins, le paramètre $\rho$ ne peut pas être ajusté car l'opérateur de rotation interne est défini tel que $\hat{\mathbf{J}}_\alpha - \rho\hat{J}_a$ au lieu de $\hat{\mathbf{J}}_\alpha$, il faut donc utiliser un autre programme pour ajuster sa valeur. Cette méthode semble performante pour traiter une barrière relativement basse de 65.3560(22)cm$^{-1}$ [104] mais pour de faibles valeurs de $J$ uniquement ($J''_{max} = 9$). [105]. La documentation directe des programmes se limite à celle des codes source moiam.c et iamcalc.c mais il existe un certain nombre de modèles sur la base de donnée du JPL qui servent d'exemples pratiques et qui donnent une courte description de IAMCALC (Acetaldehyde, Methyl Formate et Methyl Carbamate) [106].

**Méthode 2 :** la deuxième méthode est expliquée dans la référence [107] et consiste à traiter la rotation interne avec un Hamiltonien phénoménologique dans le système d'axes RAM. Les solutions dans le système RAM sont périodiques et permettent des couplages de type Coriolis entre les états E.Les états A et E sont définis séparément et reliés par des perturbations périodiques qui sont bien approximées en tant que série de Fourier. Cette approche est limitée au cas de barrières hautes car les couplages sont mal reproduits si la barrière de rotation interne est trop basse. Cette méthode n'est pas pratique car le paramètre $\rho$ doit également être inclus dans le modèle et ajusté à l'aide d'un autre programme et car la hauteur de la barrière $V_3$ n'est pas directement ajustée.

**Méthode 3 :** la troisième méthode consiste à traiter chaque état A et E de chaque état de torsion dans le système PAM avec un Hamiltonien phénoménologique en utilisant des

approximations de perturbation décrites en section 1.6.2). L'approximation des états E peut-être suffisante avec des termes du type $D_g$ (voir équation 1.44) mais ne fonctionne que dans des cas spécifiques comme l'acide pyruvique[47, 48] et à de faibles valeurs de $J$.

### XIAM

Le programme XIAM a été développé par H. Hartwig et déposé par H. Maeder [108] du groupe de recherche de Kiel en Allemagne pour traiter les effets de rotation interne d'une toupie asymétrique en utilisant le système d'axes IAM (voir équation 1.63). Il utilise des transformations de base et une factorisation matricielle adaptées permettant d'ajuster les constantes très rapidement. Il permet de traiter jusqu'à trois rotateurs internes, le couplage faible avec un moment nucléaire quadrupolaire, les constantes de distorsion centrifuge purement rotationnelles jusqu'à l'ordre six et les constantes de distorsion centrifuge de couplage entre la rotation globale et interne jusqu'à l'ordre quatre. Il est également possible de traiter le couplage entre plusieurs rotateurs internes pour l'analyse des états excités de la rotation interne. Néanmoins, dans le cas d'une barrière de rotation interne basse ou de nombres quantiques $J$ ou $K_a$ élevés, les transitions de type E ne sont pas correctement prédites. Les constantes et leur significations sont présentées en références [109].

### BELGI-$C_s$-hyperfine

Le code BELGI-$C_s$-hyperfine est une version légèrement modifiée du code BELGI-$C_1$-hyperfine permettant de traiter les effets de rotation interne avec la structure hyperfine pour les molécules avec un plan de symétrie [46, 110] permettant de traiter les effets de rotation interne et de couplage nucléaire quadrupolaire. Ce programme utilise le système d'axes RAM et est adapté aux molécules appartenant au groupe de permutation inversion $G_6$ isomophe à $C_{3v}$, ce qui est le cas des nitrotoluènes dont les atomes (hors mis ceux du rotateur interne) sont dans le plan de symétrie $C_s$ avec un rotateur interne de symétrie $C_{3v}$. La version BELGI-$C_1$ est une autre version permettant de traiter les molécules de symétrie $C_1$ contenant un rotateur interne de symétrie $C_{3v}$. Financé par le réseau SPECMO du CNRS pour une durée de 3 semaines au laboratoire LISA de l'Université Paris-Est Créteil, j'ai pu apprendre à utiliser BELGI-$C_s$ en collaboration avec I. Kleiner. Ce programme est particulièrement bien adapté au traitement de la rotation interne dans le cas d'une barrière basse. Le couplage hyperfin se limite pour l'instant au cas du spin nucléaire de l'azote (I=1), ce qui est le cas des nitrotoluènes. Il présente également l'avantage d'ajuster simultanément des transitions A et E de jusqu'à 9 états de torsion, produisant un ensemble unique de constantes de rotation. C'est un programme particulièrement bien adapté à l'analyse de spectres millimétriques enregistrés

à température ambiante car il permet d'ajuster ou calculer jusqu'à 80 000 transitions pour $J_{max} = 79$ en ajustant jusqu'à 80 paramètres pour chaque états de vibration (2 états de vibration possibles). L'ensemble des paramètres moléculaires implémentés dans BELGI-$C_s$-hyperfine sont présentés dans la table 1.8.

TABLE 1.8 – Paramètres moléculaires implémentés dans BELGI-$C_s$-hyperfine pour traiter le couplage de torsion-rotation dans le système RAM d'une toupie asymétrique appartenant au groupe de permutation inversion $G_6$ isomophe à $C_{3v}$ [46]. La liste non exhautive des paramètres est donnée jusqu'à l'ordre 4 : les paramètres en noir sont liés à la rotation de la molécule, ceux en rouge sont liés à l'interaction nucléaire quadrupolaire, ceux en bleu à l'étude de la rotation interne dans l'état fondamental et ceux en magenta sont à considérer dans l'étude de la rotation interne dans les états excités de torsion ($v_t \geq 1$).

| Operateurs | 1 | $1-\cos(3\alpha)$ | $\hat{J}_\alpha^2$ | $\hat{J}_a\hat{J}_\alpha$ | $1-\cos(6\alpha)$ | $\hat{J}_\alpha^4$ | $\hat{J}_a\hat{J}_\alpha^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | $V_3/2$ | $F$ | $\rho$ | $V_6/2$ | $k_4$ | $k_3$ |
| $\hat{J}^2$ | $(B+C)/2$ | $F_v$ | $G_v$ | $L_v$ | $N_v$ | $M_v$ | $k_{3J}$ |
| $\hat{J}_a^2$ | $A-(B+C)/2$ | $k_5$ | $k_2$ | $k_1$ | $K_2$ | $K_1$ | $k_{3K}$ |
| $\hat{J}_b^2-\hat{J}_c^2$ | $(B-C)/2$ | $c_2$ | $c_1$ | $c_4$ | $c_{11}$ | $c_3$ | $c_{12}$ |
| $\hat{J}_a\hat{J}_b+\hat{J}_b\hat{J}_a$ | $D_{ab}$ | $d_{ab}$ | $\Delta_{ab}$ | $\delta_{ab}$ | $d_{ab6}$ | $\Delta\Delta_{ab}$ | $\delta\delta_{ab}$ |
| $\hat{J}^4$ | $\Delta_J$ | $f_v$ | $g_v$ | $l_v$ | $n_v$ | $m_v$ | $o_v$ |
| $\hat{J}^2\hat{J}_a^2$ | $\Delta_{JK}$ | $\phi_v$ | $\lambda_v$ | $\lambda_v$ | $v_v$ | $\mu_v$ | $\theta_v$ |
| $\hat{J}_a^4$ | $\Delta_K$ | $f_k$ | $g_k$ | $l_k$ | $n_k$ | $m_k$ | $o_k$ |
| $-2\hat{J}^2(\hat{J}_b^2-\hat{J}_c^2)$ | $\delta_J$ | $c_6$ | $c_5$ | $c_7$ | | | |
| $-\{\hat{J}_a^2,(\hat{J}_b^2-\hat{J}_c^2)\}$ | $\delta_K$ | $c_9$ | $c_8$ | $c_{10}$ | | | |
| $2\hat{J}_a^2(\frac{f(I,J,F)}{J(J+1)})$ | $\chi_{aa}$ | | | | | | |
| $2\hat{J}_b^2(\frac{f(I,J,F)}{J(J+1)})$ | $\chi_{bb}$ | | | | | | |
| $2\hat{J}_c^2(\frac{f(I,J,F)}{J(J+1)})$ | $\chi_{cc}$ | | | | | | |
| $2(\hat{J}_a\hat{J}_b+\hat{J}_b\hat{J}_a)(\frac{f(I,J,F)}{J(J+1)})$ | $\chi_{ab}$ | | | | | | |
| $2(\hat{J}_a\hat{J}_c+\hat{J}_c\hat{J}_a)(\frac{f(I,J,F)}{J(J+1)})$ | $\chi_{ac}$ | | | | | | |
| $2(\hat{J}_b\hat{J}_c+\hat{J}_c\hat{J}_b)(\frac{f(I,J,F)}{J(J+1)})$ | $\chi_{bc}$ | | | | | | |

J'ai également programmé un code en fortran90 qui permet de convertir les fichiers d'entrée et de sortie de BELGI au format SPFIT/SPCAT afin de rendre possible l'utilisation des interfaces graphiques ASCP/SVIEW et LWWa avec BELGI. Ce code est mis à disposition des autres spectroscopistes.

### RAM36

Le programme RAM36 (Rho Axis Method for 3 and 6 fold barriers) développé par V. V. Ilyushin [111] de Kharkov (Ukraine) a été écrit sur le modèle de BELGI en collaboration avec Dr. J.T. Hougen du NIST à Gaithersburg (USA) et présente une rapidité d'ajustement bien plus importante. En utilisant le même modèle que BELGI-$C_s$, il permet de traiter les molécules de symétrie $C_s$ possédant un rotateur interne de symétrie $C_{3v}$ (barrière $V_3$) et a été conçu pour traiter les molécules $C_{2v}$ possédant un rotateur interne de symétrie $C_{3v}$ comme le toluène [111, 112] et le nitromethane [113] (barrière $V_6$). Il permet d'inclure des termes de rotation-torsion jusqu'à l'ordre 12 dans l'ajustement et d'ajuster des transitions jusqu'à $J_{max} = 100$. Comme pour BELGI-$C_s$, les transitions des états A et E appartenant à plusieurs états de torsion sont ajustées simultanément produisant un ensemble unique de constantes de rotation. L'ensemble des paramètres moléculaires et leur codage dans RAM36 sont présentés dans la table 1.8 de la référence [114].

### Comparaison des programmes traitant de la rotation interne

Enfin, la comparaison entre les propriétés des différents programme de rotation interne utilisé pour la thèse et leur applicabilité sont présentées en table 1.9. Le choix du programme diffère pour chaque isomère du nitrotoluène. Concernant le 3-Nitrotoluène, l'étude d'une molécule $C_s$ avec un rotateur interne $C_{3v}$ à trois positions équivalentes avec une barrière de rotation interne basse a été possible à l'aide de BELGI. Pour l'étude du 2-Nitrotoluène, l'utilisation de XIAM est adaptée au traitement d'une molécule $C_1$ ($NO_2$ est hors plan) avec un rotateur interne $C_{3v}$ à trois positions équivalentes et au traitement d'une barrière de rotation interne de hauteur moyenne. Enfin, le traitement du 4-Nitrotoluène est possible à l'aide de RAM36 car cette molécule est de symétrie $C_{2v}$ avec un rotateur interne $C_{3v}$ à six positions équivalentes et car le modèle théorique permet de traiter une barrière de rotation interne basse.

TABLE 1.9 – Comparaison des programmes traitant de la rotation interne en terme d'applicabilité.

| | XIAM | BELGI | RAM36 |
|---|---|---|---|
| Références | [108] | [46, 115, 110] | [111, 113] |
| Type de rotation interne | Rotateur interne à N positions équivalentes pour une toupie asymétrique. | Rotateur interne à trois positions équivalente de symétrie $C_{3v}$ pour une toupie asymétrique $C_s$ ou $C_1$ | Rotateur interne à six positions équivalente de symétrie $C_{3v}$ pour une toupie asymétrique $C_{2v}$ ou Rotateur interne à trois positions équivalente de symétrie $C_{3v}$ pour une toupie asymétrique $C_s$ |
| Système d'axes | IAM | RAM | RAM |
| $J_{max}$ | 70 | 79 | 100 |
| hauteur de la barrière de rotation interne | moyenne à haute ($\geq$ 500 cm$^{-1}$) | faible à haute | faible à haute |
| Ordre de la distorsion centrifuge | 6 | 8 | 8 |
| Ordre du couplage avec la rotation interne | 4 | 8 | 8 |
| Couplage nucléaire quadrupolaire | un noyau de spin $I$ | un noyau de spin $I = 1$ uniquement, pour la version BELGI $-$ $C_s$ $-$ hyperfine | un noyau de spin $I$ |
| Application dans la thèse | 2-Nitrotoluène (molécule $C_1$ où $NO_2$ est hors plan avec un rotateur interne $C_{3v}$ à trois positions équivalentes, barrière moyenne) | 3-Nitrotoluène (molécule $C_s$ avec un rotateur interne $C_{3v}$ à trois positions équivalentes, barrière basse) | 4-Nitrotoluène (molécule $C_{2v}$ avec un rotateur interne $C_{3v}$ à six positions équivalentes, barrière basse) |

### 1.8.4 Ajustement semi-automatique du modèle théorique avec les algorithmes évolutionnaires

La méthode d'attribution raie par raie est généralement efficace mais souvent très longue et prend parfois plusieurs mois. Je me suis donc intéressé à une approche quasi-automatique d'analyse basée sur les algorithmes évolutionnaires (AEs) dans le cadre d'une collaboration avec W. Leo Meerts de l'Université de Nimègue et financé par la bourse d'excellence EOLE du réseau franco-néerlandais (session printemps 2015). Depuis le début des années 2000, W. L. Meerts de l'Université Radboud à Nimègue aux Pays-Bas et M. Schmitt de l'Université de Düsseldorf en Allemagne ont développé le programme ga utilisant les AEs dans le but d'automatiser et remplacer l'analyse raie par raie [5, 6, 7, 8]. Bien que leur programme soit très abouti, ils ne sont cependant pas les seuls à proposer ce type d'approche, D. Plusquellic du NIST à Boulder aux Etats-Unis a également créé le programme jb95 en 2002 qui n'est pas autant élaboré, et C. Western de l'Université de Bristol au Royaume-Uni a tout récemment conçu AUTOFIT [116], un programme d'analyse automatique utilisant PGOPHER.

Les AEs présentent de nombreux avantages. Premièrement, il n'est plus nécessaire d'avoir une estimation des paramètres spectroscopiques la plus précise possible pour démarrer l'analyse, mais seulement un intervalle dans lequel trouver ces valeurs. Deuxièmement, le processus d'ajustement est quasi-automatique, contrairement à la méthode traditionnelle employée par les spectroscopistes dans laquelle il est nécessaire de réfléchir au choix des attributions et des paramètres à ajuster. Troisièmement, l'attribution des raies est une simple conséquence de l'ajustement du spectre synthétique sur le spectre expérimental. Une fois les paramètres spectroscopiques déterminés, le modèle de l'Hamiltonien permet une attribution rapide des raies. Enfin, les AEs sont intrinsèquement parallèles et permettent donc d'exploiter facilement et efficacement les processeurs multi-coeurs d'aujourd'hui.
A la différence de l'approche raie par raie, le programme ga permet de comparer directement les spectres expérimental et théorique issu d'un Hamiltonien modèle et de quelques paramètres ajustables. Une fonction de coût est définie pour quantifier la qualité de cette comparaison et l'emploi d'algorithmes évolutionaires permet d'ajuster les valeurs des paramètres spectroscopiques afin de faire correspondre le spectre théorique au spectre expérimental [5]. Il faut souligner que les AEs ne sont pas une méthode de type boîte noire. En effet les paramètres internes à l'AE doivent être eux-mêmes optimisés, on parle de méta-optimisation. Il s'avère toutefois que ces paramètres ont été optimisés dans des tests préliminaires du programme et restent efficaces pour une large palette de spectres [6, 7, 8].

**Principe général des AEs**

Parmi les techniques d'optimisation globale, nous avons choisi les AEs basés sur des concepts copiés de la théorie de l'évolution : une population évolue de génération en génération pour devenir plus adaptée aux contraintes environnementales. Les chromosomes, caractérisés par leurs gènes, suivent des processus de sélection et croisement au fil des générations selon le principe du survivant le plus adapté, et on observe parfois des mutations. Bien que réducteurs du point de vue du biologiste, ils fournissent des mécanismes de recherche adaptatifs, robustes et puissants. Ces algorithmes sont particulièrement performants pour l'optimisation sur un grand nombre de transitions.

Chaque constante moléculaire est représentée par un gène et un ensemble de constantes moléculaires (les constantes rotationnelles, les centres de bandes et les constantes de distorsion centrifuge) constitue un chromosome. À partir de chaque chromosome peut être calculé un spectre théorique $\mathbf{g}$ et l'ensemble des chromosomes représente la population totale $N$. Le calcul de l'intensité des transitions dépend de la température, des angles azimutal $\theta$ et polaire $\phi$ permettant de définir l'orientation du moment dipolaire (voir équations 1.86, 1.87 et 1.88) et des pleines largeurs de raies Doppler et Lorentzienne. Ces paramètres sont définis et maintenus fixes dans notre étude mais peuvent éventuellement être libérés parmi les gènes.

$$\mu_a = \mu sin\phi cos\theta \tag{1.86}$$

$$\mu_b = \mu sin\phi sin\theta \tag{1.87}$$

$$\mu_c = \mu cos\phi \tag{1.88}$$

Dans un premier temps, les constantes moléculaires de chaque chromosome sont générées de façon aléatoire dans un intervalle de valeur choisi afin de constituer la population initiale généralement fixée entre 200 et 500 chromosomes. Ensuite, les constantes sont ajustées dans une phase d'optimisation en utilisant des concepts dérivés de la génétique comme la sélection, le croisement ou la mutation. Pour une génération donnée, une fonction de fitness $F_{(\mathbf{f},\mathbf{g})}$ est calculée pour chaque chromosome afin d'identifier les chromosomes donnant les meilleurs résultats. La fonction de fitness $F_{(\mathbf{f},\mathbf{g})}$ s'écrit comme le produit scalaire normalisé entre le spectre calculé $\mathbf{g} = (g_1, g_2, ..., g_N)^T$ et le spectre expérimental $\mathbf{f} = (f_1, f_2, ..., f_N)^T$ ayant le même nombre de points $N$ :

$$F_{(\mathbf{f},\mathbf{g})} = \frac{(\mathbf{f},\mathbf{g})}{\sqrt{(\mathbf{f},\mathbf{f})(\mathbf{g},\mathbf{g})}}, \tag{1.89}$$

avec le produit scalaire :

$$(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = \sum_{i,j}^{N} f_i W_{i,j} g_j. \tag{1.90}$$

$W_{i,j} = w(|j-i|)$ sont les éléments de matrice de la fonction de poids $W$ et $f_i$ et $g_i$ sont les intensités des spectres expérimental et calculé à la fréquence $\nu_i$. La fonction de poids $W$ permet de donner plus de flexibilité dans la comparaison entre le spectre calculé et expérimental en permettant de ne pas comparer seulement les deux spectres point à point, mais aussi avec les points proches en fréquence avec un poids décroissant avec la distance. Cette fonction peut être de type Gaussienne, Lorentzienne, bloc ou triangle. La fonction triangle est utilisée par défaut :

$$w(|j-i|) = \begin{cases} 1 - \dfrac{2|j-i|}{\Delta w} & \text{pour} \quad |j-i| \leq \dfrac{1}{2}\Delta w \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \tag{1.91}$$

où $\Delta w$ est la largeur de base de la fonction triangle. La fonction de coût $C_{(\mathbf{f},\mathbf{g})}$ est reliée à la fonction de fitness $F_{(\mathbf{f},\mathbf{g})}$ par l'équation :

$$C_{(\mathbf{f},\mathbf{g})} = 100(1 - F_{(\mathbf{f},\mathbf{g})}), \tag{1.92}$$

Si les deux fonctions $\mathbf{f}$ et $\mathbf{g}$ sont identiques, alors la fonction de fitness $F_{(\mathbf{f},\mathbf{g})} = 1$ et la fonction de coût $C_{(\mathbf{f},\mathbf{g})}$ est nulle. Maximiser l'accord entre le spectre calculé et le spectre expérimental revient donc à maximiser la fonction de fitness $F_{(\mathbf{f},\mathbf{g})}$ et donc à minimiser la fonction de coût $C_{(\mathbf{f},\mathbf{g})}$ dont le minimum global correspond au meilleur ensemble de paramètres.

Le processus d'optimisation est réalisé grâce à l'un des trois algorithmes proposés : l'algorithme génétique, le derandomized-ES DR2 [117] et le CMA-ES (Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy) [118]. L'algorithme derandomized-ES DR2 peut être utilisé dans un premier temps pour extraire une première estimation des paramètres moléculaires pour une optimisation globale. CMA-ES, qui est le plus récent (2009), est efficace aussi bien en optimisation globale qu'en optimisation locale plus précise [119, 120]. Les algorithmes génétiques de base sont inefficaces car ils échantillonnent l'espace des paramètres de façon aléatoire alors que la méthode CMA-ES utilise les informations fournies par l'évaluation de la fonction de coût pour que les chromosomes se déplacent plus rapidement dans les directions où la fonction de coût diminue.

Dans le processus d'optimisation, les fonctions de coût les plus basses permettent de conserver les meilleurs chromosomes pour la génération suivante (élitisme) ou de les sélectionner pour former de nouveaux chromosomes en croisant leurs gènes (sélection et croisement). Les

chromosomes ont également une probabilité de subir une mutation pour explorer l'hypersurface de coût, éviter les minima locaux et améliorer la convergence. La performance de l'algorithme peut donc être modifiée en ajustant le taux de mutation, le taux d'élitisme, la probabilité de croisement, la taille de la population et le nombre de générations. Le processus se répète à chaque génération jusqu'à atteindre la limite généralement fixée à 300 générations. La figure 1.16 résume les étapes de l'AE dans le programme ga.

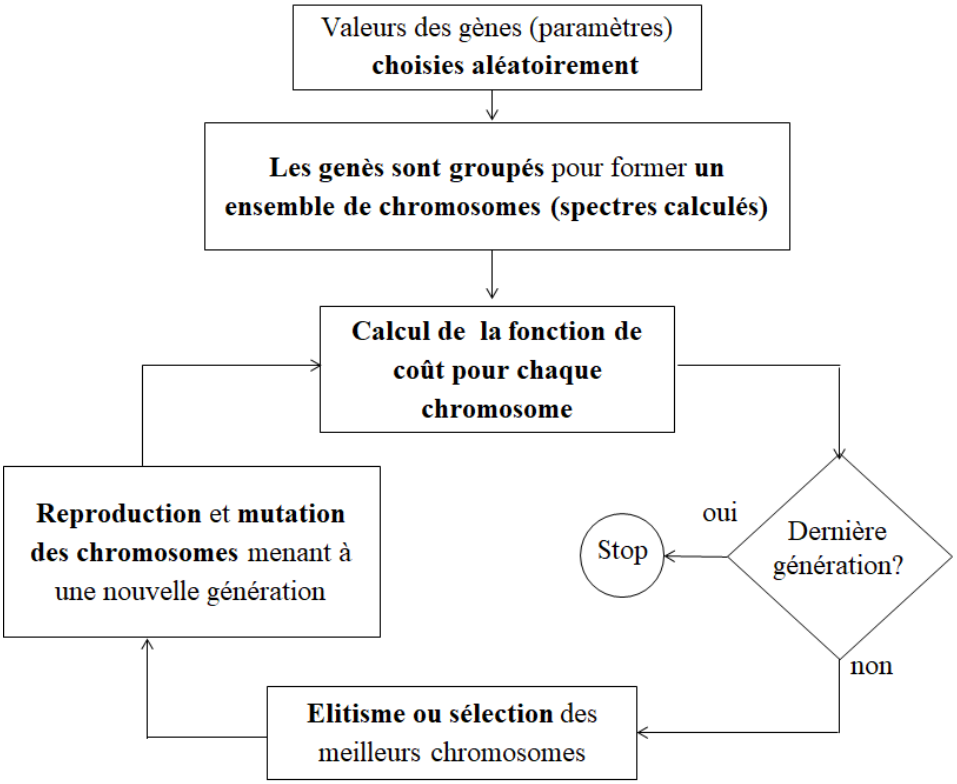



FIGURE 1.16 – Étapes de l'AE dans le programme ga

Il existe également une extension ga-mr du programme ga qui permet de diviser l'intervalle d'un des paramètres moléculaire en plusieurs sous-intervalles et d'exécuter ga pour chacun d'entre eux. Cela permet d'une part de faciliter la convergence en réduisant la largeur d'un intervalle et d'autre part, de pouvoir comparer plusieurs optimisations pour identifier la meilleure solution. En effet, la division en sous-intervalles permet de réduire la taille de l'hypersurface de la fonction de coût en comparaison avec un seul grand intervalle. Les calculs ont été réalisés au départ sur le serveur de calcul de l'Université de Nimègue aux Pays-Bas et j'ai ensuite participé à la mise en place du programme sur le serveur CALCULCO de l'Université du Littoral Côte d'Opale.

**Paramètres internes de l'AE**

L'optimisation des paramètres internes à l'AE est discutée dans le manuel du programme ga et dans la référence [121]. Les méthodes et leurs paramètres sont fixés par défaut dans le programme ga mais peuvent être modifiés si nécessaire. La vitesse et la convergence du programme dépendent principalement du type de sélection et de croisement (à un point, à deux points, uniforme), de la taille de la population de départ, du taux d'élitisme et de la probabilité de mutation. Le temps de calcul est aussi très dépendant de la taille du spectre étudié (nombre de points).

— **Population initiale :** la population totale ne devrait pas excéder 300 pour éviter des calculs trop longs qui ne seraient pas compensés par une amélioration significative de la convergence.

— **Sélection et croisement :** la sélection des meilleures solutions est faite selon un tournoi. Des sous-ensembles aléatoires de chromosomes sont sélectionnés parmi la population, puis des paires de chromosomes sont sélectionnées pour le croisement dans chaque sous-ensemble selon leur fonction de coût. Les doublons dans une génération sont autorisés. Par défaut, la probabilité de croisement est de 85% en utilisant la méthode de croisement à deux points qui a été évaluée comme étant la plus efficace. Cette méthode consiste à utiliser une partie des paramètres des deux chromosomes sélectionnés pour générer de nouveaux chromosome, chaque partie est délimitée par deux points dont la position est aléatoire (voir figure 1.17).

— **Mutation :** elle consiste à modifier aléatoirement la valeur d'un paramètre pour permettre une exploration de la surface de coût et éviter à l'algorithme de converger prématurément vers un minimum local, une valeur de 1% est conseillée (voir figure 1.17).

— **Élitisme :** les meilleurs chromosomes sont conservés pour la génération suivante, le pourcentage d'élitisme par défaut est de 50%. Un pourcentage de 30% donne de meilleurs résultats mais présente un coût plus important en temps de calcul.

Ces valeurs conseillées sont le résultat de la méta-optimisation détaillée en référence [6]. L'algorithme génétique a été utilisé sur un spectre synthétique généré à T=2K à partir des constantes suivantes : $A'' = 3000$ MHz, $B'' = 1000$ MHz, $C'' = 800$ MHz, $A' = 3100$ MHz, $B' = 1050$ MHz, $C' = 850$ MHz, $\nu_0 = 80000$ MHz, $\theta = 54.74\,\mathrm{deg}$ et $\phi = 45\,\mathrm{deg}$. L'ensemble de ces neuf paramètres ont été libérés.

La figure 1.18 présente l'évolution de la fonction de coût pour neuf combinaisons différentes de taux d'élitisme, taux de mutation et populations. Cinq ajustements ont été réalisés dans chaque configuration. La première ligne de la figure 1.18 correspond à une variation de la

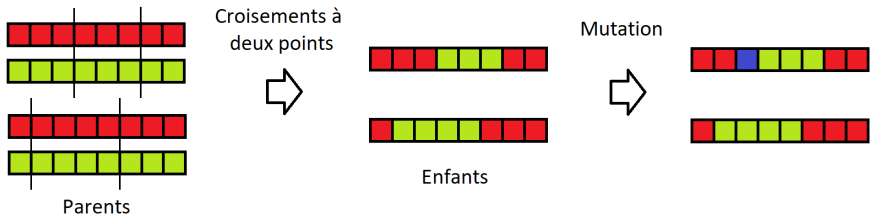



FIGURE 1.17 – Croisement à deux points entre deux chromosomes composés de huit gènes menant à deux nouveaux chromosomes. La mutation intervient aléatoirement (bleu).

taille de la population pour un élitisme de 50% et une probabilité de mutation de 0.05. La meilleure fonction de coût finale est de 0.21 pour $N = 600$, contre 0.35 pour $N = 300$ et 0.30 pour $N = 450$. Néanmoins, cette meilleur performance est compensée par un coût en temps de calcul plus important. La deuxième ligne de la figure 1.18 correspond à une variation du taux d'élitisme de 30 à 70% pour une population $N = 300$ et un taux de mutation de 0.05. La fonction de coût finale moyenne est légèrement meilleure pour un élitisme de 30% mais plus le taux est faible, plus le temps de calcul est élevé. La troisième ligne de la figure 1.18 correspond à une variation de la probabilité de mutation pour une population de $N = 300$ et un élitisme de 50%. La fonction de coût moyenne obtenue est de 0.15 pour une probabilité de mutation de 1%, 0.35 pour 5% et 1.00 pour 10%. Bien qu'avec 1% on obtient de meilleurs résultats, il faut pas sous-estimer le risque de converger vers un minimum local en raison d'une mauvaise exploration de la surface de coût.

### Modèle théorique

Le modèle de l'Hamiltonien implémenté dans le programme ga permet le traitement d'une toupie asymétrique avec un Hamiltonien de Watson en réduction A ou S. La réduction S a été récemment implémentée dans le programme ga dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Reims, Champagne Ardennes, où j'ai analysé une bande de rovibration de $SO_2F_2$ à l'aide de cette approche. Il permet également de traiter le couplage avec un ou deux rotateurs internes triplement dégénérés, mais ce traitement en PAM est perturbatif et limité aux termes $D_g$ (g=a,b,c) décris dans l'équation 1.44. Bien que le traitement de la rotation interne soit trop limité pour être appliqué à l'étude des nitrotoluènes, l'Hamiltonien de rotateur semi-rigide a été efficace pour traiter la rovibration des isotopologues de $SOCl_2$ (voir chapitre 3).

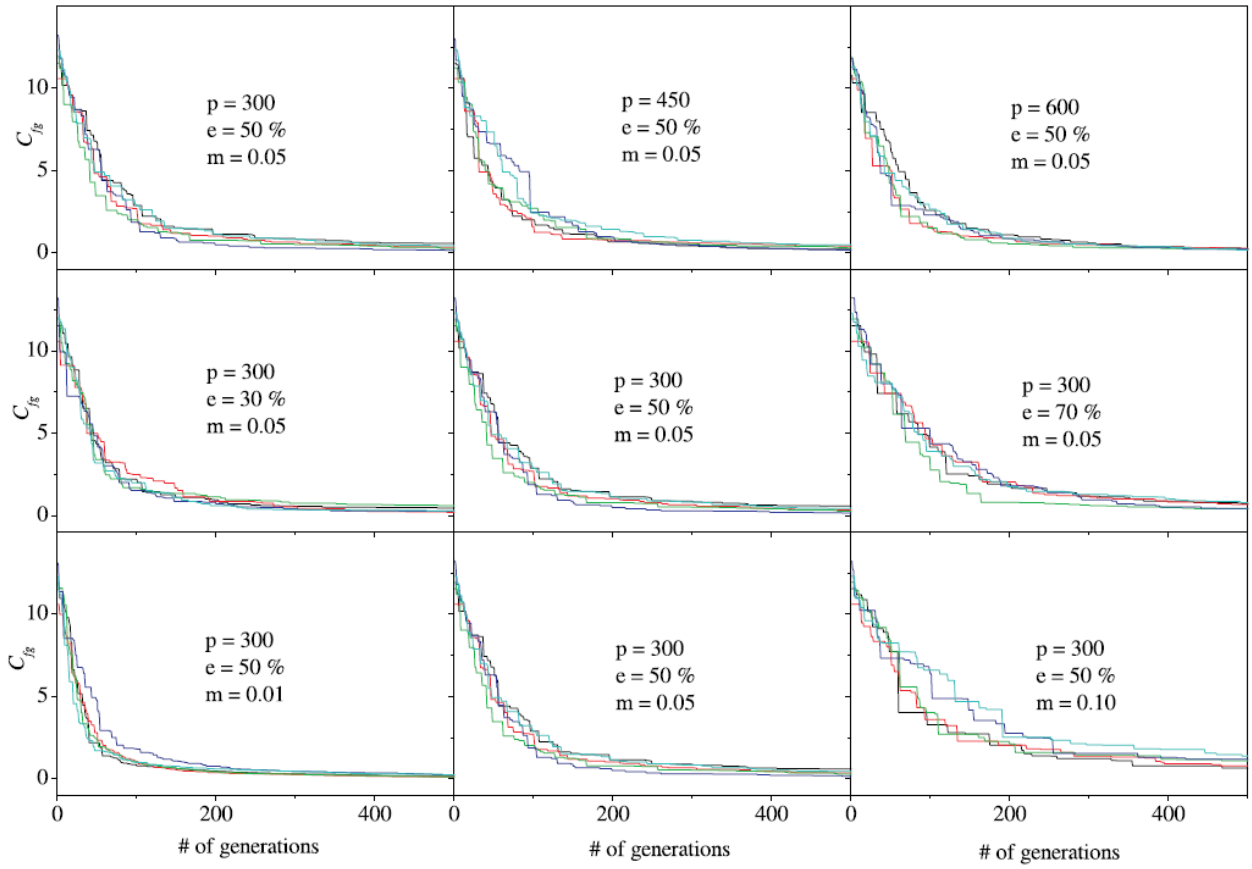



FIGURE 1.18 – Convergence de l'algorithme évolutionnaire pour un spectre synthétique en fonction de la taille de la population (p), de la probabilité de mutation (m) et du taux d'élitisme (e). L'ordonnée représente la fonction de coût du meilleur individu de la population (crédit : W. L. Meerts [6]).

# Chapitre 2

# Outils expérimentaux et méthodologie

## Sommaire


**2.1 Introduction générale . . . . . 72**

**2.2 Spectroscopie à impulsions micro-ondes (SIMO) par transformée de Fourier . . . . . 73**

2.2.1 Processus d'émission moléculaire du SIMO . . . . . 73

2.2.2 Amplification du signal . . . . . 75

**2.3 Spectroscopie millimétrique/submillimétrique . . . . . 77**

2.3.1 Spectromètre d'absorption millimétrique/submillimétrique à chaine de multiplication de fréquence du LPCA . . . . . 77

2.3.2 Comparaison AM/FM . . . . . 85

2.3.3 Comparaison des configurations en simple et double passage . . . . 87

2.3.4 Précision expérimentale et rapport signal-sur-bruit (S/B) . . . . . 88

2.3.5 Traitement des effets FP par filtre à transformée de Fourier . . . . 89

**2.4 Spectromètre d'émission millimétrique à dérive de fréquence du LPCA . . . . . 91**

**2.5 Spectroscopie dans l'infrarouge moyen et lointain (IRM/IRL) . 92**

2.5.1 Dispositif expérimental . . . . . 93

2.5.2 Gain en rapport S/B pour une source synchrotron . . . . . 95

2.5.3 Calibration des spectres . . . . . 95

2.5.4 Jet-AILES . . . . . 96

## 2.1 Introduction générale

La région THz se situe entre les régions micro-ondes et proche infrarouge (IR). (voir figure 2.1). Les transitions moléculaires purement rotationnelles sont étudiées des fréquences

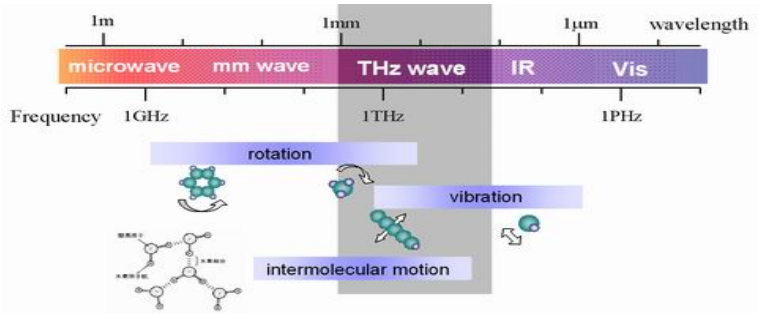



FIGURE 2.1 – Spectre électromagnétique de la gamme micro-onde au visible. Différents types de transitions moléculaires sont attendues selon les fréquences sondées.

micro-ondes (quelques GHz) à la région millimétrique/submillimétrique à l'aide de sources électroniques, alors que les transitions rovibrationnelles sont étudiées dans l'infrarouge lointain et moyen (IRL et IRM) à l'aide de sources optiques. Des sources de rayonnement par conversions opto-électroniques sont également disponibles au LPCA pour étudier les transitions rotationnelles à $J$ élevé de molécules légères ainsi que la rovibration de modes très basses fréquences [122, 123] dans la gamme THz.
Différentes unités sont utilisées, la fréquence $\nu$ (GHz) est utilisée en spectroscopie rotationnelle, le nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm$^{-1}$) est utilisé en spectroscopie rovibrationnelles et la longueur d'onde $\lambda$ (nm) est utilisée en spectroscopie rovibronique. La conversion est donnée par :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \qquad k = \frac{1}{\lambda} \tag{2.1}$$

et le passage des GHz aux cm$^{-1}$ est donc donné par :

$$k(\mathrm{cm}^{-1}) = \nu(\mathrm{GHz})/29.9792458(\mathrm{cm/ns}). \tag{2.2}$$

Les spectres millimétrique/submillimétriques ont été mesurés à température ambiante grâce à la chaine de multiplication de fréquence du LPCA [124] et avec le spectromètre d'émission millimétrique à dérive de fréquence CP-FTmm (Chirped Pulse-Fourier Transform millimeter) du LPCA récemment développé [125]. Ces spectres présentent généralement des

transitions de rotation pure dans les états de torsion/vibration excités peuplés à température ambiante, il en résulte des spectres très denses et congestionnés. Bien que les calculs de chimie quantique soient de plus en plus performants, ils ne permettent pas toujours d'estimer les constantes rotationnelles avec suffisamment de précision pour démarrer l'analyse de ces spectres très denses, notamment pour les états excités qui requièrent des calculs anharmoniques. Il est alors nécessaire de réaliser des mesures à basse température rotationnelle et vibrationnelle pour mesurer les transitions à faible valeurs de $J$ et peupler au minimum les états vibrationnels excités. Pour cela, la technique FTMW associée aux jets moléculaires du spectromètre à impulsions microondes (SIMO) [126, 127] du laboratoire PhLAM de l'Université Lille Nord-de-France a été utilisée en collaboration avec M. Goubet, permettant ainsi de mesurer les spectres micro-onde et d'améliorer les paramètres du modèle théorique dans une phase préliminaire à l'analyse du spectre millimétrique à plus hautes valeurs de $J$. Enfin, les spectres de rotation-vibration ont été mesurés dans l'infrarouge lointain avec le spectromètre à transformée de Fourier haute résolution ($R_{max}$ = 0.00102 $cm^{-1}$) de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL en collaboration avec M. A. Martin-Drumel et O. Pirali.

## 2.2 Spectroscopie à impulsions micro-ondes (SIMO) par transformée de Fourier

Le spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) du PhLAM (voir figure 2.2) permet d'enregistrer avec une excellente sensibilité et très haute résolution le spectre de rotation pure d'espèces en phase gazeuse refroidies par détente adiabatique (jet supersonique) dans la gamme 4-18 GHz [128, 129, 130].

### 2.2.1 Processus d'émission moléculaire du SIMO

Ce spectromètre est particulièrement efficace pour sonder les émissions moléculaires de rotation pure à de basses valeurs de $J$ dans l'état fondamental de molécules dont le moment dipolaire permanent est supérieur à 0.1 Debye. Dans le cas d'échantillons liquides (ou solides), un injecteur chauffé permet de vaporiser l'échantillon et de le mélanger à un gaz porteur (hélium, argon ou néon). Plus le gaz porteur est léger, plus le jet supersonique est rapide et le refroidissement rotationnel par détente adiabatique efficace. Pour les molécules étudiées dans cette thèse, le meilleur compromis pour le choix du gaz porteur est le néon (v=800m/s) car le refroidissement est plus efficace que pour l'argon et car la cavité est trop courte (1200mm) pour utiliser efficacement l'hélium (v=1700m/s). La température de l'injecteur est généralement fixée entre 373 K et 393 K afin d'optimiser le rapport signal-sur-bruit

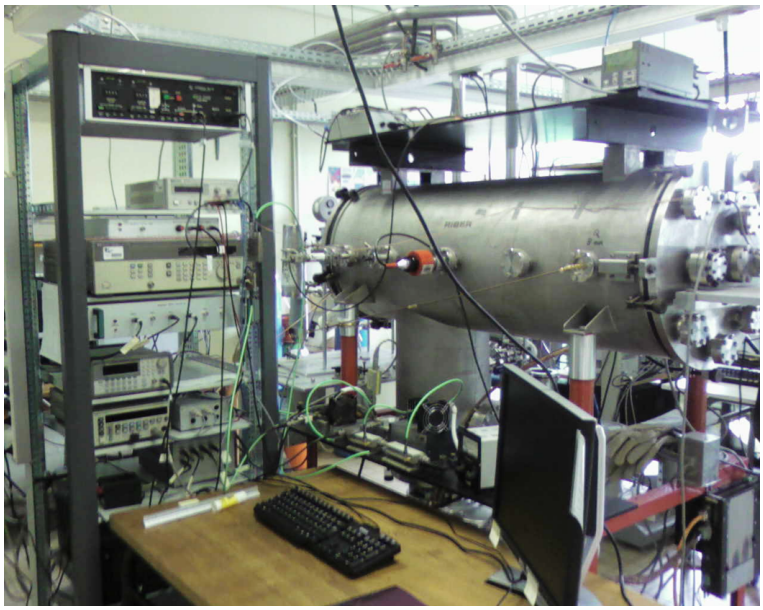


FIGURE 2.2 – Le spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) du PhLAM.

(S/B) en fonction de l'amplitude de la transition mesurée.
Ainsi, le gaz composé de $n_0$ molécules est injecté en jet par détente adiabatique dans une cavité Fabry-Pérot résonante et quasi-confocale où leur dipôle permanent $\mu$ est initialement orienté de façon aléatoire. Une brève et intense impulsion micro-onde ($2\mu$s) d'amplitude $E_0$ et de pulsation $\omega_0$ polarise $n$ molécules du gaz moléculaire lorsque celle-ci est résonante avec une transition rotationnelle (voir figure 2.3). La population $n$, la polarisation macroscopique $P(t)$ et la fréquence $\Omega$ associées à l'excitation sont données par les équations suivantes [131, 132] :

$$n = n_0 \cos(\Omega t) \tag{2.3}$$

$$P(t) = -i\mu n_0 \sin(\Omega t) \tag{2.4}$$

$$\Omega = \frac{\mu E_0}{\hbar} \tag{2.5}$$

Comme le montre l'équation 2.4, la polarisation macroscopique du gaz est maximale si $\sin(\Omega t) = 1$, ce qui correspond à la condition $\pi/2$ [133].
Une fois le champ électromagnétique coupé, les dipôles tournent en phase autour de l'axe défini par le champ électrique $E_0$ de l'impulsion excitatrice à la fréquence de nutation $\Omega$ (fréquence de Rabi). La polarisation macroscopique $P(t)$ du gaz diminue exponentiellement, oscillant à la fréquence de résonance $\omega_0$ du gaz : c'est la précession optique (voir équation 2.6).

$$P(t) = n_0 \mu e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega_0 t) \tag{2.6}$$

où $T_2$ correspond au temps de relaxation de la polarisation. La détection du champ électrique de pulsation $\omega_0$ associé au signal d'émission moléculaire est proportionnelle à $P(t)$.
Les molécules émettent ainsi un signal cohérent transitoire dans le domaine temporel correspondant au signal de précession libre (Free Induction Decay, FID) à la fréquence de résonance $\omega_0$. La transformée de Fourier du signal FID temporel détecté permet d'obtenir le spectre d'émission dans le domaine fréquentiel. Le signal FID de chaque transition est enregistré et moyenné $n$ fois pour optimiser le rapport signal-sur-bruit.

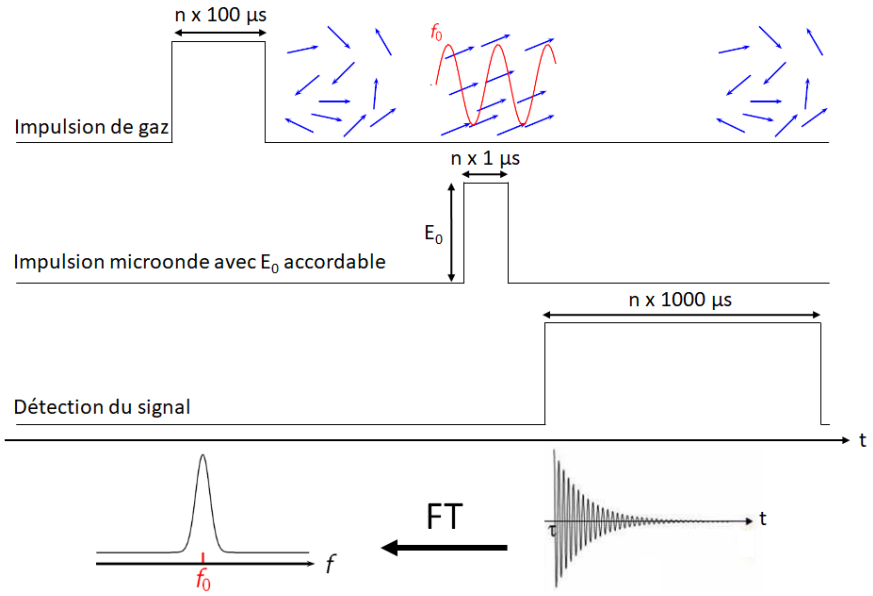



FIGURE 2.3 – Processus d'émission moléculaire du spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) du PhLAM (crédit : M.-A. Martin-Drumel)

Enfin, l'acquisition des données se fait par une interface LABVIEW et le relevé de la fréquence centrale de chaque doublet Doppler se fait également à l'aide d'un programme LABVIEW du PhLAM.

### 2.2.2 Amplification du signal

La cavité Fabry-Pérot (FP) du SIMO est quasiment confocale et permet d'amplifier les signaux moléculaires (voir figure 2.4). L'impulsion micro-onde excitatrice est émise via une antenne filaire en forme de « L » et le signal d'émission moléculaire est détecté par cette même antenne. Le signal FID est enregistré avec une détection hétérodyne (fréquence intermédiaire de 30 MHz) et digitalisé avec un taux de répétition de 120 MHz avec une carte d'acquisition de résolution 14 bits.

Dans un premier temps, des mesures à basse résolution (quelques centaines de kHz) sont habituellement réalisées sur plusieurs GHz afin d'identifier les transitions les plus intenses et obtenir un premier ajustement du modèle théorique. Ces mesures sont relativement longues et nécessitent plusieurs jours d'acquisitions. Dans un second temps, les raies moléculaires identifiées sont ré-enregistrées à haute résolution en ajustant le mode de la cavité sur chaque fréquence de transition en moyennant autant de fois que le nécessite le rapport S/B. Les signaux FID sont ainsi accumulés entre 50 et 1000 fois selon l'intensité de la raie afin d'obtenir le meilleur rapport S/B d'une raie à sa résolution maximale (2 kHz). L'enregistrement d'une raie nécessite quelques minutes à une demi-heure d'acquisition. Enfin, après transformation de Fourier des signaux temporels moyennés, le spectre en fréquence présente des doublets Doppler en raison de l'alignement coaxial entre le jet unidirectionnel et la cavité Fabry–Pérot, chaque fréquence de transition est donc la moyenne des deux composantes Doppler observées. La résolution spectrale dépend de la fenêtre temporelle et donc du nombre de points enregistrés. Un exemple de spectre enregistré pour le 3-Nitrotoluènes est donné en

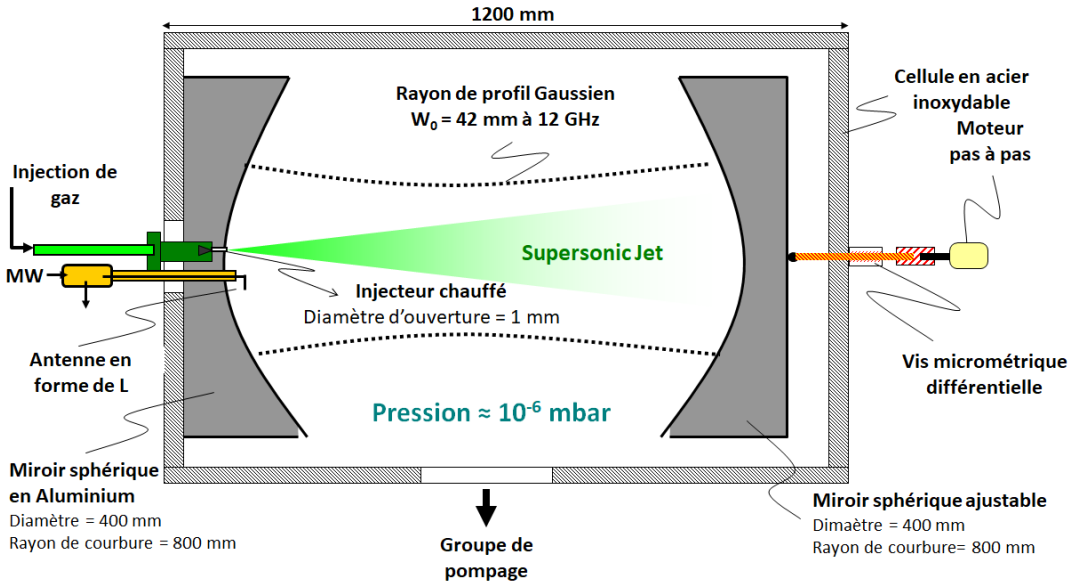



FIGURE 2.4 – Cavité Fabry-Pérot (FP) du spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) du PhLAM (crédit : laboratoire PhLAM)

figure 2.5 où le doublet Doppler de trois transitions hyperfines est observé.

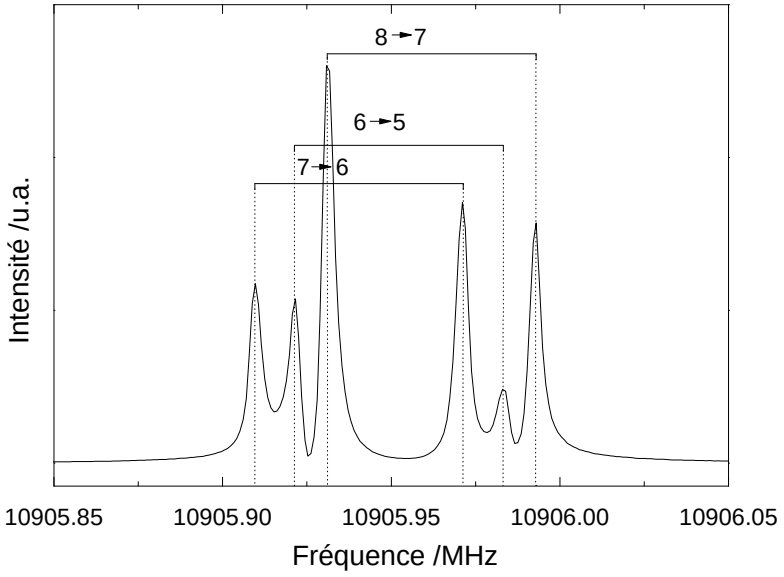



FIGURE 2.5 – Transitions hyperfines ($F' \leftarrow F''$) de la transition rotationnelle $7_{07} \rightarrow 6_{06}$ (espèce A) mesurée à l'aide du spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) du PhLAM pour le 3-Nitrotoluène, 50 scans sont co-additionnés dans cet exemple.

## 2.3 Spectroscopie millimétrique/submillimétrique

La chaine de multiplication de fréquence du LPCA est un instrument très bien adapté pour la mesure haute-résolution de spectres rotationnels d'espèces présentant une large densité de raies d'absorption à température ambiante. Elle permet des mesures de spectres d'absorption dans la région millimétrique/submillimétrique (70-900GHz) [124]. J'ai également eu l'opportunité d'utiliser le spectromètre d'émission à dérive de fréquence et à transformée de Fourier du LPCA qui permet une mesure large bande du spectre à température ambiante dans la région millimétrique (190-210 GHz) [125].

### 2.3.1 Spectromètre d'absorption millimétrique/submillimétrique à chaine de multiplication de fréquence du LPCA

Le spectromètre d'absorption du LPCA est composé d'une source électronique, d'une cellule d'absorption couplée à un système de pompage et de plusieurs systèmes de détection (bolomètre, diodes schottky).

**Source :** La source de rayonnement est basée sur une technique de génération d'harmoniques pour couvrir entièrement la gamme comprise entre 70 GHz et 900 GHz à partir d'une source micro-onde oscillant dans la gamme 7.8-12.2 GHz GHz. Une telle couverture spectrale nécessite plusieurs étages. Une antenne cornet adaptée à chaque bande spectrale permet le rayonnement efficace de l'onde proche d'un mode Gaussien. Le rayonnement produit est polarisé rectilignement. Selon les possibilités du synthétiseur, le rayonnement peut être modulé en amplitude, en fréquence (et même en phase). La précision en fréquence est apportée en référençant le synthétiseur sur un signal GPS. Le principe de cette technique repose sur l'utilisation de dispositifs non linéaires afin de générer des harmoniques d'une source millimétrique ou centimétrique relativement intense. Ainsi, les caractéristiques courant-tension de diodes Schottky permettent la production de ces harmoniques. Comme l'illustre la figure 2.6, les multiplicateurs permettent de multiplier la fréquence d'entrée micro-onde par 9, 18, 27, 36, 54 et 81 et de sonder six bandes de fréquences différentes : 70-110 GHz, 140-220 GHz, 210-330 GHz, 330-440 GHz, 440-660 GHz et 630-900 GHz.

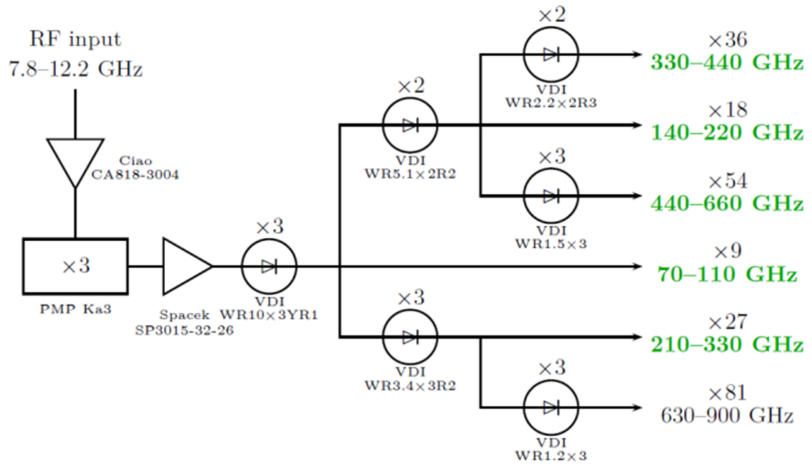



FIGURE 2.6 – Chaine de multiplication de fréquence du LPCA.

**Cellule :** Une cellule d'absorption en acier inoxydable de de 125 cm de long et 50 mm de diamètre est équipée de fenêtres en Téflon. J'ai modifié la configuration initiale de simple à double passage à partir de la référence [134] afin de doubler la longueur d'interation $L$ et donc l'intensité du signal moléculaire. Pour le simple passage, deux miroirs paraboliques ou lentilles en Téflon permettent de collimater le rayonnement submillimétrique dans la cellule d'une part et de la refocaliser sur le détecteur d'autre part. Pour la configuration en double

passage, un miroir « rooftop » orienté à 45° permet de renvoyer le rayonnement dans la cellule et de tourner la polarisation de $\pi/2$ pour un deuxième passage. Une grille de polarisation à l'entrée de la cellule est orientée de façon à transmettre le signal pour le premier passage et le réfléchir vers le détecteur après le second passage (voir figure 2.7). Les deux configurations

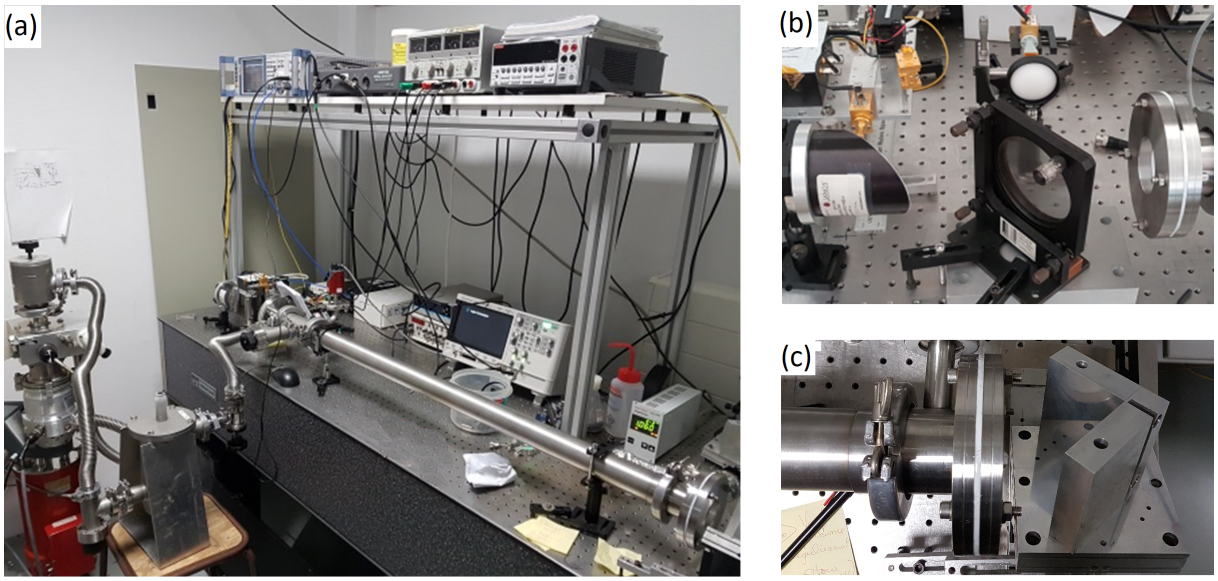



FIGURE 2.7 – (a) spectromètre à chaine de multiplication de fréquence du LPCA en double passage, (b) grille de polarisation et (c) miroir "rooftop" orienté à 45°.

sont présentées en détails dans la figure 2.8.
La cellule est connectée à un système de pompage constitué d'une pompe primaire à palette et d'une pompe turbo moléculaire. Le produit est contenu sous forme liquide ou solide dans un ballon connecté à la cellule et sondé sous forme gazeuse grâce à sa pression de vapeur saturante. Un piège cryogénique placé en sortie de la cellule permet de récupérer le produit injecté en phase gazeuse sur une paroi refroidie à l'Azote liquide afin qu'il ne se condense pas dans le système de pompage et le détériore. Le système de pompage permet d'atteindre un vide limite secondaire inférieur à 1 $\mu$bar ou de maintenir un flux continu de gaz à faible pression (quelques $\mu$bar).

**Détection :** Nous disposons de plusieurs solutions de détection. En particulier, une détection bolométrique (InSb) offre une très grande sensibilité mais nécessite un refroidissement à l'hélium liquide (4 K). On note qu'il est parfois plus commode d'exploiter une détection a température ambiante tel qu'un ensemble de diodes Schottky.
En effet, la diode Schottky est utilisée pour mesurer la bande 1 (70-110 GHz) car le rapport

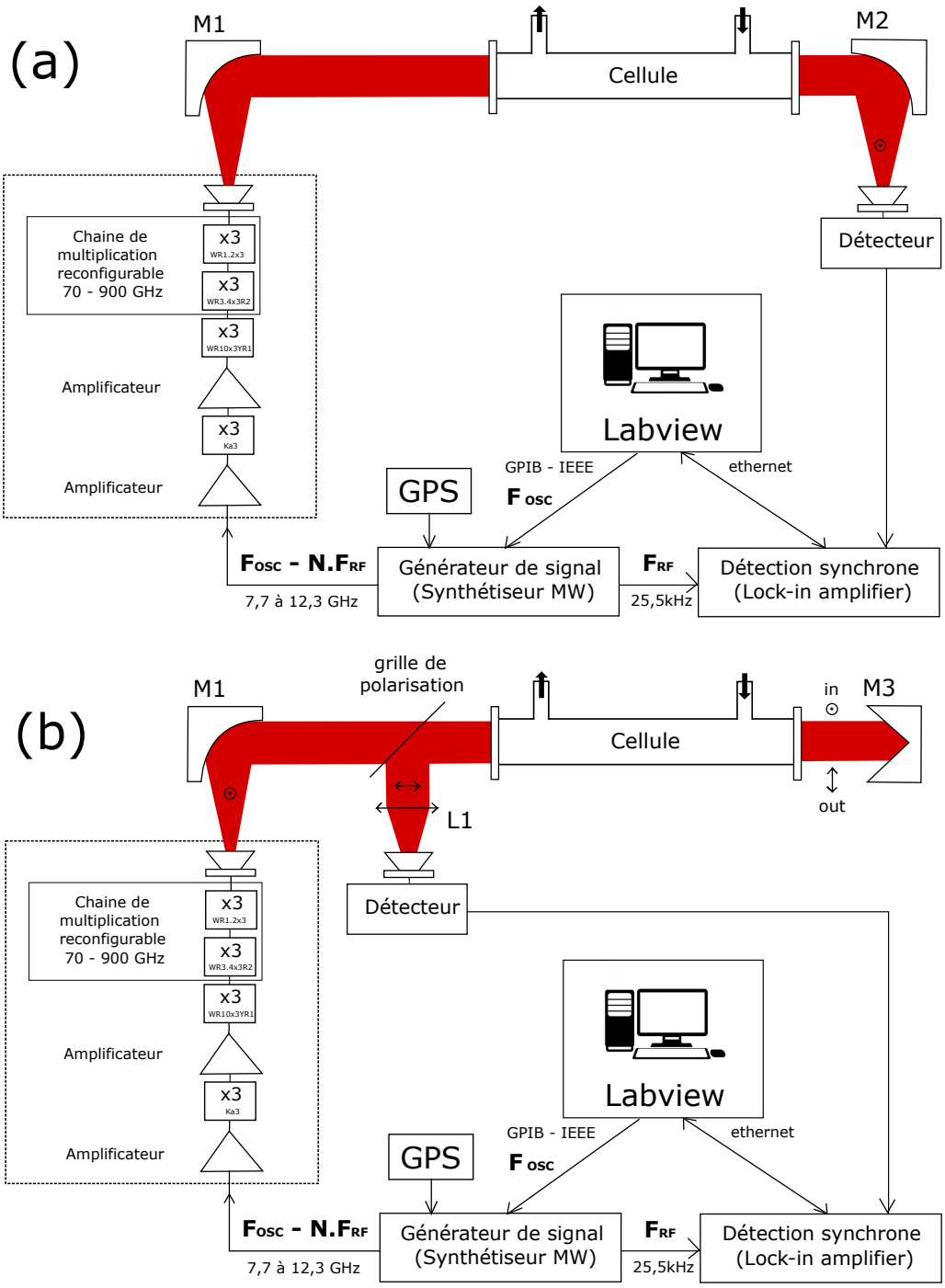



FIGURE 2.8 – Configurations en (a) simple et (b) double passage du spectromètre submillimétrique du LPCA.

signal-sur-bruit (S/B) obtenu est équivalent en utilisant la diode ($NEP = 13.2$ pW.Hz$^{-1/2}$) ou le bolomètre ($NEP = 2.8$ pW.Hz$^{-1/2}$) (voir figure 2.9). Le laboratoire ne dispose pas de diode Schottky pour mesurer les bandes 2 et 3, le bolomètre est donc utilisé. Enfin, la détection bolométrique (InSb) est plus performante que les diodes pour les étages supérieurs, néanmoins, il n'a pas été nécessaire de mesurer les spectres au delà de la bande 3 pour étudier les molécules de ma thèse.

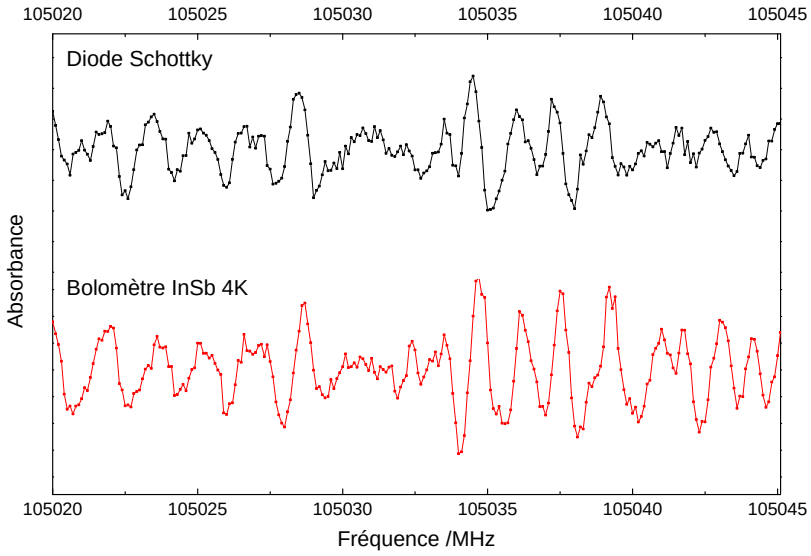



FIGURE 2.9 – Comparaison du spectre du 3-NT enregistré en modulation 2F avec le bolomètre InSb (4K) et la diode Schottky à 105 GHz. Les spectres présentés ont été enregistrés avec une constante de temps de 200 ms et traités par filtre à Transformée de Fourier pour éliminer la ligne de base (le traitement sera expliqué en section 2.3.5).

Le temps de réponse du détecteur est caractérisé par la constante de temps $\tau$. La réponse du détecteur résulte de la convolution de la détection synchrone et du bolomètre (ou de la diode Schottky) et son évolution correspond à une équation différentielle du premier ordre. Le régime stationnaire est donc atteint à 98% pour un temps d'attente $t_{dwell}$ de 4 fois la constante de temps $\tau$ du détecteur. La valeur de la constante de temps est un compromis entre le S/B pouvant permettre d'exploiter les données et le temps d'enregistrement. Une comparaison pour différentes constantes de temps est donnée en figure 2.10 pour le spectre du 3-NT où les intensités des raies sont particulièrement faibles. Enfin, l'acquisition des données se fait par une interface LABVIEW.

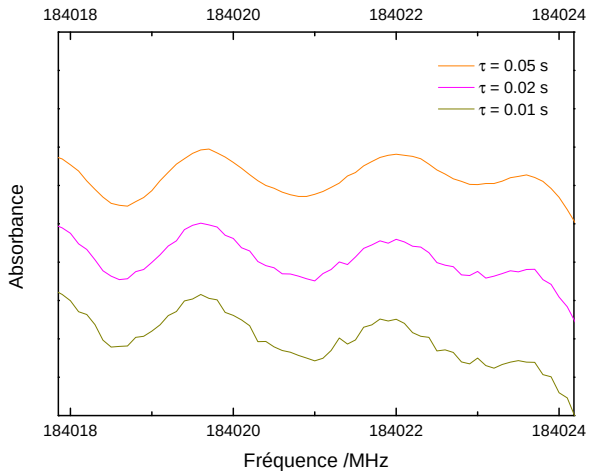



FIGURE 2.10 – Mesure du spectre du 3-NT avec le bolomètre InSb pour différentes constantes de temps $\tau = 0.05$, $\tau = 0.02$ et $\tau = 0.01s$ et un temps d'attente $4\tau$.

### Spectroscopie à modulation de fréquence

La spectroscopie à modulation de fréquence associée à la détection de la seconde harmonique est souvent privilégiée, se révélant plus sensible que la modulation d'amplitude mais ne conserve pas la forme de raie originale, ce qui peut être problématique pour certaines applications. Cette technique permet en particulier de s'affranchir au moins en partie des effets de ligne de base parfois très important à ces fréquences et qui limitent la sensibilité d'une technique par modulation d'amplitude [124]. La vitesse de modulation doit être en accord avec les possibilités de la chaine de détection. La profondeur de modulation est généralement ajustée à la pleine largeur à mi-hauteur des transitions moléculaires visées. Une détection synchrone permet d'amplifier, de filtrer et de démoduler le signal à diverses harmoniques.

**Détection de la 2$^{\text{ème}}$ harmonique** Dans la limite des petites profondeurs de modulation $\delta\nu$ par rapport à la fréquence $\nu_s$ de la source, l'expression du signal d'absorption $A_n$ décrit une dérivée n$^{\text{ème}}$ du signal d'absorption. Les références [124], [135] et [136] permettent d'aboutir à ce résultat. Le profil de raie mesuré en modulation de fréquence 2F peut ainsi être approximé par la dérivée seconde du profil naturel de la raie [137]. La fréquence $\nu(t)$ est modulée au cours du temps par un signal sinusoïdal $\delta\nu\cos(\omega_m t)$ :

$$\nu(t) = \nu_s + \delta\nu\cos(\omega_m t), \tag{2.7}$$

où $\delta\nu$ est la profondeur de modulation, $\nu_s$ la fréquence de la source et $\omega_m$ la fréquence de modulation. L'intensité périodique du rayonnement sub-THz transmis peut être écrite en termes d'une série de Fourier :

$$I(\nu_s + \delta\nu\cos(\omega_m t)) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu_s)\cos(n\omega_m t), \tag{2.8}$$

Les coefficients $A_n$ à l'ordre $n \geq 1$ s'écrivent à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$A_n(\nu_s) = \frac{2}{\pi}\int_0^T I_0 e^{-\alpha(\nu_s+\delta\nu\cos(\omega_m t))L}\cos(n\omega_m t)dt \tag{2.9}$$

qu'on peut également écrire :

$$A_n(\nu_s) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} I_0 e^{-\alpha(\nu_s+\delta\nu cos\theta)L}\cos(n\theta)d\theta. \tag{2.10}$$

Dans le cas de faibles profondeurs de modulation ($\delta\nu \ll \nu_s$), $\alpha(\nu)$ peut se décomposer sous la forme d'une série entière au voisinage de $\nu_s$ :

$$A_n(\nu_s) = -\frac{2I_0L}{\pi}\int_0^{\pi}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\delta\nu^k}{k!}(cos\theta)^k\frac{d^k\alpha}{d\nu^k}\cos(n\theta)d\theta. \tag{2.11}$$

Puis, les fonctions cosinus sont paires et la série entière est convergente, on peut donc réécrire 2.11 :

$$A_n(\nu_s) = -\frac{2I_0L}{\pi}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{2}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{\delta\nu^k}{k!}(cos\theta)^k\frac{d^k\alpha}{d\nu^k}\cos(n\theta)d\theta. \tag{2.12}$$

Il convient ensuite de linéariser $(cos\theta)^k$ à partir de la formule d'Euler :

$$(cos\theta)^k = \left(\frac{e^{i\theta}+e^{-i\theta}}{2}\right)^k \tag{2.13}$$

$$(cos\theta)^k = \frac{1}{2^k}\sum_{p=0}^{k}\binom{k}{p}e^{ip\theta} + e^{-i(k-p)\theta} \tag{2.14}$$

$$(cos\theta)^k = \frac{1}{2^k}\sum_{p=0}^{k}\binom{k}{p}e^{i(2p-k)\theta} \tag{2.15}$$

avec les coefficients binomiaux $\binom{k}{p} = \frac{k!}{p!(k-p)!}$. On exprime également $\cos(n\theta)$ avec la formule d'Euler.

$$(cosn\theta) = \frac{e^{in\theta}+e^{-in\theta}}{2} \tag{2.16}$$

Ainsi, l'équation 2.12 devient :

$$A_n(\nu_s) = -\frac{I_0 L}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\delta\nu^k}{k!} \frac{1}{2^{k+1}} \sum_{p=0}^{k} \binom{k}{p} e^{i(2p-k)\theta} \frac{d^k\alpha}{d\nu^k} (e^{in\theta} + e^{-in\theta}) d\theta, \tag{2.17}$$

soit :

$$A_n(\nu_s) = -\frac{I_0 L}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{k} \binom{k}{p} \frac{\delta\nu^k}{k!} \frac{1}{2^{k+1}} \frac{d^k\alpha}{d\nu^k} \int_{-\pi}^{\pi} (e^{i(2p-k+n)\theta} + e^{i(2p-k-n)\theta}) d\theta. \tag{2.18}$$

Cette équation peut s'écrire en décomposant l'intégrale en deux parties :

$$A_n(\nu_s) = A_n^{(a)}(\nu_s) + A_n^{(b)}(\nu_s) \tag{2.19}$$

$$A_n^{(a)}(\nu_s) = -\frac{I_0 L}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{k} \binom{k}{p} \frac{\delta\nu^k}{k!} \frac{1}{2^{k+1}} \frac{d^k\alpha}{d\nu^k} \int_{-\pi}^{\pi} (e^{i(2p-k+n)\theta}) d\theta. \tag{2.20}$$

$$A_n^{(b)}(\nu_s) = -\frac{I_0 L}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{k} \binom{k}{p} \frac{\delta\nu^k}{k!} \frac{1}{2^{k+1}} \frac{d^k\alpha}{d\nu^k} \int_{-\pi}^{\pi} (e^{i(2p-k-n)\theta}) d\theta. \tag{2.21}$$

L'équation 2.20 est réduite de la façon suivante :

$$\int_{-\pi}^{\pi} (e^{i(2p-k+n)\theta}) d\theta = 2\pi \quad \text{si} \quad 2p - k + n = 0 \tag{2.22}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} (e^{i(2p-k+n)\theta}) d\theta = 0 \quad \text{sinon.} \tag{2.23}$$

La condition $2p - k + n = 0$ et $p$ entier implique que $k - n$ soit pair, et $p \geq 0$ implique que $k \geq n$ :

$$2p - k + n = 0 \Rightarrow p = \frac{k-n}{2} \Rightarrow (k-n) \text{ pair} \tag{2.24}$$

$$\frac{k}{2} \geq \frac{n}{2} \Rightarrow k \geq n. \tag{2.25}$$

La série s'écrit donc :

$$A_n^{(a)}(\nu_s) = -\frac{I_0 L}{\pi} \sum_{k=n}^{\infty} \frac{k!}{\left(\frac{k-n}{2}\right)! \left(k - \frac{k-n}{2}\right)!} \frac{\delta\nu^k}{k!} \frac{d^k\alpha}{d\nu^k} \frac{1}{2^{k+1}} 2\pi. \tag{2.26}$$

En ne conservant que le premier terme de la série entière, cette équation s'écrit :

$$A_n^{(a)}(\nu_s) = -I_0 L \frac{\delta\nu^n}{n!} \frac{d^n\alpha}{d\nu^n} \frac{1}{2^n}. \tag{2.27}$$

L'équation 2.21 est réduite de la même manière que pour l'équation 2.20 :

$$\int_{-\pi}^{\pi}(e^{i(2p-k-n)\theta})d\theta = 2\pi \quad \text{si} \quad 2p-k-n=0 \tag{2.28}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi}(e^{i(2p-k-n)\theta})d\theta = 0 \quad \text{sinon.} \tag{2.29}$$

La condition $2p-k-n=0$ et $p$ entier implique que $k+n$ soit pair, et $p \leq k$ implique que $k \geq n$ :

$$2p-k-n=0 \Rightarrow p = \frac{k+n}{2} \Rightarrow (k+n) \text{ pair} \tag{2.30}$$

$$2p \leq 2k \Rightarrow k+n \leq 2k \Rightarrow k \geq n. \tag{2.31}$$

La série s'écrit donc :

$$A_n^{(b)}(\nu_s) = -\frac{I_0 L}{\pi}\sum_{k=n}^{\infty}\frac{k!}{\left(\frac{k+n}{2}\right)!\left(k-\frac{k+n}{2}\right)!}\frac{\delta\nu^k}{k!}\frac{d^k\alpha}{d\nu^k}\frac{1}{2^{k+1}}2\pi. \tag{2.32}$$

En ne conservant que le premier terme de la série entière, cette équation s'écrit :

$$A_n^{(b)}(\nu_s) = -I_0 L\frac{\delta\nu^n}{n!}\frac{d^n\alpha}{d\nu^n}\frac{1}{2^n}. \tag{2.33}$$

Enfin, il apparaît que $A_n^{(a)}(\nu_s) = A_n^{(b)}(\nu_s)$ en comparant les expressions 2.27 et 2.33. L'expression finale obtenue à partir de 2.19 fait ainsi apparaître explicitement la dérivée n$^{\text{ème}}$ du signal [138] :

$$A_n(\nu_s) = -I_0 L\frac{\delta\nu^n}{n!}\frac{d^n\alpha}{d\nu^n}2^{1-n}. \tag{2.34}$$

Le profil de raie mesuré en signal d'absorption (Gaussienne), la première harmonique ($n=1$) et la deuxième harmonique ($n=2$) sont présentés en figure 2.11.

### 2.3.2 Comparaison AM/FM

La spectroscopie à modulation de fréquence permet donc d'enregistrer les raies moléculaires avec un meilleur rapport S/B qu'avec la modulation en amplitude (AM). La comparaison de raies de l'acétonitrile ($CH_3CN$) enregistrées en AM et FM est donnée en figure 2.12. La mesure en FM permet de détecter des raies peu ou pas visible en AM, en particulier quand la raie en AM se confond avec les variations de ligne de base (figure 2.12(c)).

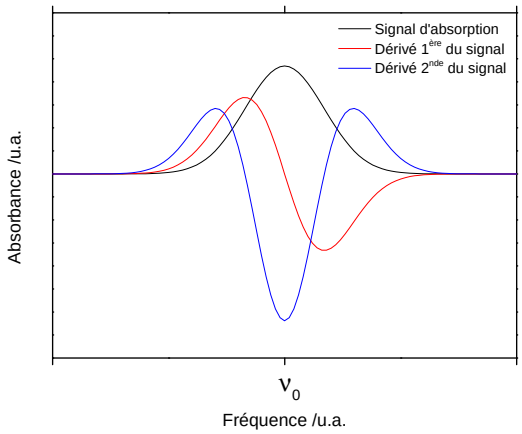



FIGURE 2.11 – Comparaison du signal d'absorption et de ses dérivées première et seconde centrés autour de $\nu_0$.

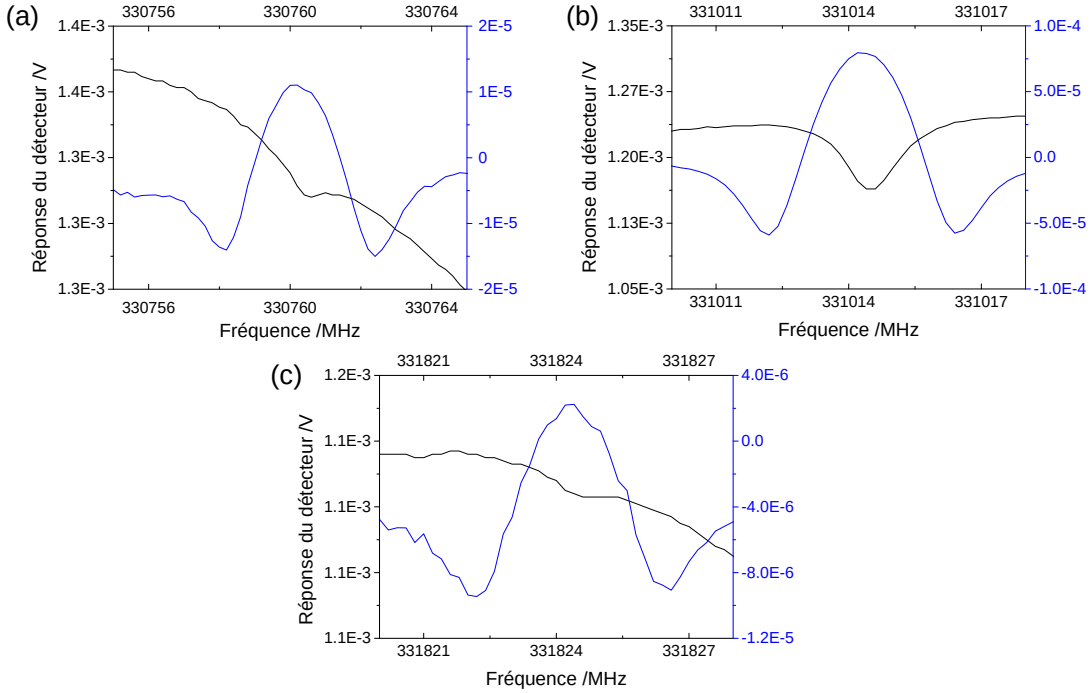



FIGURE 2.12 – Différentes raies d'absorption $J'_{K'} \leftarrow J''_{K''}$ de l'acétonitrile dans l'état fondamental ((a) : $18_7 \leftarrow 17_7$ ; (b) : $18_3 \leftarrow 17_3$) et l'état excité $v_8$=1 de pliage CCN ((c) : $18_5 \leftarrow 17_5$) enregistrées en modulation d'amplitude (en noir) et en modulation de fréquence 2F (en bleu). Les effets de ligne résiduels n'ont pas été traités, ce qui explique les variations enregistrées en AM.

### 2.3.3 Comparaison des configurations en simple et double passage

Au cours de ma thèse, j'ai pu modifier la configuration de la cellule en double passage afin d'améliorer le rapport S/B des spectres. Dans le cas de faible absorption ($\alpha(v) \leq 6\%$), la loi de Beer-Lambert (équation 1.65) peut s'écrire en développement limité autour de zéro à l'ordre 1 [26] :

$$I(v) = I_0 \exp[-\alpha(v)L] \simeq I_0(1 - \alpha(v)L). \tag{2.35}$$

Si la longueur $L$ de la cellule est deux fois plus grande, alors le signal d'absorption $I_0 - I(v)$ est deux fois plus important dans le cas de faibles absorptions. Un exemple d'enregistrement en simple et double passage est donné en figure 2.13 pour la transition $3_{13} \leftarrow 2_{20}$ de l'eau à 183310.0870(10) MHz avec une intensité calculée de $S = -3.65$ nm$^2$MHz [71]. Pour des conditions expérimentales de moyennage, de modulation de fréquence et de pression identiques, le signal moléculaire obtenu expérimentalement est 3.2 fois plus intense en double passage. Le résultat obtenu dans cet exemple est plus proche du rapport des intensités égal à 3.5 pour $\alpha = 100\%$ que du résultat attendu dans l'hypothèse des faibles absorptions.

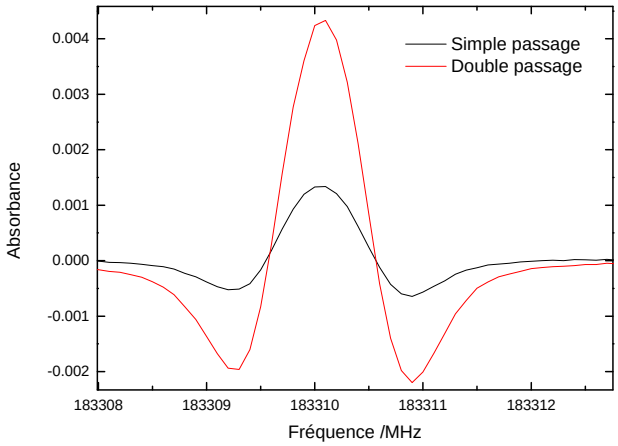



FIGURE 2.13 – Comparaison d'une raie de l'eau enregistrée en simple passage (S/B=85) et en double passage (S/B=297).

L'installation de la cellule en double passage permet également de mesurer des raies à la résolution sub-Doppler grâce à l'effet Lamb Dip. Certaines conditions sont nécessaires à l'observation de l'effet Lamb-Dip : la cellule en double passage, une pression de l'ordre de quelques $\mu$bar (régime Doppler), la transition mesurée doit être suffisament intense et la puissance de la source suffisante (saturation partielle de la transitions). [139, 140, 141, 142] La largeur du Lamb Dip est de seulement quelques dizaines de kHz, elle permet de résoudre

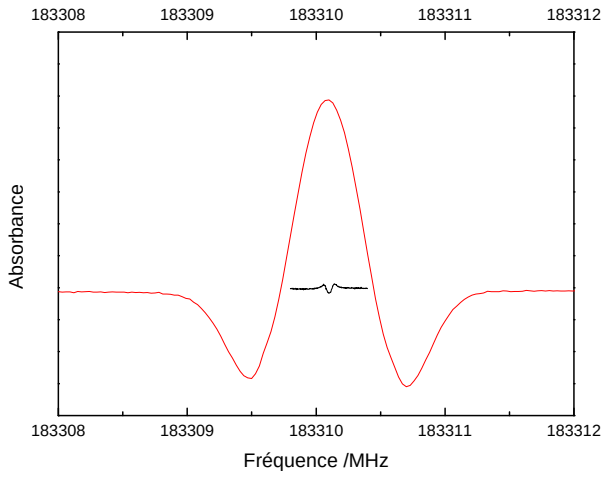



FIGURE 2.14 – Effet Lamb-Dip d'une raie de l'eau enregistrée en double passage à 3 $\mu$bar. La profondeur de modulation $\delta\nu$ est ajustée afin d'observer la raie d'absorption sous un élargissement Doppler ayant une pleine largeur à mi-hauteur de 600 kHz ($\delta\nu = 2kHz$) ou la raie du Lamb-Dip de pleine largeur à mi-hauteur de 47 kHz ($\delta\nu = 30kHz$).

des raies très proches en fréquences (voir figure 2.14). Cependant, cette méthode n'a pas pu être appliquée aux molécules étudiées en raison de raies trop faibles en intensité pour cette technique mais mis en oeuvre autour de 183 GHz avec une transition rotationnelle de l'eau.

### 2.3.4 Précision expérimentale et rapport signal-sur-bruit (S/B)

Pour obtenir une expression simple du rapport S/N, il convient de supposer que (i) le signal et le bruit ne sont pas corrélés, (ii) la force du signal est constante pendant les mesures avec des conditions expérimentales identiques, et (iii) que le bruit est un bruit blanc, c'est-à-dire que sa valeur moyenne est nulle et que les effets systématiques sont négligés. Le rapport signal-sur-bruit (S/B) est donné par [143] :

$$S/B = \sqrt{n}\frac{S}{\sigma} \tag{2.36}$$

où $S$ est l'amplitude du signal, $B$ l'amplitude du bruit, $n$ le nombre de mesures accumulées et $\sigma$ la déviation standard de l'analyse du profil de raie. Ce rapport peut être directement estimé en mesurant l'amplitude du signal et du bruit. La dépendance en $\sqrt{n}$ est illustrée dans la figure 2.15 avec un enregistrement unique et la moyenné de 39 spectres, le bruit du spectre moyenné est ainsi divisé par $\sqrt{39} = 6,24$.

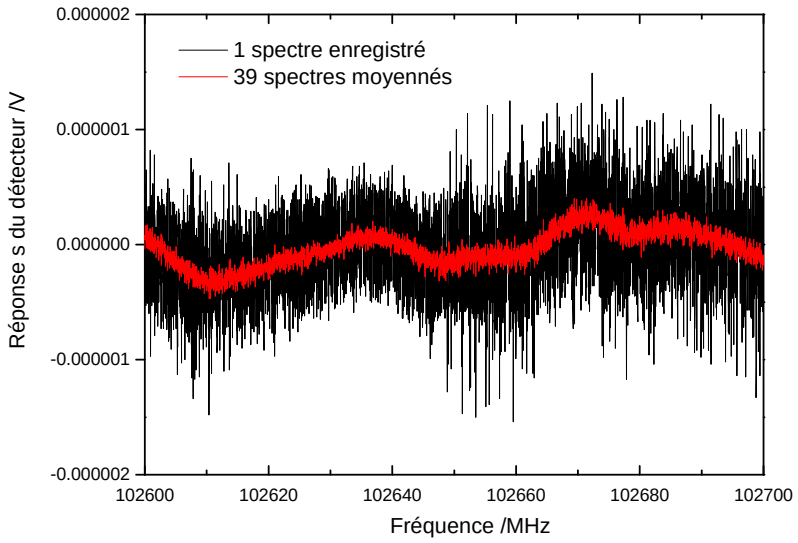



FIGURE 2.15 – Comparaison entre un enregistrement de 100 MHz (27 minutes d'acquisition) et la moyenne de 39 spectres moyennés enregistrés (18 heures d'acquisition) avec un pas de 25 kHz et une constante de temps de 100 ms.

La précision expérimentale peut être estimée à partir du rapport S/B [144], tel que :

$$\delta(\nu) = \frac{(C\Delta\nu)^{1/2}}{S/B}\left[(1-s)\left(\frac{2}{\pi ln2}\right)^{1/4} + s\left(\frac{32}{\pi}\right)^{1/2}\right] \tag{2.37}$$

où $\Delta\nu$ est le pas en fréquence, $C$ la FWHM et $s$ un paramètre du profil pseudo-Voigt. Le paramètre $s = 1$ correspond à un profil purement Lorentzien alors que $s = 0$ correspond à un profil purement Gaussien). Cette formule a été utilisée pour pondérer les transitions dans le fichier .lin des ajustements avec SPFIT (voir section 1.8.3).

### 2.3.5 Traitement des effets FP par filtre à transformée de Fourier

Des ondes stationnaires se produisent en raison de réflexions multiples au sein du spectromètre, notamment entre la source et le détecteur et entre les deux fenêtres de la cellule, et génèrent de fortes modulations de la ligne de base. Ces effets Fabry-Pérot (FP) de finesse $F$ sont générés par des réflexions multiples entre différentes surfaces séparées d'une distance $L$ :

$$ISL = \frac{c}{2L} \qquad F = \frac{ISL}{\Delta\nu} = 2\pi N \tag{2.38}$$

où $\Delta\nu$ est la pleine largeur à mi-hauteur des interférences, $ISL$ l'interval spectral libre de l'effet FP et $N$ le nombre d'aller-retours de la cavité. Même avec une normalisation par un signal de référence (avec une cellule sous pompage) associée à une approche par modulation de fréquence, il reste difficile de s'affranchir totalement de la ligne de base. Nous proposons à la suite une approche entièrement numérique pour isoler de meilleure façon les transitions recherchées en utilisant un filtre à transformée de Fourier. La méthode consiste à faire la transformée de Fourier discrète (FFT) du spectre expérimental $x(n)$ :

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) e^{-j2\pi \frac{nk}{N}} \tag{2.39}$$

où est $N$ est le nombre de points du spectre et $X(k)$ une approximation de la transformée de Fourier de ce signal. Afin de ne conserver que la ligne de base correspondant à des oscillations de faible pulsation par rapport aux raies moléculaires, on applique un filtre passe bas en multipliant $X(k)$ par $h(k)$ caractérisé par le seuil $k_s$ :

$$h(k) = 1 \quad \text{si} \quad k \leq k_s \tag{2.40}$$

$$h(k) = 0 \quad \text{si} \quad k > k_s \tag{2.41}$$

Un filtre passe bande caractérisé par deux seuils $k_{s1}$ et $k_{s2}$ peut également être utilisé :

$$h(k) = 1 \quad \text{si} \quad k_{s1} \leq k \leq k_{s2} \tag{2.42}$$

$$h(k) = 0 \quad \text{si} \quad k < k_{s1} \quad \text{ou} \quad k > k_{s2}. \tag{2.43}$$

La transformée de Fourier discrète inverse permet de reconstruire la ligne de base en fréquences :

$$x(n) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} X(k) e^{j2\pi \frac{nk}{N}} \tag{2.44}$$

La ligne de base est ensuite soustraite au spectre afin de ne conserver que les raies moléculaires. Une autre option consisterait à appliquer un filtre passe haut (ou coupe bande) afin d'éliminer directement la ligne de base du spectre. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de visualiser la ligne de base avant de la soustraire pour vérifier que le seuil du filtre n'affecte pas les raies moléculaires. Cette méthode s'adapte à tous types de spectres sans altérer le bruit ou les transitions, tant que les raies moléculaires sont plus fines que les variations de la ligne de base. Le filtre passe bas a permis d'éliminer l'ensemble des effets FP pour des spectres relativement faibles du 2-NT, 3-NT, 4-NT et du 3-MP et le filtre passe bande a été utilisé pour les spectres enregistrés dans le projet Jet-AILES. Un exemple est donné en figure 2.16

pour le spectre du 3-Méthoxyphénol enregistré en double passage. L'effets FP principal cor-

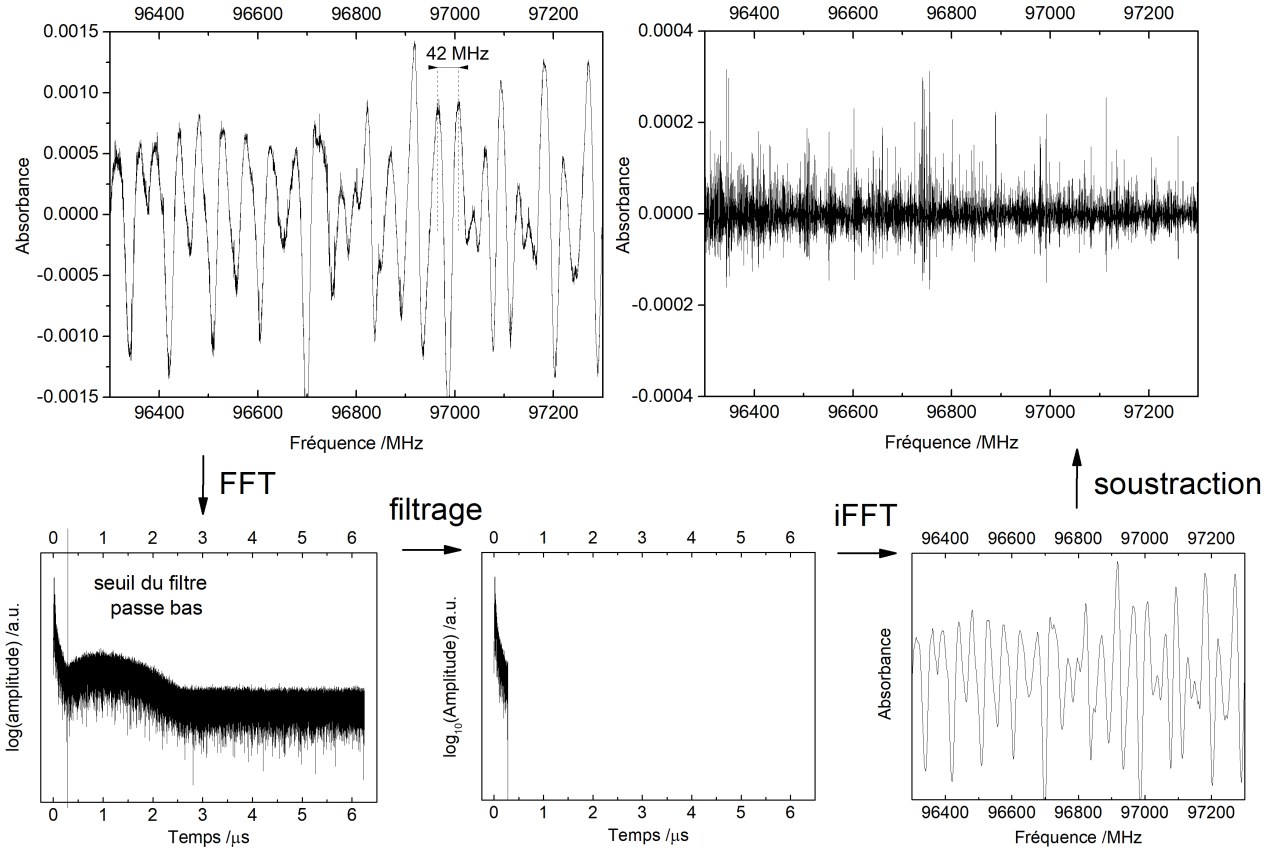



FIGURE 2.16 – Traitement de la ligne de base pour le spectre du 3-Méthoxyphénol.

respond à la distance entre la source et le détecteur ($L$=3.5 m pour un ISL$\simeq$ 42 MHz) avec une finesse $F \simeq 1.8$ ($\delta\nu \simeq$23 MHz). D'autres effets FP plus faibles comme celui provenant de la réflexion entre les fenêtre de la cellule contribuent également à la ligne de base mais leur $ISL$ n'est pas clairement identifié dans cet exemple.

## 2.4 Spectromètre d'émission millimétrique à dérive de fréquence du LPCA

J'ai également eu l'opportunité d'utiliser le spectromètre récemment mis au point au LPCA dans le cadre de l'ANR OSCAR (Chirped Pulse-Fourier Transform millimeter) [125] présenté en figure 2.17. Le processus d'émission moléculaire est semblable à celui du SIMO du PhLAM (voir section 2.2). Au lieu d'utiliser une impulsion microonde monochromatique,

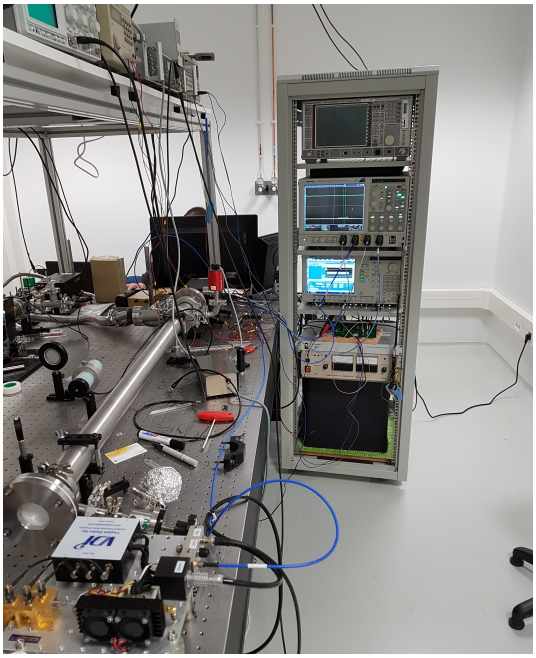


FIGURE 2.17 – Spectromètre d'émission millimétrique à dérive de fréquence du LPCA.

une impulsion millimétrique à dérive de fréquence d'une centaine de ns et de 30 mW de puissance permet de mesurer le spectre dans la gamme 190-210 GHz. Le schéma de montage est présenté en figure 2.18. La dérive de fréquence est générée en mélangeant la fréquence du générateur de signaux arbitraire (AWG, arbitrary wave generator) avec un oscillateur de fréquence fixe $f_{osc}$ avant d'être multiplié jusqu'à la 190-210 GHz. L'impulsion est émise par une antenne cornet à travers la cellule équipée d'une pompe turbomoléculaire. Une détection hétérodyne permet d'obtenir la réponse moléculaire.Enfin, les signaux FID temporels sont moyennés et transformés dans le domaine fréquentiel par Transformée de Fourier.

## 2.5 Spectroscopie dans l'infrarouge moyen et lointain (IRM/IRL)

Le spectromètre à transformée de Fourier et haute résolution (R $\geq$ 0.00102 cm$^{-1}$) de la ligne AILES (Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy) du synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE) [145] a été utilisé pour mesurer des spectres dans l'infrarouge moyen et lointain (IRM/IRL) à température ambiante et en jet moléculaire.

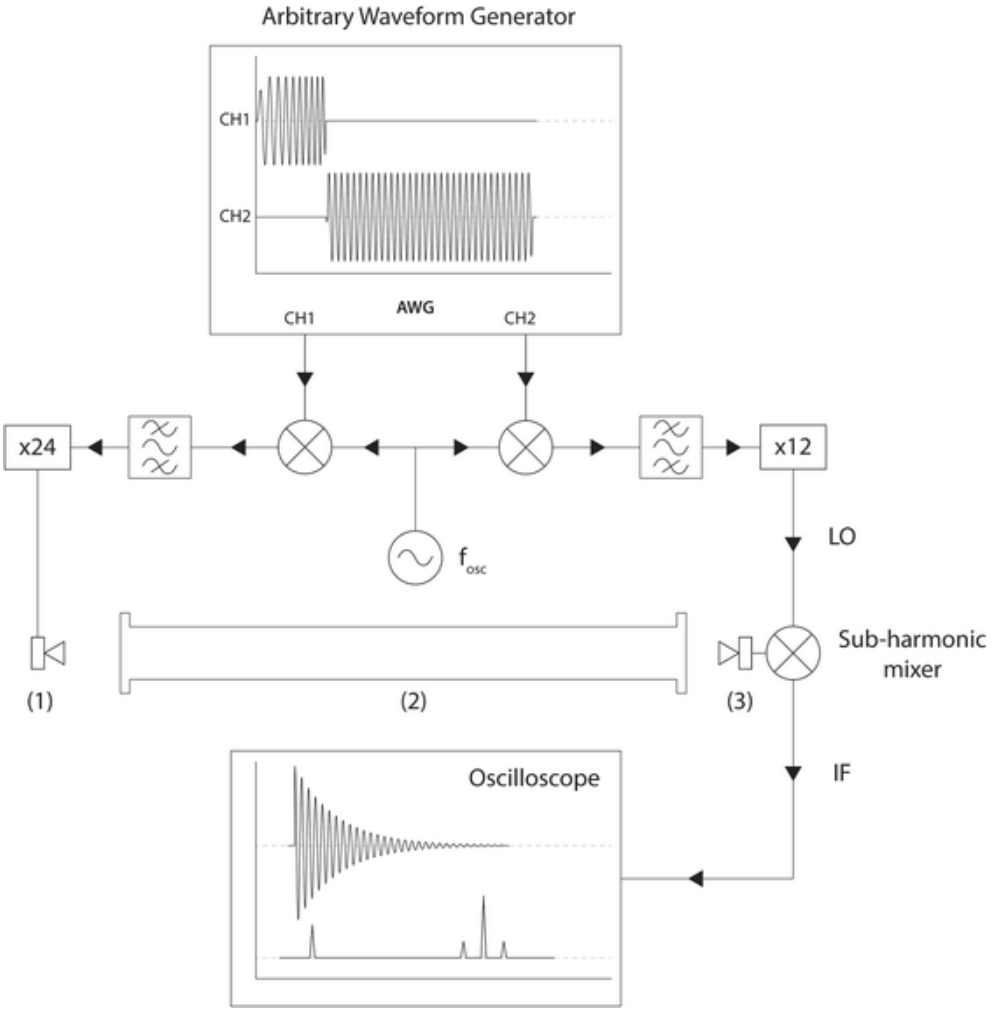



FIGURE 2.18 – Schémas de montage du spectromètre à dérive de fréquence millimétrique à transformée de Fourier du LPCA.

### 2.5.1 Dispositif expérimental

Le rayonnement synchrotron est généré par un anneau de stockage de 354 mètres de périmètre dans lequel des électrons de très haute énergie circulent à une vitesse proche de celle de la lumière. Leur trajectoire est courbée grâce à l'action d'un champ magnétique, ils perdent alors de l'énergie sous forme d'un rayonnement lumineux intense qui va du domaine des rayons X jusqu'à l'infrarouge lointain (IRL). Le faisceau synchrotron généré dans l'IRL par les électrons lors de leur passage au bord de l'aimant de courbure est dirigé par des systèmes optiques vers les stations expérimentales appelées lignes de lumière. Cette source présente une haute densité de photons et un faisceau infrarouge intense optimisé dans la gamme 7-1500 $cm^{-1}$.

Le rayonnement synchrotron est extrait et focalisé à l'entrée de l'ouverture de l'interféromètre

à transformée de Fourier Bruker IFS 125. L'interféromètre possède un bras mobile de plus de 4 mètres permettant d'atteindre une résolution maximale de 0.00102 $cm^{-1}$ (30 MHz) et est équipée d'une séparatrice interchangeable permettant de mesurer différentes gammes de fréquences. L'interféromètre est continuellement pompé à $10^{-3}$ Pa afin de limiter l'absorption de l'eau atmosphérique et est couplé à une cellule multi-passages de type White de 2.853 mètres de longueur et 0.6 mètre de diamètre dont le trajet optique est réglable de 10 à 200 mètres en ajustant l'inclinaison des miroirs (voir figure 2.19). La cellule est isolée de l'interféromètre par des fenêtres en polypropylène de 50 $\mu$m d'épaisseur. Grâce à ce long trajet

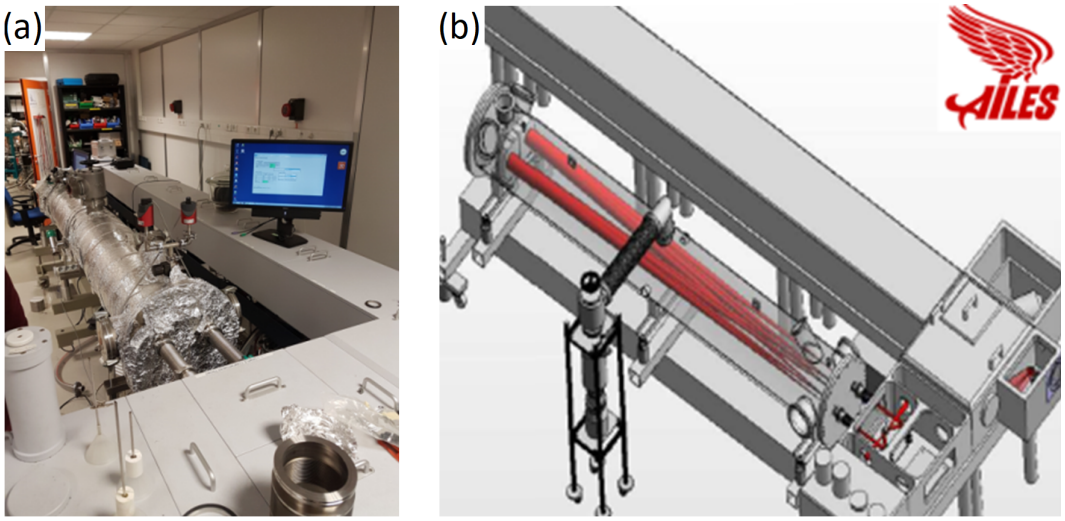



FIGURE 2.19 – (a) Spectromètre à transformée de Fourier de la ligne AILES et (b) représentation schématique de la cellule d'absorption multipassage de la ligne AILES.

optique, à la grande brillance et grande directivité du rayonnement synchrotron, le dispositif permet l'étude de molécules stables à faible pression de vapeur saturante en phase gazeuse. Enfin, une détection bolométrique au silicium refroidi à l'He liquide (4 K) a été utilisée dans notre étude.

L'interféromètre à Transformée de Fourier permet donc des mesures de spectres large bande avec une sensibilité optimisée. Il est important de moyenner un grand nombre d'inférogrammes pour obtenir un rapport signal sur bruit (S/B) optimal car celui-ci évolue proportionnellement avec la racine du nombre d'acquisitions. On note également que la largeur des raies rovibrationnelles enregistrée dans l'IRL sont principalement limitées par la fonction d'appareil de l'interféromètre dont la valeur a été mesurée autour de 100 MHz (FWHM) par Jacquemart *et al.*[146] alors que la largeur Doppler à 293 K dans l'IRL ne dépasse jamais 30 MHz (FWHM) pour les molécules étudiées dans cette thèse. On note que les mesures sont réalisées à basse pression et que l'élargissement collisionnel est par conséquent négligeable.

### 2.5.2 Gain en rapport S/B pour une source synchrotron

Le rayonnement synchrotron présente l'avantage d'envoyer un flux de photons beaucoup plus important qu'une source classique de type globar et permet un gain en S/B optimal à 100 cm$^{-1}$ (voir figure 2.20). En présence de bruit blanc, l'évolution du rapport S/B peut être approximée comme étant proportionnelle à $\sqrt{t}$ [147]. Par exemple, le gain de 16 autour de 100 cm$^{-1}$ signifie que l'utilisation de la source synchrotron permet d'enregistrer en 1 jour ce qu'une source globar enregistrerait en 256 jours. On note que l'élimination du bruit blanc

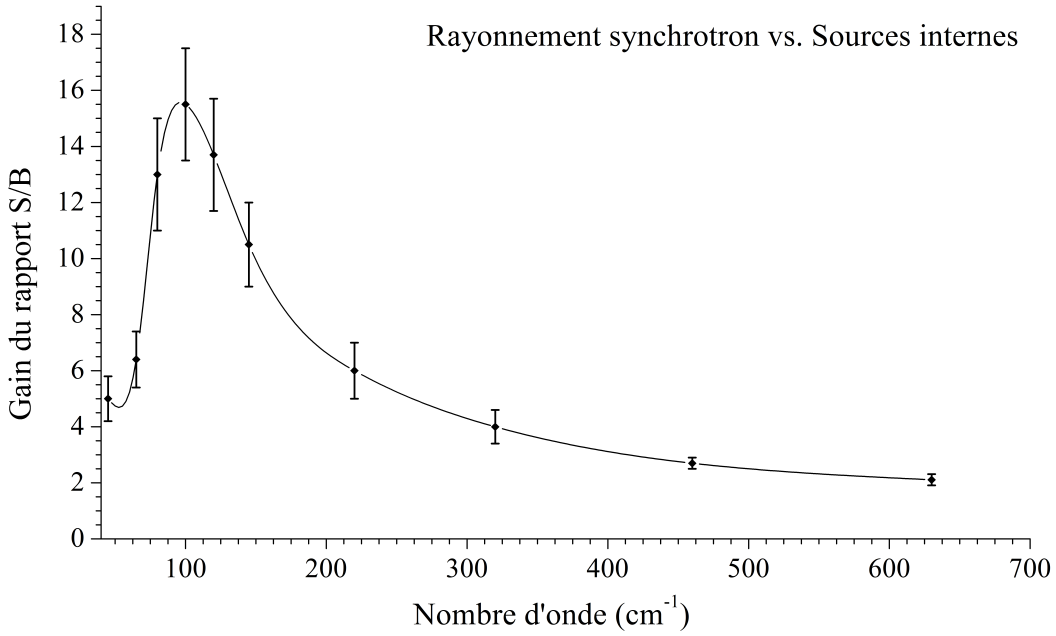



FIGURE 2.20 – Gain en S/N pour la source synchrotron par rapport à une source globar (crédit : S. GRUET).

par le moyennage est limitée par le bruit de la source (rayonnement synchrotron), le bruit électrique du détecteur et le bruit mécanique des pompes.

### 2.5.3 Calibration des spectres

Les spectres à haute résolution enregistrés avec le spectromètre TF doivent être calibrés. Le nombre d'onde des spectres enregistrés est déterminé à partir de la position précise du miroir dans l'interféromètre pendant son déplacement dans l'interféromètre de Michelson. Un laser He-Ne permet de déterminer la position du miroir mobile grâce au nombre de frange de l'interférogramme qu'il génère pendant son déplacement. Néanmoins, l'axe optique de propagation du laser pris pour référence n'est pas exactement le même que celui la source

synchrotron qui a une divergence plus grande. Comme la différence de marche utilisée pour la détermination en nombre d'onde du spectre est celle du laser He-Ne, il en résulte un faible décalage en nombre d'onde : de quelques $10^{-4}$ à $10^{-5}$ cm$^{-1}$. On note que les phénomènes de diffraction par l'iris d'entrée peuvent être non négligeables et donc aussi expliquer le décalage constaté. Pour calibrer, nous avons donc systématiquement employé la formule :

$$\nu_{cal} = (1 - a)\nu_{obs} - b \tag{2.45}$$

où $a$ et $b$ sont déterminés empiriquement. La calibration des spectres IRL s'effectue à l'aide des raie d'absorption de l'eau résiduelle de la cellule d'absorption dont les fréquences sont issues des références [148] et [149]. Généralement, un décalage très faibles de quelques $10^{-4}$ à $10^{-3}$ cm$^{-1}$ est observé, la calibration peut donc être faite de façon empirique à l'aide d'un tableur ou en utilisant un code Python mis à disposition par l'équipe de la ligne AILES. Comme l'incertitude expérimentale des raies attribuées ne peut être inférieure à la déviation standard des raies calibrées, la calibration permet également d'estimer l'incertitude en fréquence des attributions pour l'analyse de spectre en tenant compte de la moyenne des $\tilde{\nu}_{\text{obs}} - \tilde{\nu}_{\text{ref}}$ des raies de calibration (typiquement de l'ordre de 0.00015 cm$^{-1}$).

### 2.5.4 Jet-AILES

Nous avons également eu l'opportunité de réaliser des mesures à basse température ($T_{\text{rot}} < 10$K) avec le dispositif Jet-AILES du synchrotron SOLEIL sur les méthoxyphénols. Les mesures à basse température permettent de relaxer la population rotationnelle vers les niveaux d'énergie les plus bas, ce qui réduit considérablement la contribution des bandes chaudes et simplifie les spectres. Le montage Jet-AILES ainsi que les spectres mesurés sont présentés en annexe A.

# Chapitre 3

# Analyses rovibrationnelles du chlorure de thionyle ($SOCl_2$) à l'aide des algorithmes évolutionnaires (AEs)

## Sommaire


**3.1 Introduction générale . . . . . 99**

**3.2 Présentation de la molécule . . . . . 100**

3.2.1 Propriétés spectroscopiques de $SOCl_2$ . . . . . 100

3.2.2 État de l'art . . . . . 102

**3.3 Spectre expérimental . . . . . 103**

**3.4 Analyse des bandes rovibrationnelles $\nu_2$ et $\nu_5$ de $SOCl_2$ . . . . . 104**

3.4.1 Application des AEs à un spectre synthétique . . . . . 104

3.4.2 Préparation des spectres expérimentaux pour les AEs . . . . . 106

3.4.3 Centre de bande et constantes rotationnelles de $[32, 16, 35, 35]$ déterminés par les AEs . . . . . 108

3.4.4 Analyse subséquente de $[32, 16, 35, 35]$ par diagrammes de Loomis-Wood . . . . . 111

3.4.5 Centre de bande et constantes rotationnelles de $[32, 16, 35, 37]$ . . . 113

3.4.6 Analyse subséquente de $[32, 16, 35, 37]$ par diagrammes de Loomis-Wood . . . . . 115

3.4.7 Comparaison des spectres calculés/experimentaux dans l'IRL . . . 116

3.4.8 Précision relative des paramètres . . . . . 119

3.4.9 Pouvoir prédictif de la méthode de calcul CCSD(T) . . . . . 119

**3.5 Analyse complémentaire du spectre submillimétrique . . . . . 122**

**3.6 Ajustement global de** $SOCl_2$ . . . . . **125**
**3.7 Conclusions** . . . . . **128**

## 3.1 Introduction générale

Le chlorure de thionyle ($SOCl_2$), est un intermédiaire de réaction important utilisé par l'industrie d'agrochimie, de chimie fine et pharmaceutique. Cette molécule est un oxydant extrêmement puissant dont l'une des principales utilisations est la conversion des alcools et acides carboxyliques en leurs chlorures correspondants [13]. L'intérêt de $SOCl_2$ a gagné en importance ces trente dernières années en raison de son utilisation comme cathode dans les batteries au lithium et dont la production à l'échelle mondiale dépasse les 45kt/an [150]. Toxique et listée comme un composé de l'annexe 3 dans la loi américaine sur les substances contrôlées, il peut être utilisé dans la production d'armes chimiques comme le gas sarin ou la chloropicrine. Son évolution dans l'atmosphère a été étudiée par Johnson *et al.* [13] pour différentes températures et différents taux d'humidité en chambre de simulation par spectroscopie FT-IR non résolue rotationnellement. Cette étude a montré que l'humidité joue un rôle important dans la dégradation de $SOCl_2$ qui réagit rapidement avec l'eau et forme HCl et $SO_2$ dans un rapport stoechiométrique d'environ 2 : 1. Les mesures cinétiques ont démontré que la durée de vie dans la troposphère de $SOCl_2$ est de seulement quelques minutes en raison de son hydrolyse. En raisons des multiples caractéristiques de $SOCl_2$ en termes de forte toxicité, de réactivité violente et de grande volatilité, il est établi que son élimination inadéquate peut avoir un effet important sur la pollution des environnements intérieurs ou extérieurs. Le développement d'une instrumentation rapide, sensible et sélective est donc nécessaire pour surveiller les émanations de $SOCl_2$.

Au cours de ces dernières années, différents types de détecteurs de gaz toxiques ont été développés avec une très bonne sensibilité ($\leq$ 1 ppb), même s'ils souffrent encore d'un manque de sélectivité [151]. Pour résoudre ce problème de sélectivité, la prochaine génération de capteurs de gaz toxiques devra très probablement sonder des transitions rotationnelles ou rovibrationnelles caractéristiques de la molécule sondée. Une connaissance approfondie du spectre THz est donc obligatoire pour définir des fenêtres spectrales idéales et les seuils de sensibilité nécessaires au développer de tels capteurs. La mesure et l'analyse des spectres rotationnels et rovibrationnels de $SOCl_2$ a été entreprise ces dernières années au sein du LPCA. Le travail présenté dans cette section concerne principalement l'analyse des bandes rovibrationnelles $\nu_2$ et $\nu_5$ des isotopologues $^{32}S^{16}O^{35}Cl_2$ ($[32, 16, 35, 35]$) et $^{32}S^{16}O^{35}Cl^{37}Cl$ ($[32, 16, 35, 37]$) afin de compléter l'étude de cette molécule et de tester l'utilisation des algorithmes évolutionnaires permettant un ajustement direct du spectre par une optimisation globale (voir section 1.8.4).

## 3.2 Présentation de la molécule

### 3.2.1 Propriétés spectroscopiques de $SOCl_2$

D'un point de vue spectroscopique, $SOCl_2$ est une molécule relativement lourde (M=119 g/mol) et naturellement riche en isotopologues (voir table 3.1), une grande densité de transitions rotationnelles et rovibrationnelles est donc attendue à température ambiante. Cette

TABLE 3.1 – Abondances naturelles relative et absolues des isotopologues de $[S, O, Cl, Cl]$.

| Espèce | Abondance % | | Espèce | Abondance % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Absolue | Relative | | Absolue | Relative |
| $[32, 16, 35, 35]$ | 54.42 | 100.00 | $[33, 16, 35, 37]$ | 0.27 | 0.50 |
| $[32, 16, 35, 37]$ | 34.80 | 63.96 | $[34, 16, 37, 37]$ | 0.25 | 0.45 |
| $[32, 16, 37, 37]$ | 5.57 | 10.23 | $[32, 18, 35, 35]$ | 0.11 | 0.21 |
| $[34, 16, 35, 35]$ | 2.41 | 4.43 | $[32, 18, 35, 37]$ | 0.07 | 0.13 |
| $[34, 16, 35, 37]$ | 1.54 | 2.83 | $[33, 16, 37, 37]$ | 0.04 | 0.08 |
| $[33, 16, 35, 35]$ | 0.43 | 0.79 | $[32, 18, 37, 37]$ | 0.01 | 0.02 |

molécule est une toupie hautement asymétrique ($\kappa = -0.45$) et présente deux composantes du moment dipolaire permanent selon les axes principaux $b$ et $c$ du plan de symétrie de la molécule. $SOCl_2$ possède six modes normaux de vibration présentés dans la figure 3.2 : quatre

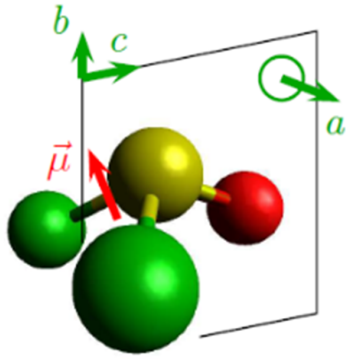



FIGURE 3.1 – Représentation de $SOCl_2$ dans le repère d'inertie.

de symétrie A′ ($\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$, $\nu_4$) et deux de symétrie A″ ($\nu_5$, $\nu_6$). Les modes A′ correspondent à un moment dipolaire de transition selon les axes $b$ et $c$ alors que les modes A″ sont selon l'axe $a$ hors plan. La fréquence et l'intensité des modes harmoniques et anharmoniques de vibration de $SOCl_2$ ont été calculés au niveau au niveau MP2/6-311++G(3df,3pd) [152] (voir table 3.2).

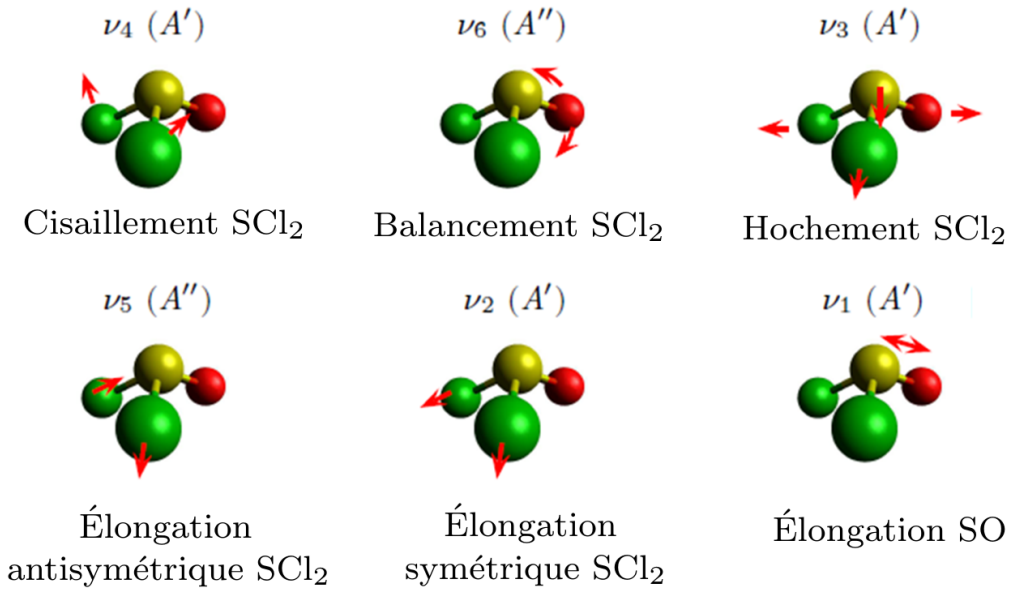



FIGURE 3.2 – Modes de vibration de $SOCl_2$.

TABLE 3.2 – Fréquences et intensités des modes fondamentaux de vibration de l'isotopologue principal [32, 16, 35, 35] calculés avec Gaussian 09 [89] au niveau harmonique et anharmonique MP2/6-311++G(3df,3pd) [152] et fréquences expérimentales issue de l'analyse des spectres. La distribution de Boltzmann $(N_i/N)_{anharm}$ est calculée à 293K à partir des énergies anharmoniques $E_{\text{anharm}}$. L'incertitude entre parenthèses correspond aux dernières décimales.

| | Mode de vibration | $\nu_{\text{harm}}$ cm$^{-1}$ | $\nu_{\text{anharm}}$ cm$^{-1}$ | [32, 16, 35, 35] $\nu_{\text{exp}}$ cm$^{-1}$ | $(N_i/N)_{anharm}$ % | $I_{\text{harm}}$ km/mole |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_4$ | Cisaillement $SCl_2$ | 195.829 | 193.816 | | 37.6 | 0.006 |
| $\nu_6$ | Balancement $SCl_2$ | 281.989 | 279.644 | 283.7255996(63) | 24.7 | 7.044 |
| $\nu_3$ | Hochement $SCl_2$ | 346.249 | 343.092 | 345.9665893(57) | 18.1 | 11.302 |
| $\nu_5$ | Élongation antisymétrique $SCl_2$ | 451.185 | 445.662 | 459.8206648(55) | 10.9 | 196.446 |
| $\nu_2$ | Élongation symétrique $SCl_2$ | 500.505 | 495.056 | 500.0942072(69) | 8.6 | 80.387 |
| $\nu_1$ | Élongation SO | 1301.819 | 1291.353 | | 0.2 | 148.664 |

### 3.2.2 État de l'art

La molécule de chlorure de thionyle avait été mesuré en spectroscopie visible-UV à 190–300 nm [153] ainsi qu'en spectroscopies IR et Raman pour les modes de vibration fondamentaux [154] mais sans résoudre la structure de rotation. Le groupe THz du LPCA a récemment initié une étude spectroscopique à haute résolution complète de $SOCl_2$ et de ses isotopologues de la gamme micro-onde à l'infrarouge lointain [152, 155]. Les premières études ont permis d'étendre les mesures précédentes de rotation pure des isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$ dans le domaine micro-onde à une étude plus complète des isotopologues et aux fréquences millimétrique/submillimétrique et IRL [156, 157, 158, 159, 160]. D'une part, les paramètres spectroscopiques de l'état fondamental ont pu été déterminés avec précision pour six des isotopologues les plus abondants ($[32, 16, 35, 35]$, $[32, 16, 35, 37]$, $[32, 16, 37, 37]$, $[34, 16, 35, 35]$, $[34, 16, 35, 37]$ et $[34, 16, 37, 37]$) en spectroscopie FTMW à dérive de fréquence en jet supersonique [155]. La structure semi-expérimentale de $SOCl_2$ a ainsi pu être déterminée à partir de l'analyse de spectre des différents isotopogues combinée aux calculs de chimie quantique (équations de Kreitchman). D'autre part, les spectres submillimétriques et IRL résolus rotationnellement ont été mesurés à température ambiante en utilisant la chaine de multiplication du LPCA (section 2.3.1) ainsi que le spectromètre FTIR de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL (section 2.5), respectivement. Les transitions de rotation pure dans l'état fondamental de vibration des trois isotopologues les plus abondants $[32, 16, 35, 35]$, $[32, 16, 35, 37]$ et $[32, 16, 37, 37]$ ont été attribuées dans le spectre submillimétrique [155]. Puis, les transitions rovibrationnelles des modes de vibrations basse fréquence actifs $\nu_3$ $(A')$ de hochement $SCl_2$ et $\nu_6$ $(A'')$ de balancement $SCl_2$ ont également été étudiés dans les régions IRL et submillimétrique [152] pour $[32, 16, 35, 35]$, $[32, 16, 35, 37]$ et $[32, 16, 37, 37]$ étudiés dans mon travail de stage de Master 2. Concernant le mode $\nu_4$ de cisaillement $SCl_2$, le spectre rovibrationnel était trop faible pour être observé dans l'IRL, la détermination de ses constantes de rotations nécessitait d'identifier ses transitions de rotation pure dans le spectre submillimétrique. Enfin, les modes symétrique $\nu_2$ $(A')$ et antisymétrique $\nu_5$ $(A'')$ d'élongation $SCl_2$ n'avaient pas été observés à ce jour [152]. Des mesures préliminaires de $\nu_2$ et $\nu_5$ avaient été menées à l'aide du spectromètre FT-IR et de la source synchrotron de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL mais n'avaient pas donné de spectre exploitable en raison de l'intense bande rovibrationnelle du mode de pliage $\nu_2$ du dioxyde de souffre $SO_2$ produit par l'hydrolyse de $SOCl_2$ avec des traces résiduelles d'eau dans la cellule multipassage. Enfin, le mode $\nu_1$ associé au mode d'élongation de S=O doit être mesuré dans l'IRM.

## 3.3 Spectre expérimental

Le spectre IRL de $SOCl_2$ a été mesuré entre 420 $cm^{-1}$ et 550 $cm^{-1}$ à $P = 900$ $\mu$bar en utilisant le spectromètre FTIR de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL [145] dans la même configuration expérimentale qu'utilisée précédemment pour l'étude des bandes $\nu_6$ et $\nu_3$ [152]. La source synchrotron a été focalisée à l'entrée de l'interféromètre Bruker IFS125FT équipé de la séparatrice composite mylar-silicium de 6 $\mu$m afin de mesurer la région THz/IRL. La cellule multipassage de type White a été réglée pour un trajet optique de 150 mètres et la détection bolométrique équipée d'un filtre passe-bande optique de 10–700 $cm^{-1}$. L'utilisation de la source synchrotron dans la gamme 420 $cm^{-1}$–550 $cm^{-1}$ permet un gain en rapport S/B de 3 à 3.5 en comparaison avec les sources classiques IR de type globar (voir figure 2.20), le temps d'acquisition est donc réduit d'un ordre de grandeur.
Le spectre présenté en figure 3.3 a été enregistré en 8 heures à 293K en moyennant 100 inférogrammes mesurés à la résolution maximale de l'instrument (R=0.00102 $cm^{-1}$). L'erreur expérimentale a été estimée à 0.00015 $cm^{-1}$ à partir de la calibration du spectre avec les raies d'eau résiduelles. Sous forme liquide à T=293 K, la pression de vapeur de $SOCl_2$ conditionné par Sigma-Aldrich ($P_{vap}$ = 13 MPa, soit 130 mbar) avec une pureté de $\geq$ 97% [161] a été directement injectée dans la cellule d'absorption sans purification supplémentaire. Néanmoins, l'hydrolyse très efficace de $SOCl_2$ avec les traces d'eau résiduelles de la cellule a produit une forte bande de $SO_2$ correspondant au mode de pliage $\nu_2$ centré à 513.539 $cm^{-1}$ [162] dans la région spectrale mesurée. Bien qu'il n'ait pas été possible de l'éliminer, il a été possible de la réduire suffisamment en pompant soignement la cellule avant l'expérience. La branche $P$ de $SO_2$ recouvre largement la bande $\nu_2$ de $SOCl_2$ centrée autour de 500.094 $cm^{-1}$ et se mélange en partie avec la branche $R$ de la bande $\nu_5$ centrée autour de 459.821 $cm^{-1}$.

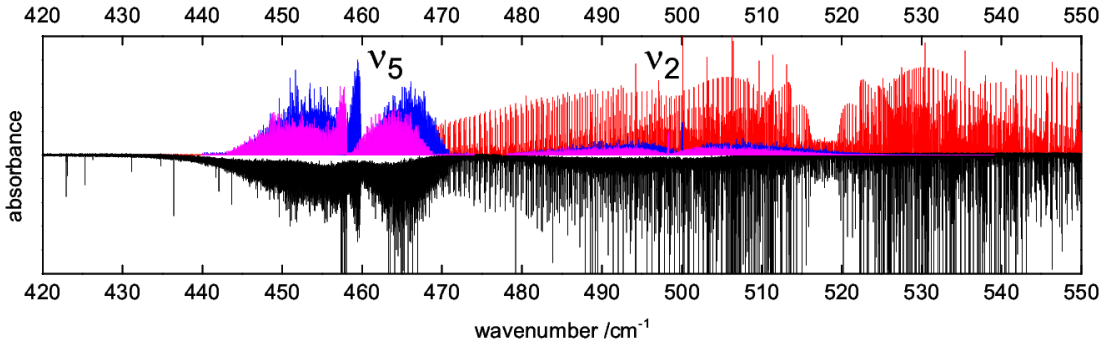



FIGURE 3.3 – Spectre expérimental de $SOCl_2$ (noir), spectre de la bande $\nu_2$ de $SO_2$ simulé à partir des constantes moléculaires de Lafferty *et al.* [162] (rouge), et spectres calculés après analyse des bandes $\nu_2$ et $\nu_5$ des isotopologues [32, 16, 35, 35] (bleu) et [32, 16, 35, 37] (rose).

## 3.4 Analyse des bandes rovibrationnelles $\nu_2$ et $\nu_5$ de $SOCl_2$

Les deux bandes $\nu_2$ et $\nu_5$ des deux isotopologues les plus abondants $[32, 16, 35, 35]$ (abondance naturelle : 54.42%) et $[32, 16, 35, 37]$ (34.80%) ont été analysées malgré la présence de la bande $\nu_2$ de $SO_2$ en combinant l'optimisation globale à l'aide des AEs et l'analyse raie par raie à l'aide des diagrammes Loomis-Wood. Avant de l'appliquer à la molécule, les AEs ont été testés sur un spectre synthétique qui ne contient donc ni raie étrangère, ni bruit.

### 3.4.1 Application des AEs à un spectre synthétique

Afin de tester la convergence des AEs, un premier test a été réalisé en utilisant un spectre synthétique généré à partir des paramètres ajustés de l'état fondamental [155], les constantes rotationnelles issues des calculs MP2/6-311++G(3df,3pd) de l'état $v_5 = 1$ [152] corrigées par un facteur d'échelle (voir équations 3.1 et 3.2) et le centre de bande $\nu_5$ estimé expérimentalement. Dans l'ajustement global, nous avons choisi de fixer l'état fondamental des isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$ et de libérer les constantes de rotation et les centres de bandes des états excités de deux isotopologues. Les intervalles de liberté des paramètres libérés sont résumés dans la table 3.3. Afin de faciliter l'optimisation, certaines

Table 3.3 – Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'étude du spectre synthétique.

| isotopologue 1 | Intervalle | | isotopologue 2 | Intervalle | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $cm^{-1}$ | MHz | | $cm^{-1}$ | MHz |
| Centre de bande | 0.6 | 18000 | Centre de bande | 0.6 | 18000 |
| A | 0.002 | 60 | A | 0.002 | 60 |
| B | 0.001 | 30 | B | 0.001 | 30 |
| C | 0.001 | 30 | C | 0.001 | 30 |

parties du spectre trop congestionnées ainsi qu'une ligne de base générée à partir du fond lissé du spectre expérimental (moyenne locale des fréquences voisines) peuvent être exclues de l'optimisation. Il est d'usage d'enlever les branches Q souvent trop congestionnées, le spectre ainsi préparé est présenté en figure 3.4. L'optimisation a été faite pour un total de 200 générations avec une population de 200 chromosomes en utilisant l'algorithme CMA-ES. La fonction de coût du meilleur individu de chaque génération a évolué de 97.589 à 0.120 en seulement de 17.2 minutes (voir figure 3.5). L'évolution de la fonction de coût indique une bonne optimisation mais elle n'est pas un critère suffisant pour déterminer la qualité des paramètres obtenus par l'optimisation. Les spectres calculés à partir des paramètres optimisés peuvent être comparés au spectre synthétique en comparant directement les spectres ou en observant

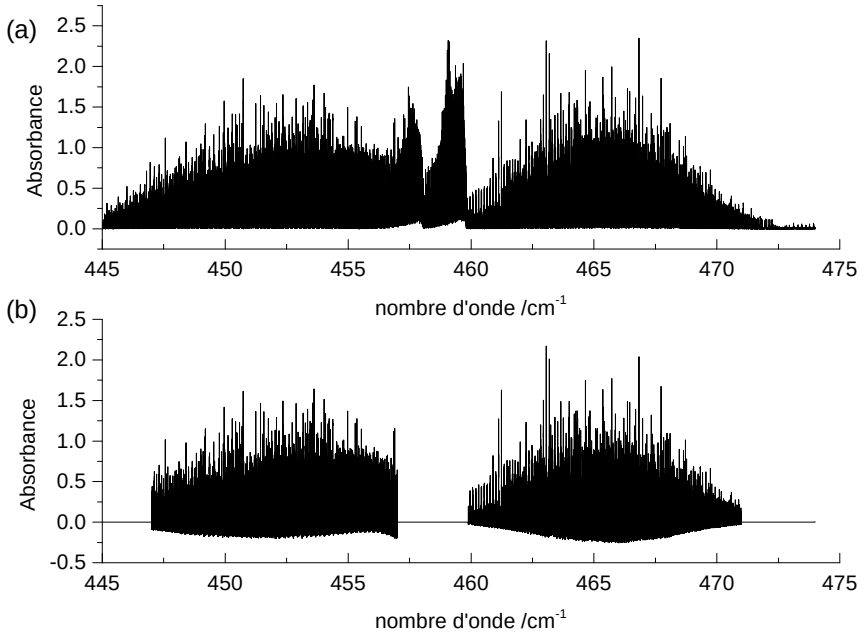



FIGURE 3.4 – Spectre synthétique (a) avant et (b) après préparation pour l'optimisation globale via les AEs.

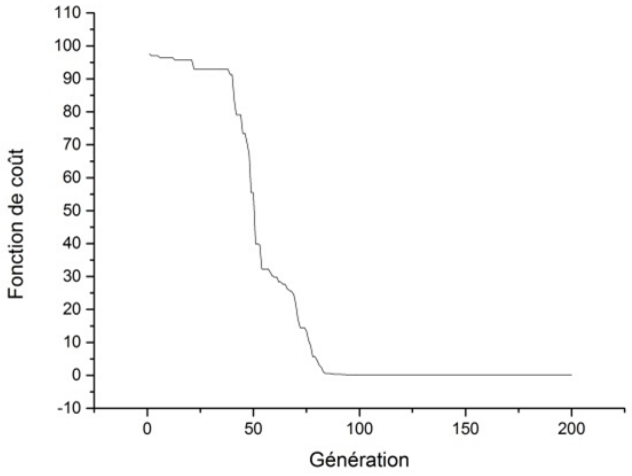



FIGURE 3.5 – Évolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour l'optimisation sur un spectre synthétique.

les diagrammes de Loomis-Wood. Comme le montre la figure 3.6, les spectres synthétiques et simulés à partir des paramètres optimisés par les AEs correspondent parfaitement pour les deux isotopologues.

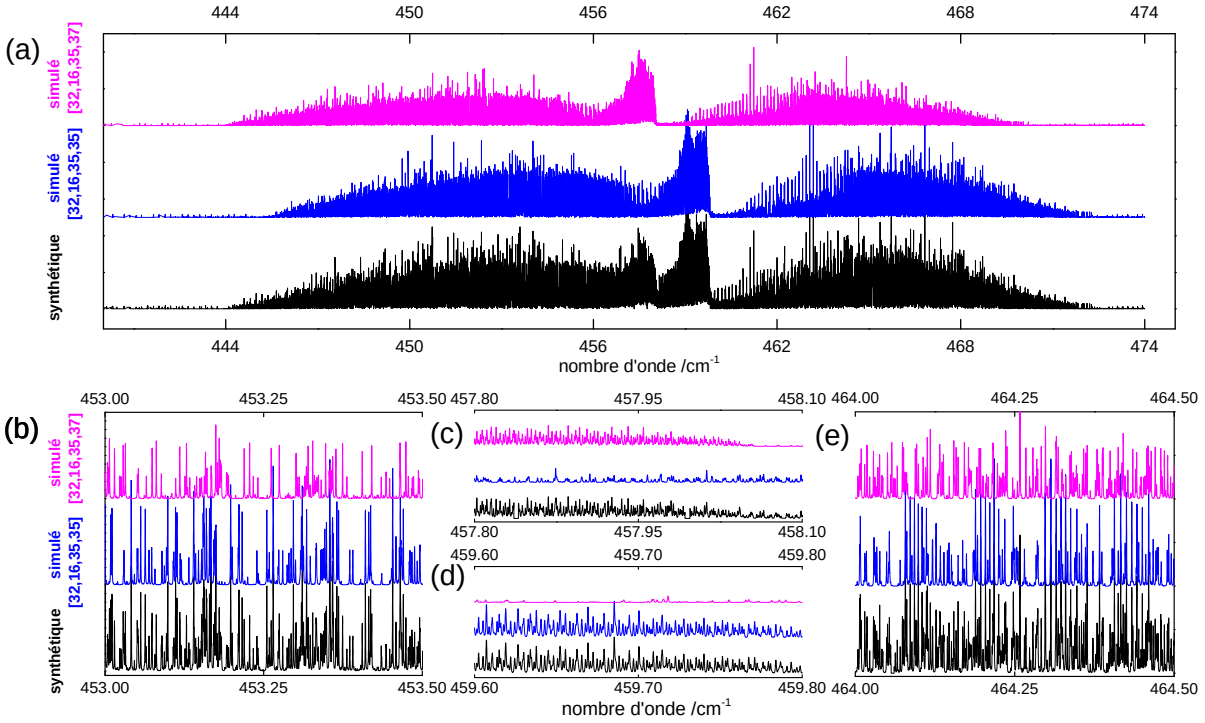



FIGURE 3.6 – (a) Spectre synthétique (noir) et spectres calculés à partir de l'optimisation par AEs pour les deux isotopologues les plus abondants $[32, 16, 35, 35]$ (bleu) et $[32, 16, 35, 37]$ (rose). (b) Partie de la branche $P$. (c) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 37]$. (d) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 35]$. (e) Partie de la branche $R$.

### 3.4.2 Préparation des spectres expérimentaux pour les AEs

Tout d'abord, les spectres ont été préparés pour l'optimisation avec les AEs en supprimant les portions de spectres contenant des raies d'eau résiduelle [148, 149]. Concernant la bande $\nu_5$, les branches $Q$ très congestionnées ont été supprimées et la ligne de base traitée par un fond lissé calculé à partir du spectre expérimental (voir figure 3.7).

Pour la bande $\nu_2$, le spectre expérimental a tout d'abord été nettoyé en supprimant les plus fortes raies de $SO_2$ identifiées à partir des constantes moléculaires de la référence [162] (voir figure 3.8). Les transitions les plus faibles de $SO_2$ mélangées avec celles de $SOCl_2$ n'ont donc pas été éliminées. Des tentatives ont été menées pour simuler le spectre de $SO_2$ dans le programme d'optimisation globale afin d'ajuster $SOCl_2$ sur les raies restantes n'appartenant pas à $SO_2$, mais l'intensité des raies expérimentales de $SO_2$ n'était pas suffisamment bien reproduite et certaines raies saturées. À la différence de $\nu_5$, il n'a pas été nécessaire de

supprimer la ligne de base par un fond lissé.

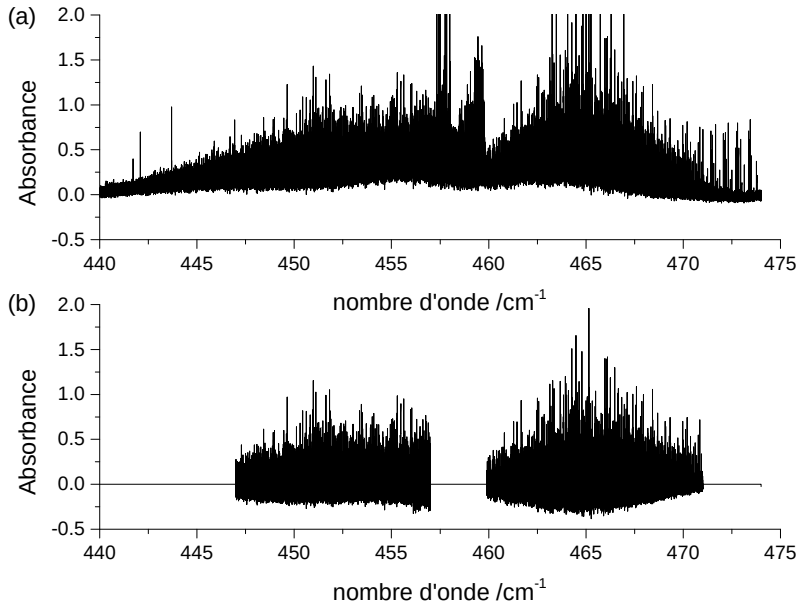



FIGURE 3.7 – Spectre de la bande $\nu_5$ (a) avant et (b) après préparation pour l'optimisation globale via les AEs.

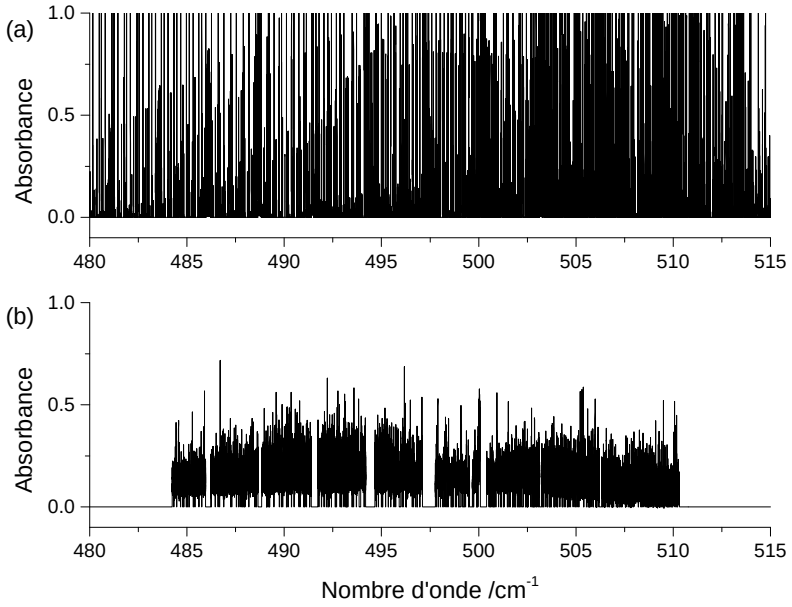



FIGURE 3.8 – Spectre de la bande $\nu_2$ (a) avant et (b) après préparation pour l'optimisation globale via les AEs.

### 3.4.3 Centre de bande et constantes rotationnelles de $[32, 16, 35, 35]$ déterminés par les AEs

Le spectre rovibrationnel de la bande $\nu_5$ a été analysé à l'aide d'un hamiltonien efficace de Watson en réduction $A$ et en représentation $\mathrm{I^r}$, adapté au traitement d'une toupie asymétrique proche prolate. Les constantes moléculaire de l'état fondamental sont issues de l'analyse micro-ondes/Far-IR [155] et maintenues fixes. Le centre de bande et les constantes de rotation de l'état excité $v_5 = 1$ des deux isotopologues ont été optimisés à l'aide des AEs pour $\mathrm{J_{max}} = 75$ en fixant les constantes de distorsion centrifuge de l'état $v_5 = 1$ sur les valeurs ajustées de l'état fondamental.
Tout d'abord, le centre et la largeur de chaque intervalle dans lequel la valeur expérimentale des constantes moléculaires libérées est supposée être trouvée doivent être estimés. En particulier, une assez bonne estimation pour les constantes de rotation de l'état vibrationnel excités de $[32, 16, 35, 35]$ est obtenue en appliquant un facteur d'échelle $\mathcal{F}^{ab\ initio}_{\text{scaling}}$ aux constantes expérimentales de l'état fondamental $[A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}$ de $[32, 16, 35, 35]$, ratio des constantes rotationnelles *ab initio* de l'état fondamental et de l'état excités [152] :

$$[A, B, C]^{(v)}_{\text{est.}} = [A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}} \times \mathcal{F}^{ab\ initio}_{\text{scaling}} \tag{3.1}$$

avec

$$\mathcal{F}^{ab\ initio}_{\text{scaling}} = \frac{[A, B, C]^{(v)}_{ab\ initio}([32, 16, 35, 35])}{[A, B, C]^{G.S.}_{ab\ initio}([32, 16, 35, 35])}. \tag{3.2}$$

Les calculs MP2/6-311++G(3df,3pd) utilisés présentent un bon compromis entre la précision obtenue pour la détermination théorique des constantes rotationnelles et des centres de bande (harmoniques et anharmonique) et le temps de calcul nécessaire pour des molécules de taille moyenne et ont donc été un point de départ raisonnable pour tester les AEs. Puis, il a été nécessaire d'inclure et de libérer le spectre de $[32, 16, 35, 37]$ dans l'ajustement car il représente 64% de l'intensité du spectre de $[32, 16, 35, 35]$. Une première estimation des constantes rotationnelles pour l'état excité de $[32, 16, 35, 37]$ a été obtenue par une mise à l'échelle des constantes expérimentales de l'état fondamental $[A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}$ de $[32, 16, 35, 37]$ avec le même facteur $\mathcal{F}^{ab\ initio}_{\text{scaling}}$ qu'utilisé pour $[32, 16, 35, 35]$ (voir équations 3.1 et 3.2). Les valeurs estimées $[A, B, C]^{(v)}_{\text{est.}}$ pour $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$ ont ainsi été utilisées pour centrer les intervalles dont la largeur a été fixée empiriquement (voir table 3.4). Comme il était plus difficile de trouver un bon intervalle pour le centre de bande, un intervalle large de 3 $\mathrm{cm^{-1}}$ autour de la branche $Q$ a été découpé en plusieurs sous-intervalles de 0.3 $\mathrm{cm^{-1}}$ dans lesquels différentes optimisations globales ont été réalisées. Comme détaillé dans la section 1.8.4, la division du centre de bandes en plusieurs sous-intervalles permet de faciliter la convergence et d'identifier

le(s) meilleur(s) résultat(s) en comparant la valeurs de fonction de coût finale obtenue dans chaque sous intervalle.

TABLE 3.4 – Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'isotopologue [32, 16, 35, 35] de la bande $\nu_5$.

| isotopologue 1 | Intervalle | | isotopologue 2 | Intervalle | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $cm^{-1}$ | MHz | | $cm^{-1}$ | MHz |
| Centre de bande | multirun | | Centre de bande | 0.3 | 9000 |
| A | 0.002 | 60 | A | 0.002 | 60 |
| B | 0.001 | 30 | B | 0.001 | 30 |
| C | 0.001 | 30 | C | 0.001 | 30 |

Les AEs ont été utilisé en parallèle sur 20 coeurs (processeurs Intel Xeon E5-2430L à 2.4 GHz) du serveur de calcul de l'Université Radboud à Nimègue (Pays-Bas). Une bonne détermination des constantes rotationnelles du centre de bande a été obtenue pour [32, 16, 35, 35] après 5 heures de calculs. L'évolution de la fonction de coût de cet ajustement est présenté en figure 3.9 avec une évolution de 99.53 à 72.611. Des optimisations ont également été menées

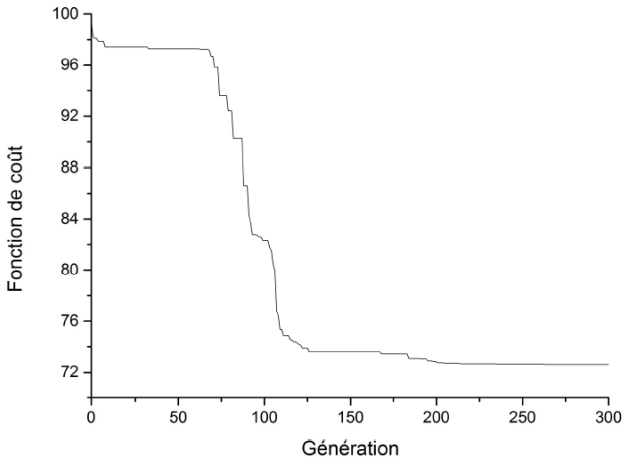



FIGURE 3.9 – Évolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour la bande $\nu_5$ de [32, 16, 35, 35].

en libérant les termes de distorsion centrifuge de l'état excité de [32, 16, 35, 35] via les EAs, mais les résultats n'ont pas convergé vers un ensemble de paramètres satisfaisant. Ceci peut s'expliquer par plusieurs facteurs comme la présence des différents isotopologues et le grand nombre de minima locaux de la surface multidimensionnelle de la fonction de coût.

Concernant la bande $\nu_2$, le processus d'optimisation est similaire, bien que la congestion et la faible intensité des raies rovibrationnelles de $\nu_2$ ont rendu l'analyse plus difficile que pour la bande $\nu_5$. En effet, la plupart des raies sont mélangées et proches de l'amplitude

du bruit ce qui a compliqué la localisation du minimum global l'hypersurface de la fonction de coût en raison d'un nombre de minima locaux plus importants. De plus, en supprimant des parties du spectre contenant les raies de $SO_2$ les plus intenses, de nombreuses raies de $SOCl_2$ superposées ont également été supprimées. Pour ces raisons, les intervalles de valeur des constantes de rotation ont été choisies plus étroites que pour la bande $\nu_5$ (voir table 3.5) et les transitions expérimentales ont été ajustées pour $J_{max} = 80$. Les intervalles sont également centrés sur les valeurs calculées à partir des équations 3.1 et 3.2. Une amélioration

TABLE 3.5 – Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 35]$ de la bande $\nu_2$.

| isotopologue 1 | Intervalle | | isotopologue 2 | Intervalle | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $cm^{-1}$ | MHz | | $cm^{-1}$ | MHz |
| Centre de bande | 0.2 | 6000 | Centre de bande | 0.2 | 6000 |
| A | 0.0006 | 18 | A | 0.0006 | 18 |
| B | 0.0006 | 18 | B | 0.0006 | 18 |
| C | 0.0006 | 18 | C | 0.0006 | 18 |

des constantes rotationnelles du centre de bande a été obtenue pour $[32, 16, 35, 35]$ après 148 minutes de calculs. L'évolution de la fonction de coût est présenté en figure 3.10 avec une évolution faible mais suffisante de 35.94 à 31.450.

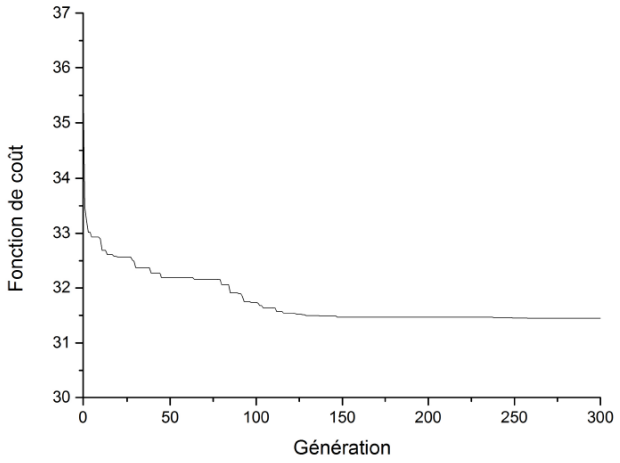



FIGURE 3.10 – Evolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour la bande $\nu_2$ de $[32, 16, 35, 35]$.

### 3.4.4 Analyse subséquente de $[32, 16, 35, 35]$ par diagrammes de Loomis-Wood

Afin de déterminer expérimentalement les constantes moléculaires de l'Hamiltonien effectif complet en ajustant les constantes de distorsion centrifuge, une analyse traditionnelle raie-par-raie subséquente a été nécessaire en utilisant les diagrammes de Loomis-Wood et SPFIT/SPCAT. Concernant la bande $\nu_5$, des exemples de diagrammes de Loomis-Wood générés à l'aide du programme LWWa[98] sont présentés en figure 3.11 pour deux branches ${}^qP(3)$ et ${}^qR(3)$ à chaque étape de l'analyse. Dans les figures 3.11 (a) et (b), les constantes de rotation sont estimées à partir des équations 3.1 et 3.2, de nombreuses séries se distinguent mais la bonne affectation, identifiée respectivement par les couleurs magenta et orange, n'est pas évidente. Les figures 3.11 (c) et (d) résultent de l'optimisation globale par les AEs, l'accord est visible entre les transitions calculées et expérimentales mais un écart entre la ligne verticale centrale et les triangles experimentaux pour les valeurs élevées de $J''$ nécessite une amélioration des constantes de distorsion centrifuge. Enfin, les figures 3.11 (e) et (f) sont obtenus à partir des constantes moléculaires finales et démontrent l'importance du raffinement des termes de distorsion centrifuge dans l'analyse raie-par-raie.
Les constantes moléculaires de l'isotopologue principal issues de l'analyse raie-par-raie sont présentées dans la table 3.8). Les constantes de distorsion centrifuge sont déterminées jusqu'à l'ordre sextique et la déviation standard adimensionnée IR est de 0.645, celle-ci indique que l'erreur expérimentale de 0.00015 $cm^{-1}$ est légèrement surestimée.

De façon analogue, la bande $\nu_2$ a été analysée pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 35]$ via les diagrammes de Loomis-Wood afin d'atteindre la précision expérimentale. Les constantes moléculaires de $[32, 16, 35, 35]$ de la bande $\nu_2$ obtenues après l'analyse raie-par-raie sont présentées dans la table 3.9. La déviation standard adimensionnée IR de 0.856 indique que la précision de l'ajustement a atteint l'erreur expérimentale, et les constantes de distorsion centrifuge ont été déterminées jusqu'à l'ordre quartique. En comparaison avec la bande $\nu_5$, la bande $\nu_2$ était plus congestionnée et les raies moins intenses, limitant l'analyse aux transitions à $J_{max} = 87$ et $K_{a\ max} = 15$ (voir table 3.9).

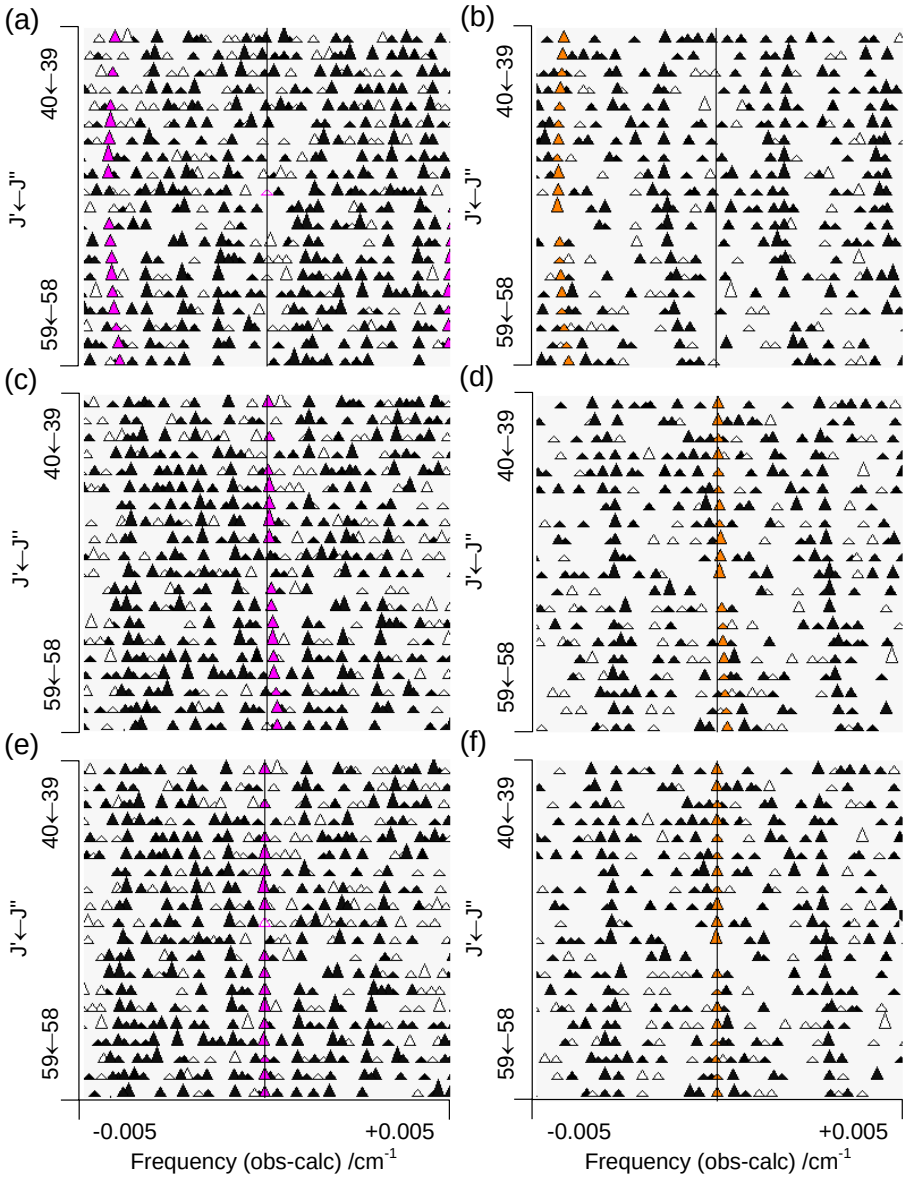



FIGURE 3.11 – Diagrammes de Loomis-Wood des branches ${}^{q}P(3)$ (triangles magenta à gauche) et ${}^{q}R(3)$ (triangles oranges à droite) pour chaque étape de l'analyse de l'isotopologue principal $[32, 16, 35, 35]$ de la bande $\nu_5$. Les triangles noirs correspondent aux transitions attribuées de $[32, 16, 35, 35]$ et les triangles vides aux transitions non attribuées. (a) et (b) sont créés à partir des constantes rotationnelles estimées par les équations 3.1 et 3.2, (c) et (d) donnent les diagrammes après l'étape d'optimisation globale des AEs et (e) et (f) sont créés à partir des constantes moléculaires expérimentales après l'analyse raie-par-raie finale. .

### 3.4.5 Centre de bande et constantes rotationnelles de $[32, 16, 35, 37]$

Pour le deuxième isotopologue $[32, 16, 35, 37]$, une deuxième procédure d'optimisation globale du centre de bande et des constantes de rotation a été nécessaire. Ici, tous les paramètres associés à $[32, 16, 35, 35]$ ont été fixés aux valeurs obtenues par l'analyse raie-par-raie précédente. Le centre des intervalles a été estimé à partir des constantes de rotation $[32, 16, 35, 37]$ affinées en mettant à l'échelle les constantes expérimentales de l'état fondamental $[A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}$ de $[32, 16, 35, 37]$ avec le facteur $\mathcal{F}^{exp.}_{\text{scaling}}$, rapport des constantes rotationnelles expérimentales de l'état fondamental et des états excités de $[32, 16, 35, 35]$ :

$$[A, B, C]^{(v)}_{\text{refined}}\,[35, 37] = [A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}\,[35, 37] \times \mathcal{F}^{exp.}_{\text{scaling}}, \tag{3.3}$$

avec

$$\mathcal{F}^{exp.}_{\text{scaling}} = \frac{[A, B, C]^{(v)}_{\text{exp.}}\,([35, 35])}{[A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}([35, 35])}. \tag{3.4}$$

Pour les mêmes raisons que pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 35]$, les constantes de distorsion centrifuge de $[32, 16, 35, 37]$ de l'état excité ont été maintenus fixées sur les valeurs de l'état fondamental de $[32, 16, 35, 37]$.

Concernant la bande $\nu_5$, les intervalles utilisés pour les constantes rotationnelles de l'état excité de $[32, 16, 35, 37]$ sont indiqués en table 3.6. L'intervalle du centre de bande de $[32, 16, 35, 37]$ a été choisi à 0.8 $\text{cm}^{-1}$ autour la branche $Q$ observée et a également été divisé en plusieurs sous-intervalles de 0.04 $\text{cm}^{-1}$. Une bonne détermination des constantes

TABLE 3.6 – Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 37]$ de la bande $\nu_5$.

| isotopologue 1 | Intervalle $\text{cm}^{-1}$ | isotopologue 2 | Intervalle $\text{cm}^{-1}$ | MHz |
|---|---|---|---|---|
| Centre de bande | fixé | Centre de bande | multirun | |
| A | fixé | A | 0.0002 | 6 |
| B | fixé | B | 0.0002 | 6 |
| C | fixé | C | 0.0002 | 6 |

de rotation et du centre de bande a été obtenue pour $[32, 16, 35, 37]$ après 10 heures d'optimisation. L'évolution de la fonction de coût de 50.70 à 39.94 est présenté en figure 3.12.

Pour la bande $\nu_2$, les intervalles de valeurs utilisés dans la deuxième procédure d'optimisation sont donnés en table 3.7. Ces intervalles sont centrés sur les valeurs calculées à partir des équations 3.3 et 3.4. Une amélioration du centre de bande a été obtenue pour $[32, 16, 35, 37]$ après 142 minutes de calculs, cependant il n'a pas été possible d'améliorer les constantes

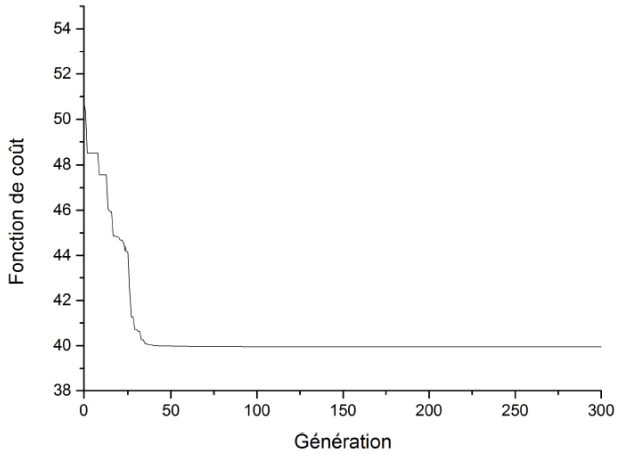



FIGURE 3.12 – Evolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour la bande $\nu_5$ de $[32, 16, 35, 37]$.

TABLE 3.7 – Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 37]$ de la bande $\nu_2$.

| isotopologue 1 | Intervalle $cm^{-1}$ | isotopologue 2 | Intervalle $cm^{-1}$ | MHz |
|---|---|---|---|---|
| Centre de bande | fixé | Centre de bande | 0.1 | 3000 |
| A | fixé | A | 0.0002 | 6 |
| B | fixé | B | 0.0002 | 6 |
| C | fixé | C | 0.0002 | 6 |

rotationnelles malgré des intervalles de seulement 6 MHz. L'évolution de la fonction de coût de cet ajustement est présenté en figure 3.13 avec une évolution de 33.27 à 30.58.

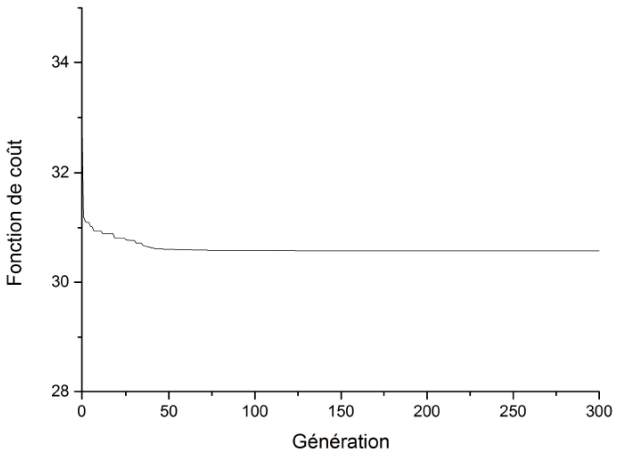



FIGURE 3.13 – Evolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour la bande $\nu_2$ de $[32, 16, 35, 37]$.

### 3.4.6 Analyse subséquente de $[32, 16, 35, 37]$ par diagrammes de Loomis-Wood

Comme pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 35]$, le centre de bande et les constantes de rotation des l'état $v_5 = 1$ de l'isotopologue $[32, 16, 35, 37]$ obtenus par les AEs ont été suffisamment bien optimisés pour compléter l'analyse en utilisant les diagrammes de Loomis-Wood. Les constantes moléculaires expérimentales issues de l'analyse subséquente raie-par-raie sont présentées dans la table 3.8. Bien que les constantes de distorsion centrifuge aient pu être déterminées jusqu'à l'ordre sextique pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 35]$, les termes de distorsion centrifuge sont limités à l'ordre quartique pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 37]$ car les transitions rovibrationnelles observées n'impliquent pas de valeurs de $K_a$ aussi élevées ($K''_{a\ \max} = 17$). La déviation standard IR est très proche de l'erreur expérimentale et la déviation standard adimensionnée IR est très proche de 1, ce qui indique que le modèle théorique est ajusté à la précision expérimentale.

TABLE 3.8 – Paramètres ajustés dans l'analyse IRL de la bande $\nu_5$ pour les deux isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$. Les incertitudes $1\sigma$ [163] sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le nombre $N$ d'attributions expérimentales, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$ et les déviations standard IR sont indiquées. Tous les paramètres sont donnés en MHz à l'exception des centres de bande et des déviations standards.

| | $\nu_5$ | |
|---|---|---|
| | $[32, 16, 35, 35]$ | $[32, 16, 35, 37]$ |
| $\nu$ | 13785076.733(166) | 13732558.918(193) |
| $\nu$ /cm$^{-1}$ | 459.8206648(55) | 458.0688590(64) |
| $A$ | 5072.60485(149) | 5030.3899(107) |
| $B$ | 2809.80863(48) | 2736.64241(225) |
| $C$ | 1952.108147(177) | 1910.689111(106) |
| $D_J$ x $10^3$ | 1.107866(125) | 1.11310(116) |
| $D_{JK}$ x $10^3$ | -2.27428(99) | -4.503(41) |
| $D_K$ x $10^3$ | 7.0492(32) | 13.481(116) |
| $\delta_J$ x $10^3$ | 0.392099(67) | 0.39937(58) |
| $\delta_K$ x $10^3$ | 1.37609(52) | 0.4549(162) |
| $\Phi_J$ x $10^9$ | 0.3298(188) | |
| $\Phi_{JJK}$ x $10^6$ | 0.007092(153) | |
| $\Phi_{JKK}$ x $10^6$ | -0.04437(74) | |
| $\Phi_K$ x $10^6$ | 0.05422(189) | |
| $\phi_J$ x $10^9$ | 0.2038(96) | |
| $\phi_{JK}$ x $10^9$ | 2.927(94) | |
| $\phi_K$ x $10^6$ | 0.02314(45) | |
| $N$ | 2925 | 1532 |
| $J''_{\max}$ | 114 | 125 |
| $K''_{a\ \max}$ | 37 | 17 |
| Déviation standard IR /cm$^{-1}$ | 0.00010 | 0.00014 |
| Déviation standard IR adimensionnée | 0.645 | 0.938 |

Pour la bande $\nu_2$, la situation est différente. Les constantes rotationnelles de $[32, 16, 35, 37]$ obtenues avec les AEs n'ont pas été suffisament optimisées pour être utilisées. Les constantes affinées $[A, B, C]^{(v_2=1)}_{\text{refined}}$ des équations 3.3 et 3.4 ont donc été utilisées avec le centre de bande

ajusté par les AEs pour démarrer l'analyse raie-par-raie. Les constantes moléculaires finales de [32, 16, 35, 37] de la bande $\nu_2$ sont présentées dans la table 3.9. Les constantes de distorsion centrifuge ont été déterminées jusqu'à l'ordre quartique et la déviation standard adimensionnée IR de 0.940 indique que l'ajustement des données est très proche de l'erreur expérimentale. On note également que la fonction de coût calculée avec les paramètres expérimentaux finaux de [32, 16, 35, 37] est légèrement supérieure à celle donnée par l'optimisation globale, ce qui peut expliquer pourquoi les constantes rotationnelles n'ont pas pu être ajustée dans l'optimisation globale. Le minimum global de la fonction de coût ne correspond donc pas au spectre de [32, 16, 35, 37], ce qui peut s'expliquer par les mélange des raies de [32, 16, 35, 37] avec $SO_2$ et la congestion globale des raies observées.

TABLE 3.9 – Paramètres ajustés dans l'analyse IRL de la bande $\nu_2$ pour les deux isotopologues [32, 16, 35, 35] et [32, 16, 35, 37]. Les incertitudes $1\sigma$ [163] sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le nombre $N$ d'attributions expérimentales, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$ et les déviations standard IR sont indiquées. Tous les paramètres sont donnés en MHz à l'exception des centres de bande et des déviations standards.

| | $\nu_2$ | |
|---|---|---|
| | [32, 16, 35, 35] | [32, 16, 35, 37] |
| $\nu$ | 14992447.162(208) | 14940637.482(298) |
| $\nu$ /cm$^{-1}$ | 500.0942072(69) | 498.3660223(100) |
| $A$ | 5083.3117(90) | 5042.5749(238) |
| $B$ | 2823.40404(212) | 2749.4430(58) |
| $C$ | 1959.369498(167) | 1917.742688(230) |
| $D_J$ x $10^3$ | 1.03885(79) | 0.8059(38) |
| $D_{JK}$ x $10^3$ | 1.1666(144) | 2.417(75) |
| $D_K$ x $10^3$ | -0.724(52) | 2.053(279) |
| $\delta_J$ x $10^3$ | 0.34477(40) | 0.23412(192) |
| $\delta_K$ x $10^3$ | 2.3996(65) | 2.162(35) |
| $N$ | 1429 | 854 |
| $J''_{\max}$ | 87 | 87 |
| $K''_{a\ \max}$ | 15 | 12 |
| Déviation standard IR /cm$^{-1}$ | 0.00013 | 0.00014 |
| Déviation standard IR adimensionnée | 0.856 | 0.940 |

### 3.4.7 Comparaison des spectres calculés/experimentaux dans l'IRL

Les spectres de [32, 16, 35, 35] et [32, 16, 35, 37] des bandes $\nu_5$ et $\nu_2$ calculés à partir des paramètres des tables 3.8 et 3.9, respectivement, sont comparés avec le spectre expérimental dans les figures 3.14 et 3.15. Les motifs de chaque branche ($P$, $Q$, $R$) sont bien reproduits, on note qu'une partie des nombreuses raies faibles non prédites par les paramètres de $\nu_2$ appartiennent à $SO_2$.

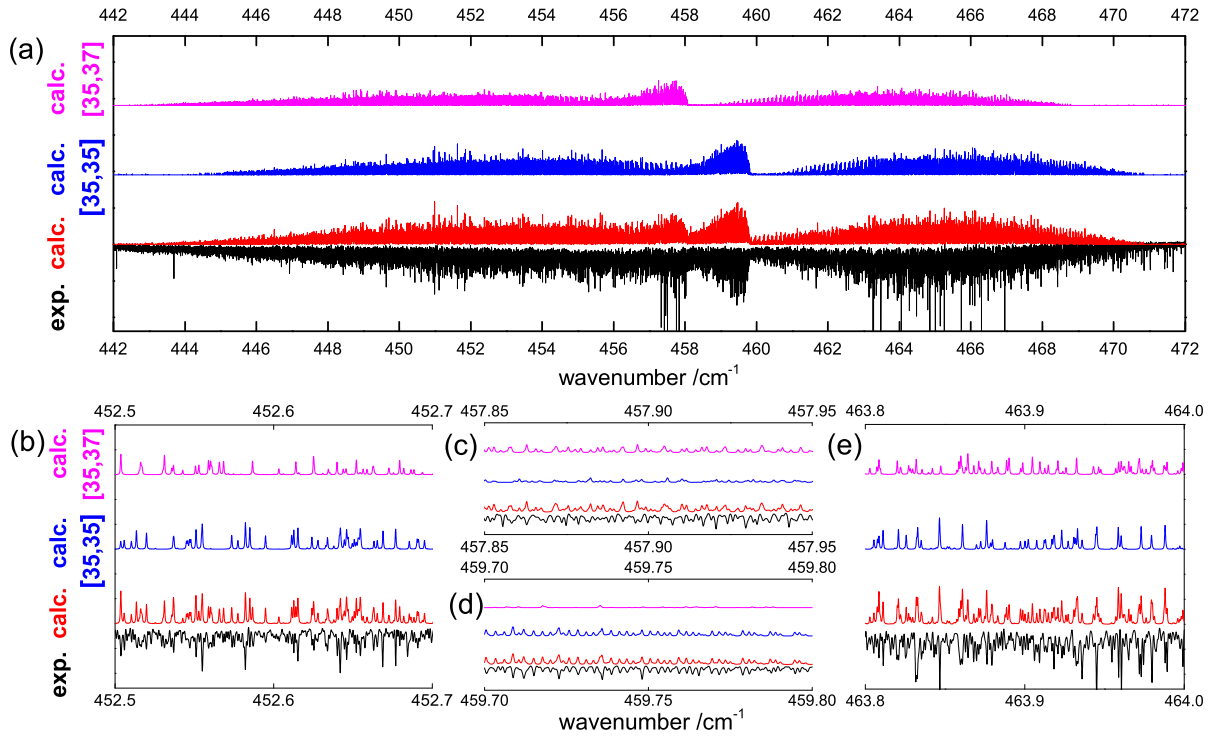



FIGURE 3.14 – (a) Spectre expérimental (noir) et spectres calculés de la bande $\nu_5$ pour les deux isotopologues les plus abondants $[32, 16, 35, 35]$ (bleu) et $[32, 16, 35, 37]$ (rose). Le spectre rouge est le spectre global simulé pour les deux isotopologues. (b) Partie de la branche $P$. (c) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 37]$. (d) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 35]$. (e) Partie de la branche $R$.

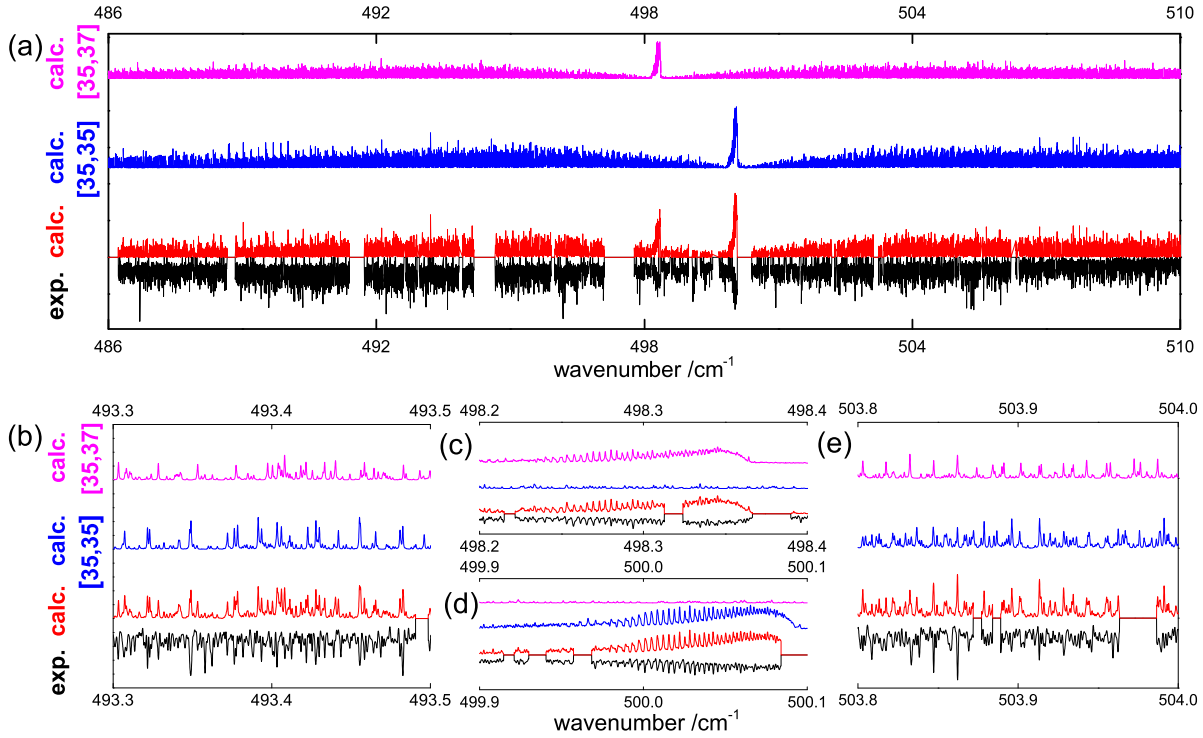



FIGURE 3.15 – (a) Spectre expérimental (noir) et spectres calculés de la bande $\nu_2$ band pour les deux isotopologues les plus abondants $[32, 16, 35, 35]$ (bleu) et $[32, 16, 35, 37]$ (rose). Le spectre rouge est le spectre global simulé pour les deux isotopologues. (b) Partie de la branche $P$. (c) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 37]$. (d) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 35]$. (e) Partie de la branche $R$.

### 3.4.8 Précision relative des paramètres

Afin de comparer les paramètres obtenus par les AEs avec ceux obtenus aux différentes étapes de l'analyse, la précision relative des paramètres a été quantifiée en utilisant un paramètre $\delta$ défini par :

$$\delta = \frac{|\text{experience} - \text{calcule}|}{\text{experience}}. \tag{3.5}$$

La précision relative des centres de bande et des constantes de rotation a été estimée à chaque étape, la comparaison des différentes valeurs obtenues est présenté en figure 3.16.

Pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 35]$ de $v_5 = 1$ de la figure 3.16(a), les AEs permettent d'atteindre une précision relative de plus de $10^{-4}$ alors que les valeurs MP2/6-311++G(3df,3pd) sont proche de 1%. L'efficacité des AEs est également remarquable pour l'estimation des centres de bandes rovibrationnelles (figure 3.16(e)) avec une amélioration de 3 ordres de grandeur par rapport aux valeurs initiales *ab initio* : une précision relative de $3 \times 10^{-6}$ est atteinte pour le centre de bande $\nu_5$. Pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 35]$ de l'état $v_5 = 1$, l'évolution de la précision relative $\delta$ des constantes de rotation de la figure 3.16(c) n'est pas significative par rapport aux constantes affinées par l'équation 3.3, elle atteint toutefois plus de $10^{-4}$. Quant au centre de bande, une amélioration significative est obtenue avec les AEs (3.16(e)).

Concernant les valeurs de $\delta$ pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 35]$ de $v_2 = 1$ (figure 3.16(b)), une nette amélioration est obtenue avec les AEs pour une précision relative autour de $10^{-4}$. Pour $[32, 16, 35, 37]$, les constantes de rotation estimées par l'équation 3.3 sont légèrement meilleures que celle obtenue par les AEs (3.16(d)), ce qui justifie leur utilisation pour démarrer l'analyse raie-par-raie au lieu des constantes optimisées par les AEs. Enfin, les centres de bande de $\nu_2$ obtenus avec les AEs sont très proches des valeurs expérimentales avec des précisions relatives $\delta$ supérieures à $10^{-4}$ alors que la précision relative *ab initio* de $[32, 16, 35, 35]$ est limitée à 1% (voir figure 3.16(f)). Les AEs permettent donc une très bonne détermination des centres de bande, cruciale pour démarrer l'attribution à l'aide des diagrammes de Loomis-Wood dans le cas de spectres très denses.

### 3.4.9 Pouvoir prédictif de la méthode de calcul CCSD(T)

Tous les calculs *ab initio* utilisés dans cette étude ont été faits au niveau MP2/6-311++G(3df,3pd) permettant une précision acceptable et un coût de calcul raisonnable pour des molécules de taille moyenne en utilisant des serveur de calculs accessibles.

Un meilleur accord quantitatif a été toutefois obtenu obtenu à un coût de calcul beaucoup plus élevé en utilisant des techniques de clusters couplés améliorées d'un traitement per-

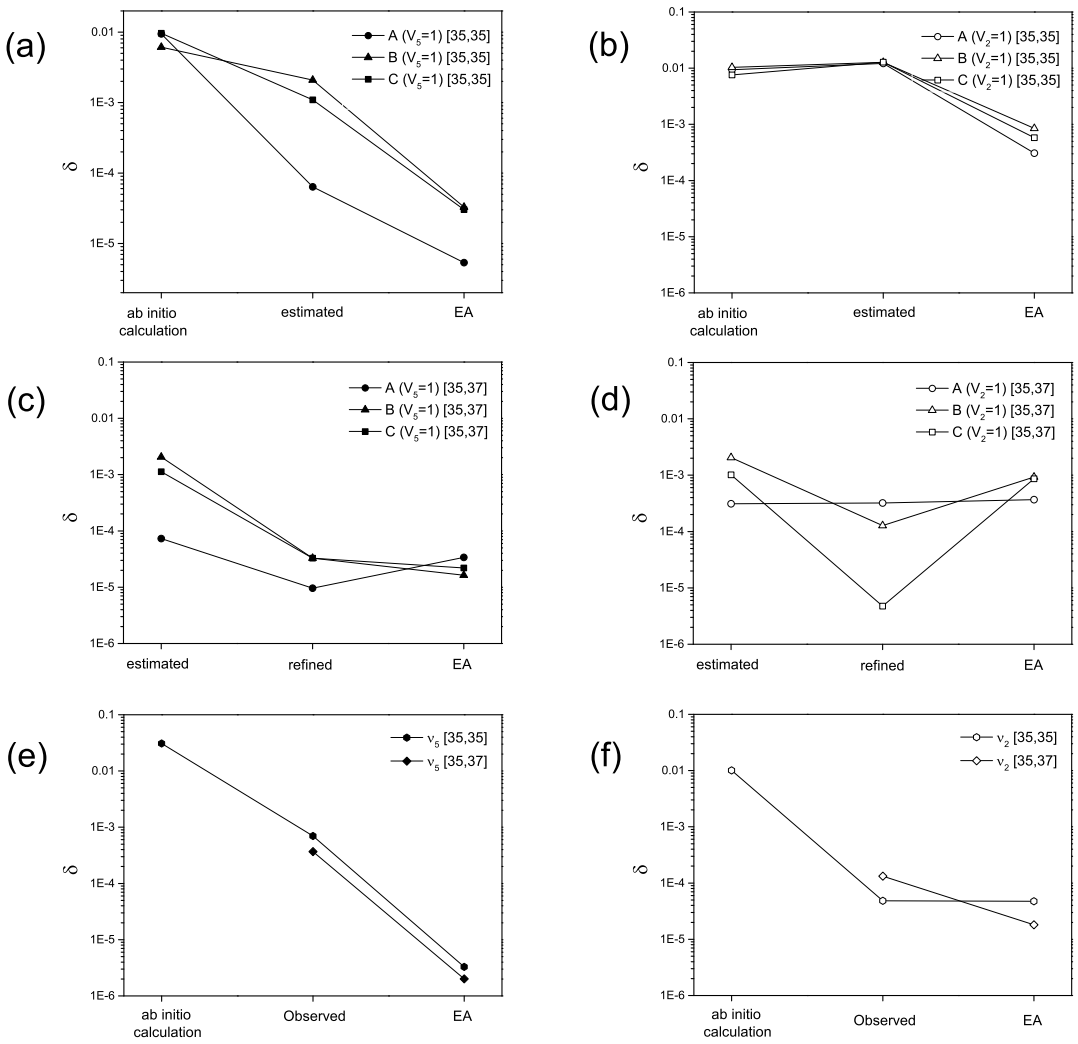



FIGURE 3.16 – Évolution de la précision relative $\delta = |\text{expérience} - \text{calcul}|/\text{expérience}$ à chaque étape de l'analyse : calculé au niveau MP2/6-311++G(3df,3pd), estimé à partir de l'équation 3.1, affinée à partir l'équation 3.3, observé (à partir de l'intensité maximale de la branche Q dans le spectre expérimental) et obtenu par les EAs. $\delta$ est calculé pour chaque paramètre optimisé EA : constantes de rotation $A$, $B$, $C$ et centres de bandes rovibrationnelles : (a) pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 35]$ de $v_5 = 1$, (b) pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 35]$ de $v_2 = 1$, (c) pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 37]$ de $v_5 = 1$, (d) pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 37]$ de $v_2 = 1$, (e) pour le centre de la bande des deux isotopologues de $v_5 = 1$ et (f) pour le centre de la bande des deux isotopologues de $v_2 = 1$.

turbatif de triple excitation CCSD(T) [164]. Les calculs CCSD(T) ont été réalisés par S. Thorwirth (Université de Cologne, Allemagne) à l'aide du programme $C_{FOUR}$ et comparés aux constantes moléculaires de l'analyse rovibrationnelle présentée ici.

Les constantes de rotation calculées à partir des constantes d'interaction rotation-vibration CCSD(T)/cc-pV(Q+$d$)Z et les fréquences de vibration harmoniques et anharmoniques calculés au niveau CCSD(T)/cc-pV(T+$d$)Z sont résumées dans les tables 3.10 et 3.11 pour les deux isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$. Les constantes de rotation des états $v_2 = 1$ et $v_5 = 1$ calculées avec cette méthode ont été comparées à celles déterminées par les AEs pour les isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$. Dans le cas de $v_5 = 1$, les constantes de rotation déterminées par les AEs sont plus proches des valeurs expérimentales que les constantes CCSD(T). Par exemple, pour la constante de rotation $A$ de $v_5 = 1$, la précision relative $\delta$ des AEs est supérieure d'un ordre de grandeur à celle des calculs CCSD(T). Concernant $v_2 = 1$, les calculs CCSD(T) et les AEs fournissent le même niveau de précision sur les constantes de rotation. Bien que la prédiction des constantes rotationnelles par la méthode CCSD(T) puisse être considérée plus ou moins compétitive avec les AEs, les méthodes de chimie quantique les plus avancées n'égalent pas les AEs pour la détermination des centres de bande. En effet, les précisions relatives obtenues pour les centres de bandes $\nu_2$ et $\nu_5$ des deux isotopologues sont améliorées de trois ordres de grandeur avec les AEs en comparaison avec les calculs CCSD(T).

TABLE 3.10 – Constantes d'interaction rotation-vibration *ab initio* $\alpha_i$ calculées au niveau CCSD(T)/cc-pV(Q+$d$)Z à l'aide du programme $C_{FOUR}$. Les constantes de rotation associées à chaque état $v_i = 1$ excité des isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$ ont été calculées en MHz en soustrayant les valeurs $\alpha$ des valeurs GS expérimentales :$A_i = A_0^{exp.} - \alpha_i$.

| | $[32, 16, 35, 35]$ | | | $[32, 16, 35, 37]$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha_i$ $A$ (MHz) | $\alpha_i$ $B$ (MHz) | $\alpha_i$ $C$ (MHz) | $\alpha_i$ $A$ (MHz) | $\alpha_i$ $B$ (MHz) | $\alpha_i$ $C$ (MHz) |
| $v_1 = 1$ | 9.28261125 | 0.57643643 | 0.88762055 | 9.13606835 | 0.54519679 | 0.84715879 |
| $v_2 = 1$ | 3.09398114 | -0.92695915 | 0.73047900 | 3.09226993 | -0.94175523 | 0.70058529 |
| $v_3 = 1$ | 7.33509350 | 5.93605724 | 1.55380218 | 7.22497133 | 5.70569126 | 1.51675910 |
| $v_4 = 1$ | -21.25337155 | 7.81908063 | 7.41187019 | -20.87526600 | 7.52976664 | 7.14952588 |
| $v_5 = 1$ | 14.39400520 | 12.57351189 | 8.09719487 | 14.17391957 | 12.22736983 | 7.86600250 |
| $v_6 = 1$ | 11.55805290 | -3.88185626 | 0.34123641 | 11.47839017 | -3.72769086 | 0.40167103 |
| | $A_i$ | $B_i$ | $C_i$ | $A_i$ | $B_i$ | $C_i$ |
| **GS** | **5086.7483** | **2822.5301** | **1960.3139** | **5044.3671** | **2748.9423** | **1918.6579** |
| $v_1 = 1$ | 5077.4657 | 2821.9537 | 1959.4263 | 5035.2310 | 2748.3971 | 1917.8107 |
| $v_2 = 1$ | 5083.6543 | 2823.4571 | 1959.5834 | 5041.2748 | 2749.8841 | 1917.9573 |
| $v_3 = 1$ | 5079.4132 | 2816.5940 | 1958.7601 | 5037.1421 | 2743.2366 | 1917.1411 |
| $v_4 = 1$ | 5108.0017 | 2814.7110 | 1952.9020 | 5065.2424 | 2741.4125 | 1911.5084 |
| $v_5 = 1$ | 5072.3543 | 2809.9566 | 1952.2167 | 5030.1932 | 2736.7149 | 1910.7919 |
| $v_6 = 1$ | 5075.1902 | 2826.4120 | 1959.9727 | 5032.8887 | 2752.6700 | 1918.2562 |

TABLE 3.11 – Modes de vibration harmonique et anharmonique des isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$ calculés avec le programme $C_{FOUR}$ au niveau CCSD(T)/cc-pV(T+$d$)Z.

| | Mode de vibration | $[32, 16, 35, 35]$ | | | $[32, 16, 35, 37]$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $E_{harm}$ $cm^{-1}$ | $E_{anharm}$ $cm^{-1}$ | Intensité km/mole | $E_{harm}$ $cm^{-1}$ | $E_{anharm}$ $cm^{-1}$ | Intensité km/mole |
| $\nu_4$ | Cisaillement $SCl_2$ | 192 | 190 | 0.05 | 190 | 187 | 0.05 |
| $\nu_6$ | Balancement $SCl_2$ | 283 | 280 | 3 | 281 | 279 | 3 |
| $\nu_3$ | Hochement $SCl_2$ | 354 | 342 | 8 | 344 | 340 | 8 |
| $\nu_5$ | élongation antisym. $SCl_2$ | 461 | 456 | 170 | 459 | 454 | 166 |
| $\nu_2$ | élongation sym. $SCl_2$ | 501 | 496 | 71 | 499 | 494 | 73 |
| $\nu_1$ | élongation SO | 1276 | 1259 | 142 | 1276 | 1259 | 147 |

## 3.5 Analyse complémentaire du spectre submillimétrique

Les nouvelles données recueillies pour les bandes $\nu_2$ et $\nu_5$ ont permis de prédire les transitions de rotation pure dans les états vibrationnels excités $v_2 = 1$ et $v_5 = 1$ avec une grande précision. Le spectre submillimétrique de $SOCl_2$ publié dans [155] est un spectre d'absorption mesuré en modulation 2F à température ambiante en utilisant la chaîne de multiplication de fréquence du LPCA. L'échantillon de $SOCl_2$ injecté dans la cellule avec un flux continu de 15 $\mu$bar maintenu par le groupe de pompage à travers la cellule d'absorption en simple passage a été sondé dans la gamme 70–110 et 140–660 GHz à l'aide du bolomètre InSb refroidi à l'He liquide. Une fréquence de modulation de 11 kHz a été utilisée avec une profondeur de modulation de 60 kHz délivrée par le synthétiseur, une constante de temps de 10 ms et un pas de 100 kHz. Dans une étude précédente [155], les transitions de rotation pure des trois isotopologues les plus abondants $[32, 16, 35, 35]$, $[32, 16, 35, 37]$, et $[32, 16, 37, 37]$ ont été attribuées dans l'état fondamental, les états de vibration excités $v_3 = 1$ et $v_6 = 1$ ont également été attribués pour $[32, 16, 35, 35]$. Dans cette nouvelle étude, les transitions de rotation pures de $[32, 16, 35, 35]$ dans les états de vibration excités $v_2 = 1$ et $v_5 = 1$ ont pu être identifiées. De plus, l'état $v_4 = 1$ dont la bande rovibrationnelle n'est quasiment pas active dans l'IRL, a pu être analysé dans le domaine submillimétrique. L'analyse a été effectuée à l'aide de ASCP/SVIEW et SPFIT/SPCAT permettant 5172, 2517 et 662 attributions pour les états $v_4 = 1$, $v_5 = 1$ et $v_2 = 1$, respectivement. L'ensemble des paramètres moléculaires des états $v_5 = 1$, $v_2 = 1$ et $v_4 = 1$ résultant de l'analyse sont présentés dans la table 3.12. Pour l'ensemble des états étudiés, la déviation standard sur les données submillimétriques se situe autour de l'erreur expérimentale de 100 kHz, ce qui se traduit par une déviation standard adimensionnée proche de 1 (voir table 3.12). Cette analyse a permis de sonder des transitions avec des valeurs $J$ et $K_a$ plus élevées que dans l'IRL, améliorant ainsi les paramètres obtenus à partir de l'analyse rovibrationnelle de $v_5 = 1$ et $v_2 = 1$ de $[32, 16, 35, 35]$ (voir table 3.8 et 3.9). On note que les déviations standard IR de l'étude rovibrationnelle des états

$v_5 = 1$ et $v_2 = 1$ n'ont pas été détériorées par l'ajout des nouvelles données submillimétriques. Par ailleurs, le centre de bande de $v_4 = 1$ n'a pas été déterminé expérimentalement car le spectre de rovibration de $\nu_4$ était trop faible pour être mesuré dans l'IRL. Néanmoins, l'analyse submillimétrique du spectre de rotation pure dans l'état excité $v_4 = 1$ a permis de déterminer les constantes de rotation avec un degré de précision similaire aux autres bandes, et contrairement aux états $v_6 = 1$ et $v_3 = 1$ où les constantes de distorsion étaient limitées à l'ordre sextique, le terme octique $L_K$ a du être ajusté pour $v_4 = 1$. Enfin, il n'a pas été possible d'attibuer les transitions de rotation pure dans les états vibrationnellement excités des isotopologues moins abondants en raison d'une intensité trop faible.

Table 3.12 – Résumé des paramètres ajustés à partir des données rotationnelles et rovibrationnelles de [32, 16, 35, 35]. Les incertitudes $1\sigma$ [163] sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le nombre $N$ d'attributions expérimentales, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$ et les déviations standard IR sont indiquées. Tous les paramètres sont donnés en MHz à l'exception des centres de bande et des déviations standards.

| | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_2$ |
|---|---|---|---|
| $\nu$ | [5810457.503] | 13785076.908(114) | 14992446.403(214) |
| $\nu$ /cm$^{-1}$ | [193.816] | 459.8206706(38) | 500.0941819(71) |
| $A$ | 5108.588988(154) | 5072.603864(181) | 5083.20984(39) |
| $B$ | 2814.471870(78) | 2809.806675(142) | 2823.42643(32) |
| $C$ | 1952.767488(93) | 1952.107746(127) | 1959.372070(226) |
| $D_J$ x $10^3$ | 1.1177627(148) | 1.1075380(296) | 1.060820(66) |
| $D_{JK}$ x $10^3$ | -2.218849(64) | -2.278275(118) | 0.928374(224) |
| $D_K$ x $10^3$ | 7.152212(149) | 7.059216(126) | -0.843020(307) |
| $\delta_J$ x $10^3$ | 0.3942978(66) | 0.3919922(143) | 0.355380(33) |
| $\delta_K$ x $10^3$ | 1.314005(64) | 1.376396(130) | 2.361660(301) |
| $\Phi_J$ x $10^9$ | 0.40072(99) | 0.28576(234) | 8.0886(59) |
| $\Phi_{JJK}$ x $10^6$ | 0.0063842(104) | 0.0074521(271) | -0.100477(65) |
| $\Phi_{JKK}$ x $10^6$ | -0.0449768(287) | -0.048894(79) | -0.045991(191) |
| $\Phi_K$ x $10^6$ | 0.064268(61) | 0.064684(57) | 0.016573(138) |
| $\phi_J$ x $10^9$ | 0.22127(50) | 0.18548(123) | 4.01900(312) |
| $\phi_{JK}$ x $10^9$ | 1.4046(79) | 3.2571(195) | -18.391(50) |
| $\phi_K$ x $10^6$ | 0.0191803(304) | 0.023082(92) | -0.044366(220) |
| $L_K$ x $10^{12}$ | -0.2399(70) | | |
| $N$ | 5172 | 5442 | 2091 |
| $J''_{\max}$ | 106 | 114 | 90 |
| $K''_{a\ \max}$ | 64 | 60 | 60 |
| Déviation standard submm /MHz | 0.091316 | 0.136071 | 0.168047 |
| Déviation standard IR /cm$^{-1}$ | | 0.00010 | 0.00013 |
| Déviation standard adimensionnée | 0.91316 | 0.95480 | 1.08982 |

La contribution de chaque état dans le spectre submillimétrique est représentée dans la figure 3.17(a). Des comparaisons entre les spectres expérimentaux et calculés sont présentées dans la figure 3.17(b) pour deux gammes de fréquences : 255-295 GHz (gauche) et 273.5-274.5 GHz (droite). Les nouvelles attributions sont marquées avec des triangles dans le spectre bâton (figure 3.17(b)). On note que les états $v_5 = 1$ et $v_2 = 1$ sont significativement plus faibles en intensité que les autres états en raison de leur distribution de Boltzmann à T=293K (voir table 3.2).

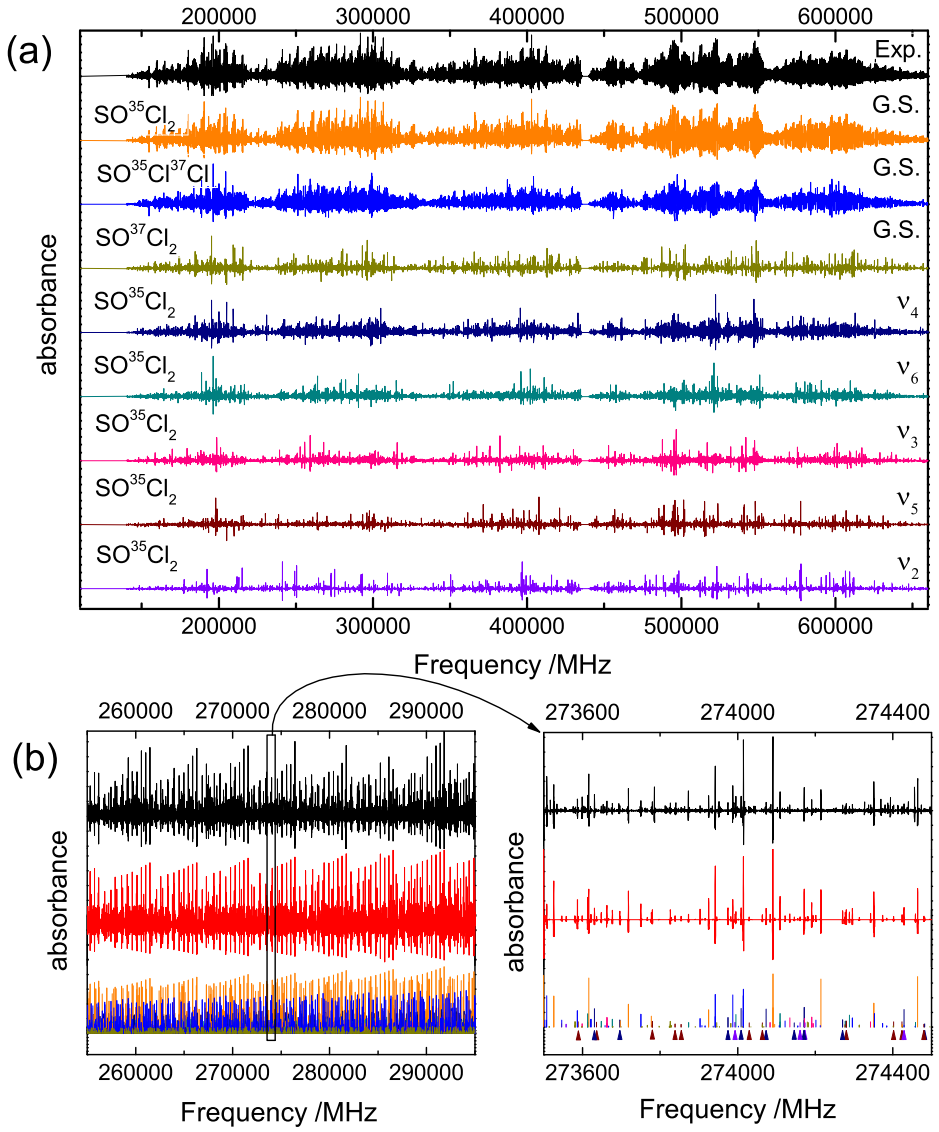



FIGURE 3.17 – (a) Spectre submillimétrique expérimental du chlorure de thionyle (en noir) et toutes les contributions individuelles expérimentales considérées dans l'analyse. (b) Comparaison entre le spectre expérimental (en noir), la simulation théorique globale (en rouge) et les contributions individuelles (la couleur de chaque contribution est en accord avec la figure (a)). Les triangles sur le spectre bâton 273.5-274.5 GHz permettent d'identifier les nouvelles attributions de cette étude.

## 3.6 Ajustement global de $SOCl_2$

Un ajustement global des données a été réalisé pour chaque isotopologue en incluant les attributions des études précédentes [152, 155, 156, 157, 158, 159, 160] ainsi que les nouvelles données. La table 3.13 résume l'origine des différentes données utilisées.

TABLE 3.13 – Origine des données utilisées dans l'ajustement global.

| Ref. | [32, 16, 35, 35] | [32, 16, 35, 37] |
|---|---|---|
| [159] | G.S. ← G.S. | |
| [160] | G.S. ← G.S. | G.S. ← G.S. |
| [157] | | G.S. ← G.S. |
| [156] | | G.S. ← G.S. |
| [158] | G.S. ← G.S. | |
| [152] | $v_3$ ← G.S., $v_6$ ← G.S. | |
| [155] | G.S. ← G.S., $v_3$ ← $v_3$, $v_6$ ← $v_6$, | G.S. ← G.S., $v_3$ ← G.S. |
| | $v_3$ ← G.S., $v_6$ ← G.S. | $v_6$ ← G.S. |
| Ce travail | $v_2$ ← $v_2$, $v_5$ ← $v_5$, $v_4$ ← $v_4$, | $v_2$ ← G.S., $v_5$ ← G.S. |
| | $v_2$ ← G.S., $v_5$ ← G.S. | |

Les ajustements globaux incluent 38910 et 15258 transitions expérimentales avec 104 et 54 paramètres pour $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$, respectivement. L'ensemble des paramètres correspondant à ces ajustements est présenté dans la table 3.14.

L'ajustement global de l'ensemble des données ne détériore ni la déviation standard des ajustements individuels de chaque état, ni la précision de leurs paramètres. Dans la figure 3.18, les niveaux d'énergie rovibrationnels de $[32, 16, 35, 35]$ ont été calculés jusqu'à $J = 80$ à partir des paramètres de la table 3.14. Les fréquence de vibration de deux bandes de combinaison $\nu_4 + \nu_6 = 474.017$ cm$^{-1}$ et $2\nu_4 = 387.023$ cm$^{-1}$ calculées au niveau anharmonique MP2/6-311++G(3df,3pd) sont indiquées. Pour les bandes fondamentales, les lignes pleines représentent l'énergie des équilibres relatifs, c'est à dire l'énergie des axes stationnaires classiques de rotation [165, 166, 167]. La figure 3.18 montre qu'un chevauchement entre les niveaux d'énergie des différentes bandes commence à apparaître pour $J > 20$. Néanmoins, toutes les transitions expérimentales ont pu être ajustées sans tenir compte d'interactions de Coriolis ou de Fermi entre les bandes fondamentales et les bandes de combinaison. En effet, les diagrammes de Loomis-Wood utilisés pour attribuer les raies rovibrationnelles ne présentent pas de signature d'interaction possible. Cependant, dans la table 3.14, nous pouvons immédiatement remarquer que les constantes de distorsion à l'ordre quartique et sextique sont très proches des valeurs de l'état fondamental pour tous les modes vibratoires excités sauf pour $v_2 = 1$ où plusieurs constantes de distorsion sont assez différentes. Cela suggère que la vibration d'élongation symétrique SCl est plus fortement couplée à la rotation par rapport aux autres modes de vibration. La possibilité d'une interaction avec un autre état ne peut pas être totalement exclue et $\nu_4 + \nu_6$ est le niveau le plus proche de $\nu_2$, mais nous n'avons

TABLE 3.14 – Résumé des paramètres de l'ajustement global à partir de l'ensemble des données rotationnelles et rovibrationnelles de la table 3.13, les valeurs entre crochets ont été reliées aux valeurs de l'état fondamental dans l'ajustement. Les incertitudes $1\sigma$ [163] sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le nombre $N$ d'attributions expérimentales, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$ et les différentes déviations standard sont indiquées. Tous les paramètres (sauf indication contraire) sont donnés en MHz. Pour $\nu_4$, le centre de bande de l'isotopologue [32, 16, 35, 35] a été fixé sur la valeur anharmonique MP2/6-311++G(3df,3pd). Enfin, il n'a pas été possible d'identifier l'isotopologue [32, 16, 35, 37] dans le spectre submillimétrique, c'est pourquoi aucun paramètre n'est indiqué.

| | | | [32, 16, 35, 35] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | GS | $\nu_4$ | $\nu_6$ | $\nu_3$ | $\nu_5$ | $\nu_2$ |
| $\nu$ | | [5810457.503] | 8505880.092(93) | 10371817.238(93) | 13785076.825(119) | 14992446.406(195) |
| $\nu$ /cm$^{-1}$ | | [193.816] | 283.7256197(31) | 345.9665833(31) | 459.8206678(40) | 500.0941820(63) |
| $A$ | 5086.7482538(117) | 5108.588988(168) | 5074.500612(147) | 5079.016861(138) | 5072.603762(188) | 5083.20983(36) |
| $B$ | 2822.5300707(108) | 2814.471870(84) | 2826.464556(83) | 2816.388811(88) | 2809.806700(147) | 2823.426440(293) |
| $C$ | 1960.3139092(89) | 1952.767488(101) | 1959.792902(84) | 1958.578914(97) | 1952.107813(133) | 1959.372087(206) |
| $D_J$ x $10^3$ | 1.1251411(35) | 1.1177627(161) | 1.1345716(148) | 1.1250666(173) | 1.1075441(309) | 1.060820(60) |
| $D_{JK}$ x $10^3$ | -2.2267518(265) | -2.218849(70) | -2.199020(73) | -2.236782(69) | -2.278293(122) | 0.928383(204) |
| $D_K$ x $10^3$ | 6.987419(74) | 7.152212(162) | 6.900814(118) | 7.000837(112) | 7.059185(131) | -0.843033(280) |
| $\delta_J$ x $10^3$ | 0.39436937(157) | 0.3942978(72) | 0.3956810(74) | 0.3933108(91) | 0.3919906(149) | 0.3553806(297) |
| $\delta_K$ x $10^3$ | 1.248369(34) | 1.314005(70) | 1.249262(70) | 1.238510(90) | 1.376406(135) | 2.361658(274) |
| $\Phi_J$ x $10^9$ | 0.417539(303) | 0.40072(107) | 0.42668(98) | 0.40195(122) | 0.28617(245) | 8.0885(53) |
| $\Phi_{JJK}$ x $10^6$ | 0.0056633(62) | 0.0063842(113) | 0.0053979(114) | 0.0055910(141) | 0.0074508(283) | -0.100479(59) |
| $\Phi_{JKK}$ x $10^6$ | -0.0415658(193) | -0.0449768(312) | -0.0413109(312) | -0.040152(42) | -0.048894(82) | -0.045983(174) |
| $\Phi_K$ x $10^6$ | 0.059657(33) | 0.064268(67) | 0.059133(43) | 0.058436(46) | 0.064680(59) | 0.016567(126) |
| $\phi_J$ x $10^9$ | 0.222193(143) | 0.22127(55) | 0.21879(53) | 0.21572(69) | 0.18537(128) | 4.01904(284) |
| $\phi_{JK}$ x $10^9$ | 1.2010(40) | 1.4046(86) | 1.1099(86) | 1.1083(112) | 3.2578(204) | -18.391(45) |
| $\phi_K$ x $10^6$ | 0.0170029(200) | 0.019180(33) | 0.0173419(311) | 0.015719(48) | 0.023082(96) | -0.044376(200) |
| $L_K$ x $10^{12}$ | -0.1806(43) | -0.2399(77) | [-0.1806] | [-0.1806] | | |
| $N$ | 9363 | 5172 | 7760 | 9082 | 5442 | 2091 |
| Déviation standard | submm : 0.100017 MHz / IR : 0.00012 cm$^{-1}$ / adimensionnée : 0.99313 | | | | | |
| | | | [32, 16, 35, 37] | | | |
| | GS | $\nu_4$ | $\nu_6$ | $\nu_3$ | $\nu_5$ | $\nu_2$ |
| $\nu$ | | | 8455900.87(41) | 10316192.76(35) | 13732558.936(216) | 14940637.49(33) |
| $\nu$ /cm$^{-1}$ | | | 282.058492(13) | 344.111150(11) | 458.0688596(72) | 498.366023(11) |
| $A$ | 5044.367089(127) | | 5032.28214(169) | 5036.6866(58) | 5030.3903(118) | 5042.5748(262) |
| $B$ | 2748.942296(60) | | 2752.44067(48) | 2742.96417(123) | 2736.64237(248) | 2749.4430(64) |
| $C$ | 1918.657984(64) | | 1918.70317(32) | 1916.957178(295) | 1910.689110(124) | 1917.742719(258) |
| $D_J$ x $10^3$ | 1.0725459(100) | | 1.135913(37) | 1.092708(243) | 1.11303(128) | 0.8059(42) |
| $D_{JK}$ x $10^3$ | -2.133234(44) | | -2.19409(33) | -2.2426(39) | -4.501(45) | 2.417(82) |
| $D_K$ x $10^3$ | 6.868634(127) | | 6.82413(148) | 6.9735(206) | 13.476(129) | 2.053(307) |
| $\delta_J$ x $10^3$ | 0.3734161(46) | | 0.3963764(230) | 0.393767(126) | 0.39934(64) | 0.23412(211) |
| $\delta_K$ x $10^3$ | 1.230534(47) | | 1.255594(263) | 1.24102(207) | 0.4557(179) | 2.162(39) |
| $\Phi_J$ x $10^9$ | 0.38234(61) | | [0.38234] | [0.38234] | | |
| $\Phi_{JJK}$ x $10^6$ | 0.0054106(77) | | [0.0054106] | [0.0054106] | | |
| $\Phi_{JKK}$ x $10^6$ | -0.0397888(230) | | [-0.0397888] | [-0.0397888] | | |
| $\Phi_K$ x $10^6$ | 0.058070(54) | | [0.058070] | [0.058070] | | |
| $\phi_J$ x $10^9$ | 0.203364(314) | | [0.203364] | [0.203364] | | |
| $\phi_{JK}$ x $10^9$ | 1.1677(55) | | [1.1677] | [1.1677] | | |
| $\phi_K$ x $10^6$ | 0.0167413(243) | | [0.0167413] | [0.0167413] | | |
| $L_K$ x $10^{12}$ | -0.2216(64) | | [-0.2216] | [-0.2216] | | |
| $N$ | 7770 | | 2498 | 2604 | 1532 | 854 |
| Déviation standard | submm : 0.090167 MHz / IR : 0.000292 cm$^{-1}$ / adimensionnée : 1.03556 | | | | | |

trouvé aucune preuve de cette perturbation.

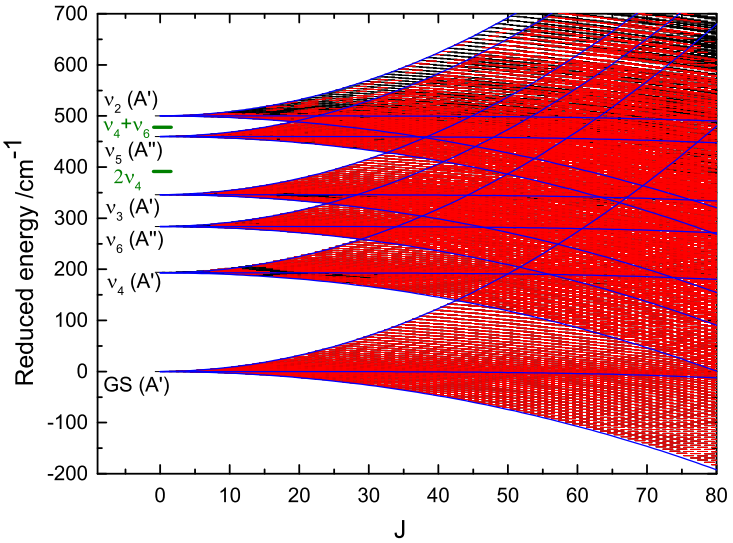



FIGURE 3.18 – Énergies rovibrationnelles calculées pour l'état fondamental et les bandes de rovibration $\nu_2$, $\nu_3$, $\nu_4$, $\nu_5$ et $\nu_6$ de $[32, 16, 35, 35]$ pour $J_{max} = 80$. Pour plus de visibilité, nous n'avons pas tracé les énergies rovibrationnelles $E$ mais les énergies réduites $E - B^{(v)} J\,(J+1)$. Chaque bande est calculée à partir de sa propre constante de rotation effective $B^{(v)}$. Les niveaux rouges correspondent aux niveaux d'énergie impliqués dans des transitions attribuées. Les courbes représentent l'énergie des axes de rotation stationnaires classiques (équilibres relatifs). Les deux niveaux verts représentent les niveaux d'énergie des bandes de combinaison $\nu_4 + \nu_6$ (474.017 $cm^{-1}$) et harmonique 2 $\nu_4$ (387.023 $cm^{-1}$) calculées au niveau anharmonique MP2/6-311++G(3df,3pd) [152].

## 3.7 Conclusions

Les spectres rovibrationnels des bandes $\nu_2$ et $\nu_5$ de $SOCl_2$ mesurés dans la région 420 $cm^{-1}$ – 550 $cm^{-1}$ en utilisant le spectromètre IRL-TF et la source synchrotron de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL ont été analysés malgré la forte densité de raies et la présence de la bande fondamentale $\nu_2$ de $SO_2$ produite par l'hydrolyse de $SOCl_2$ avec l'eau résiduelle de la cellule. La stratégie a consisté à utiliser les AEs dans un premier temps pour ajuster les constantes de rotation et le centre de bande de l'état excité en maximisant la correspondance entre les spectres expérimentaux et calculés. Les paramètres obtenus étaient suffisamment bien déterminés pour être utilisés comme valeurs de départ dans l'analyse raie-par-raie traditionnelle par diagrammes de Loomis-Wood (LWWa). En plus d'un gain de temps obtenu par les AEs, ces deux approches sont complémentaires et deviennent très performantes pour l'analyse de spectres très congestionnés. L'analyse complémentaire du spectre submillimétrique de rotation pure [155] a permis non seulement d'affiner les constantes moléculaires pour $v_2 = 1$ et $v_5 = 1$ de $[32, 16, 35, 35]$ mais aussi d'analyser l'état vibrationnel $v_4 = 1$ quais-inactif dans l'IRL. Un ajustement global incluant l'ensemble des données micro-onde, submillimétriques et infrarouge lointain du chlorure de thionyle a été effectué et n'a révélé aucune résonance majeure dans les niveaux d'énergie de $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$. En plus de l'analyse globale des modes de vibration fondamentaux de $SOCl_2$, cet étude a mis en évidence une méthode particulièrement efficace pour démêler une analyse difficile dans des spectres de haute résolution-rovibration très congestionnés. Même avec la méthode CCSD(T), le calcul des fréquences vibrationnelles anharmoniques ne permettent pas d'atteindre le niveau de précision obtenu par la procédure EA. Concernant les constantes de rotation, la précision relative $\delta$ obtenue avec les AEs dans les états $v_2 = 1$ et $v_5 = 1$ des isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$ montre qu'ils sont compétitifs avec le plus haut niveau de théorie des méthodes de chimie quantique. Par ailleurs, l'analyse du mode $\nu_1$ symétrique ($A'$) correspondant au mode d'élongation SO et calculé à 1259 $cm^{-1}$ au niveau anharmonique CCSD(T)/cc-pV(T+$d$)Z reste à mesurer dans la région IRM. Une connaissance globale du spectre IR comprenant les bandes harmoniques et mixtes pourrait être obtenue par la construction d'une surface d'énergie potentielle en six dimensions de $SOCl_2$.

Enfin, cette étude est un premier pas vers l'automatisation de l'analyse des spectres de rotation pure et de rovibration. Plusieurs pistes de recherche sont possible. Tout d'abord, il faudrait explorer les possibilités d'améliorer l'utilisation des AEs en collaboration avec l'équipe OSME (Optimisation, Simulation, Modélisation Evolutionnaire) du LISIC de l'Université du Littoral Côte d'Opale, spécialisée dans le développement de ce type d'algorithmes. Par ailleurs, l'Hamiltonien interne du programmes ga contenant les AEs ne permet pas de

traiter tous les effets moléculaires. Bien que j'ai pu participer à l'implémentation du Hamiltonien de type Watson en réduction S et des constantes de distorsion centrifuge d'ordre sextique, de nombreux effets restent à implémenter comme par exemple le traitement de la rotation interne dans le cas de barrière de potentiel moyenne ou basse ou le couplage nucléaire quadrupolaire.

# Chapitre 4

# Spectroscopie rotationnelle des nitrotoluènes : vers la détection haute-résolution de marqueurs/vapeurs d'explosifs.

## Sommaire


**4.1 Introduction générale . . . . . 132**

**4.2 Méthodes expérimentales et méthodes de calculs . . . . . 135**

4.2.1 Propriétés spectroscopiques des mono-nitrotoluènes . . . . . 135

4.2.2 Méthodes expérimentales . . . . . 137

4.2.3 Calculs de chimie quantique . . . . . 145

**4.3 Résultats et discussions spécifiques au 3-NT . . . . . 151**

4.3.1 Analyse du spectre micro-onde refroidi par jet moléculaire . . . . . 151

4.3.2 Analyse du spectre millimétrique à température ambiante . . . . . 152

4.3.3 Constantes de couplage nucléaire quadrupolaire . . . . . 158

4.3.4 Potentiel de rotation interne . . . . . 160

4.3.5 Limites du modèle théorique . . . . . 162

**4.4 Influence de l'isomérie : étude préliminaire des 2-NT et 4-NT . 167**

4.4.1 Analyse préliminaire des spectre millimétriques à température ambiante . . . . . 168

4.4.2 Influence de l'isomérie sur le potentiel de rotation interne . . . . . 171

**4.5 Limite de détection . . . . . 173**

**4.6 Conclusions . . . . . 174**

## 4.1 Introduction générale

La seconde partie de mon travail de thèse concerne la détection de marqueurs d'explosifs en spectroscopie rotationnelle. Ces dernières années, des recherches intensives ont été menées dans le but de développer un capteur de vapeurs d'explosifs compact, sélectif et peu coûteux avec des limites de détection subppm capable de remplacer la détection canine mais sans succès. Même si la spectroscopie rovibrationnelle haute résolution se révèle être un outil puissant pour la détection, l'identification et la quantification d'espèces moléculaires gazeuses d'intérêt atmosphérique et astrophysique, les méthodes optiques utilisées présentent un manque de sensibilité et/ou de sélectivité pour la détection de vapeurs explosives faiblement volatiles à température ambiante. En effet, les composés ont des pressions de vapeur très faibles à température ambiante et le TNT est l'un des explosifs les plus volatils avec une pression de vapeur de 1.3 mPa (0.013 $\mu$bar) à 300 K [168]. Les pressions de vapeur de la plupart des autres explosifs tels que le cyclo-l,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine (RDX) ou le pentaerythritol tetranitrate (PETN) sont significativement inférieures de plusieurs ordres de grandeur. La mesure spectroscopique en phase gazeuse des explosifs nécessite donc d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des méthodes de détection.
En 2004, D. S. Moore a publié une revue en rapport avec l'instrumentation permettant de détecter les traces d'explosifs en phase gazeuse [169]. Plusieurs techniques ont été considérées mais chacune d'entre elles présente des désavantages spécifiques pour une détection sans ambiguïté de la vapeur d'explosif. Les méthodes IR de déflexion photothermique ultra-sensible [170], de détection intracavité (Cavity RingDown Spectroscopy) [171] et photoacoustique [172] ont été capables de mesurer les signatures IR en phase gazeuse du TNT et du RDX au niveau subppm mais pechent en sélectivité et ne permettent pas de discriminer sans ambiguïté les composés d'une même famille ou les isomères (avec des largeurs vibrationnelles 100 à 1000 fois plus larges que celle des raies rotationnelles). La spectroscopie Raman a également été utilisée pour détecter des explosifs résiduels dans des échantillons signatures [173] mais sa capacité à détecter de très petits échantillons solides ne permet pas de faire des mesures en phase gazeuse en raison d'un manque de sensibilité. Finalement, des résultats prometteurs ont été obtenus dans le domaine UV/visible par photofragmentation laser [174] ou par ionisation à photon unique [175], mais ces méthodes n'excluent pas la possibilité de fragmentation de la molécule mère.
Afin de contourner le problème de la faible pression de vapeur des explosifs, divers marqueurs utilisés ou présents naturellement dans de nombreux explosifs fabriqués industriellement peuvent être ciblés [16]. Les isomères du mono-nitrotoluène peuvent notamment être utilisés comme marqueurs pour la détection du TNT. En effet, le 3-nitrotoluène (3-NT)

(abondance : 0.5%) et le 2-nitrotoluène (2-NT) (abondance : 0.5%) sont utilisés dans de nombreux explosifs fabriqués commercialement au même titre que le dinitrate d'éthylèneglycol (EGDN) (abondance : 0.2%) ou le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane (DMNDB) (abondance : 0.1%) [176, 177]. La détection en phase gazeuse des mono-nitrotoluènes ($C_7H_7NO_2$) comme marqueurs du TNT est donc cruciale pour les intérêts défense et la sécurité civile. En plus de leur intérêt défense et sécurité civile, la surveillance de ces composés est pertinente dans le domaine de l'environnement industriel car ils sont largement utilisés dans la fabrication de colorants, de caoutchoucs, de pesticides et de médicaments et parce qu'ils sont persistants dans les conditions naturelles.
Les pressions de vapeur des mono-nitrotoluènes présentées dans la table 4.1 ont été mesurées à différentes températures par J. A. Widegren *et al.* [178]. Elles sont en moyenne autour de 10 Pa [178] à température ambiante, soit $10^4$ fois plus élevées que celle du TNT, ce qui rend possible leur détection en phase gazeuse à l'état de traces avec les techniques de spectroscopie habituelles. Les pressions de vapeurs des dinitrotoluènes (DNT) déterminées à partir de mesures expérimentales [168] sont également indiquées. Ces précurseurs du TNT peuvent également être ciblés comme traceurs mais leur détection en phase gazeuse n'est pas envisagée car les tensions de vapeur sont trop faibles pour les techniques utilisées. On peut donc concevoir qu'il est plus simple de détecter le marqueur, même présent en quantités minimes, que l'explosif lui-même. Pour ces raisons, des études spectroscopiques rotationnelles et vibrationnelles de vapeurs de dérivés nitrés d'explosifs dans le domaine THz ont été menées ces dernières années.

Table 4.1 – Pression de vapeur en Pa des nitrotoluènes (NT) [178], dinitrotoluènes (DNT) [168] et trinitrotoluène (TNT) [168] à différentes températures (de 10 à 30 °C).

| T /K | 2-NT /Pa | 3-NT /Pa | 4-NT /Pa | 2,4-DNT /Pa | 2,6-DNT /Pa | 2,4,6-TNT /Pa |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 283.15 | $5.53^a$ | $3.39^b$ | $1.25^b$ | $0.004^b$ | $0.011^b$ | $0.00004^b$ |
| 293.15 | $12.7^a$ | $8.55^a$ | $3.79^b$ | $0.020^b$ | $0.040^b$ | $0.00027^b$ |
| 303.15 | $29.7^a$ | $19.5^a$ | $10.2^b$ | $0.066^b$ | $0.133^b$ | $0.00133^b$ |

[a] pression de vapeur en phase liquide. [b] pression de vapeur en phase solide.

Dans une étude précédente, les sections efficaces IRL des trois isomères du nitrotoluène ont été mesurées et attribuées à basse résolution ($\Delta\nu = 0.5$ cm$^{-1}$) en phase gazeuse et à température ambiante [179]. Les résultats mettent en évidence la sélectivité de la spectroscopie THz/FIR en phase gazeuse permettant une identification des composés nitro-aromatiques mais il n'a pas été possible de résoudre la structure de rotation des bandes IRL rovibrationnelles. Malgré la plus haute résolution disponible du spectromètre FTIR de la ligne AILES du

synchrotron SOLEIL ($10^{-3}$ cm$^{-1}$), la densité des raies rovibrationnelles est si grande qu'elle ne permet pas d'observer les raies individuelles de rotation à température ambiante. Ceci est probablement dû à la faible valeur des constantes de rotation, des bandes chaudes et des dédoublements de raies dues aux mouvements de grande amplitude. Nous avons opté pour l'étude de la rotation pure dans les gammes de longueurs d'ondes micro-onde (MW) et millimétrique (mm) à l'aide de sources électroniques avec l'avantage de présenter de meilleures résolutions et des largeurs Doppler plus petites que dans l'IR. En ciblant les isomères du mono-nitrotoluène, c'est à dire le 2-nitrotoluène (isomère ortho), le 3-nitrotoluène (isomère méta) et le 4-nitrotoluène (isomère para), les difficultés expérimentales et théoriques ont pu être surmontées. D'un point de vue expérimental, une instrumentation à haute performance en terme de pureté spectrale et de sensibilité est nécessaire pour détecter ces molécules et résoudre leurs signatures rotationnelles. En effet, la sensibilité doit permettre de mesurer des signaux faibles avec un rapport signal/bruit (S/B) suffisant à température ambiante et la sélectivité doit permettre de mesurer à haute résolution les spectres fortement congestionnés. Concernant l'analyse de spectres, un hamiltonien efficace spécifique prenant en compte les effets de mouvement de grande amplitude et de structure hyperfine a été nécessaire. En particulier, la rotation interne du groupe méthyle par rapport au reste de la molécule ($C_7H_7NO_2$) doit être spécifiquement traitée en fonction de la hauteur de la barrière de potentiel caractéristique à chaque isomère. A ce jour, aucune étude de rotation à haute résolution n'avait été réalisée sur les nitrotoluènes et seul un nombre limité de systèmes contenant à la fois des rotateurs internes quasi libres et un atome d'azote (noyau quadrupolaire) ont été étudiés par spectroscopie rotationnelle [110, 113, 180]. À notre connaissance, une seule tentative de résolution des structures de rotation pure en phase gazeuse d'un traceur explosif avait été réalisée en 2006 par Foltynowicz et al. [181] en utilisant la spectroscopie THz résolue en temps à moyenne résolution. Cette étude met l'accent sur la difficulté de mesurer le spectre de rotation en phase gazeuse d'un dérivé explosif tel que le 2,4-dinitrotoluène (2,4-DNT). En effet, les meilleurs résultats ont été obtenus dans des conditions de pression inférieure à 0.005 Pa et à 150°C pendant 4 heures. La rotation pure de la vapeur de 2,4-DNT a été observée en dessous de 0.5 THz avec un rapport S/B relativement faible ($< 3$) mais aucune attribution individuelles n'a pu être effectuée en raison d'une résolution et d'une sensibilité trop faibles.

Dans cette section, les spectres millimétriques des isomères du nitrotoluène mesurés pour la première fois à température ambiante en utilisant la chaine de multiplication du LPCA (voir section 2.3.1) sont présentés. Les calculs de chimie quantique et l'analyse préliminaire des spectres micro-onde mesurés avec le SIMO du PhLAM (voir section 2.2) ont été essentiels pour démarrer l'analyse des spectres millimétriques en raison de la densité et la congestion des raies rotationnelles. Les difficultés expérimentales et théoriques sont présentées, en particulier

celles liées à la faible intensité des raies expérimentales et à la présence de la rotation interne du groupe méthyle. Parmi les trois isomères, nous avons choisi d'étudier en premier le 3-NT en raison de la position intermédiaire du $-CH_3$ qui présente un potentiel triplement dégénéré $V_3$ avec une barrière basse qu'il a été possible d'étudier en collaboration avec I. Kleiner avec son code BELGI-$C_s$-hyperfine adapté pour l'étude de cet isomère en raison de ses propriétés spectroscopiques.

## 4.2 Méthodes expérimentales et méthodes de calculs

### 4.2.1 Propriétés spectroscopiques des mono-nitrotoluènes

#### 3-Nitrotoluène

Le 3-NT est une toupie asymétrique prolate ($\kappa = -0.75$) appartenant au groupe de permutation inversion $G_6$ (une molécule $C_s$ et un rotateur interne $C_{3v}$[115]) avec un fort moment dipolaire permanent ($\mu \simeq 5.4$D) contenu dans le plan (a,b) (cf. Figure 4.1). La géométrie à l'équilibre de la molécule optimisée au niveau MP2/cc-pVQZ est présentée en figure 4.1 dans le système d'axes principaux (PAM). Cette molécule possède 45 modes de

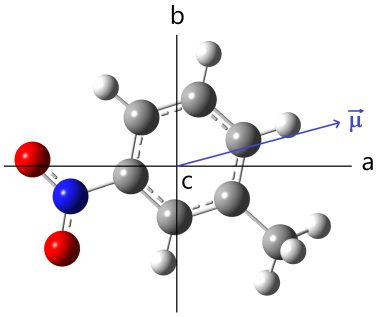



FIGURE 4.1 – Géométrie à l'équilibre du 3-nitrotoluène dans le système d'axes principaux optimisée au niveau MP2/cc-pVQZ.

vibration fondamentaux dont une dizaine sont prédits à quelques centaines de $cm^{-1}$ ou moins et peuvent donc être peuplés à température ambiante dans le spectre millimétrique.

#### 2-Nitrotoluène

Le 2-NT est une toupie très asymétrique prolate ($\kappa = -0.44$) de symétrie $C_1$ avec un rotateur interne $C_{3v}$. L'encombrement stérique entre le $NO_2$ et le $CH_3$ a pour effet d'avoir un groupe $NO_2$ hors plan et d'augmenter considérablement la hauteur de la barrière $V_3$.

La géométrie à l'équilibre du 2-nitrotoluène (2-NT) optimisée au niveau MP2/cc-pVQZ est présentée en figure 4.2 dans le système d'axes principaux (PAM). Le moment dipolaire est légèrement moins élevé que pour les autres isomères ($\mu \simeq 4.3$D) et contenu dans le plan (a,b) (cf. Figure 4.2).

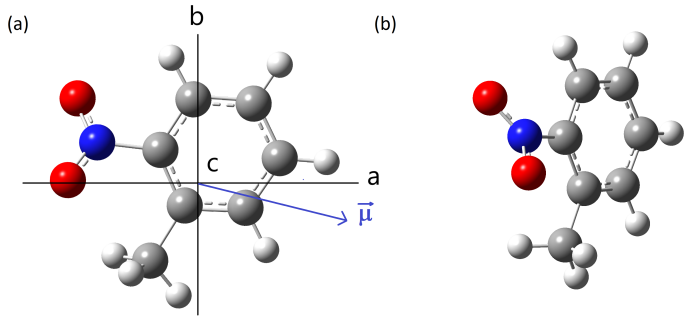



FIGURE 4.2 – Géométrie à l'équilibre du 2-nitrotoluène dans le système d'axes principaux optimisée au niveau MP2/cc-pVQZ : (a) dans le plan (a,b) et (b) incliné pour observer la torsion du $NO_2$.

### 4-Nitrotoluène

Le 4-NT est une toupie faiblement asymétrique prolate ($\kappa = -0.91$) de symétrie $C_{2v}$ contenant un rotateur interne $C_{3v}$ avec un fort moment dipolaire permanent ($\mu \simeq 5.8$D) coaxial avec $a$ (cf. Figure 4.3). À la différence des deux autres isomères, le $CH_3$ a six positions équivalentes, la barrière de potentielle associée à la rotation interne est donc de type $V_6$. La géométrie à l'équilibre de la molécule optimisée au niveau MP2/cc-pVQZ est présentée en figure 4.2 dans le système d'axes principaux (PAM).

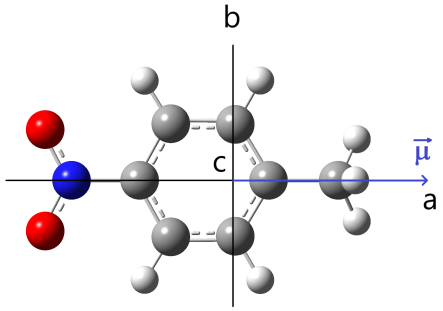



FIGURE 4.3 – Géométrie à l'équilibre du 4-nitrotoluène dans le système d'axes principaux optimisée au niveau MP2/cc-pVQZ.

### 4.2.2 Méthodes expérimentales

#### Spectroscopie FP-FTMW en jet moléculaire

Le spectromètre FP-FTMW du laboratoire PhLAM de Lille a permis de sonder les transitions micro-ondes à basse température des trois isomères du mono-nitrotoluène (voir section 2.2). Un injecteur chauffé a permis de mélanger la vapeur de NT avec le gaz porteur (Néon) pour une pression en flux de 0.2 MPa. Des températures de 373 K à 393 K ont été utilisées pour optimiser le rapport S/B des raies mesurées. Le mélange de gaz ainsi obtenu a été introduit dans la cavité FP à l'aide d'une buse de 0.8 mm (General Valve de série 9) et en utilisant une fréquence de répétition de 1.5 Hz. Les molécules refroidies par détente adiabatique ($T_{rot}$ de quelques degrés K) ont été polarisées dans leur expansion supersonique par un pulse micro-onde de 2 $\mu$s. Le signal de précession libre (FID) a été mesuré par détection hétérodyne à 30 MHz, et digitalisée avec un taux de répétition de 120 MHz avec une carte d'acquisition de 14 bit de résolution. Les signaux FID ont été accumulés entre 50 et 1000 fois en fonction de l'intensité de la raie pour obtenir le meilleur S/B. Enfin, les spectres ont été enregistrés avec 65536 points, ce qui correspond à une grille de fréquence de 1.8 kHz permettant de résoudre les largeur Doppler de quelques kHz. D'après cette valeur, la précision expérimentale des raies micro-onde mesurées a été fixée à 2 kHz pour l'ajustement.

Des exemples de transitions rotationnelles $J'_{K'_a,K'_c} \rightarrow J''_{K''_a,K''_c}$ (type a et type b) observées autour de 11 GHz sont présentés en figure 4.4 pour le 3-NT, en figure 4.5 pour le 2-NT et en figure 4.6 pour le 4-NT. Chaque multiplet est composé de six raies associées au doublet Doppler des trois composantes de couplage nucléaire quadrupolaire (CNQ) les plus intenses. Les dédoublement des raies A et E du 3-NT dû aux effets de rotation interne ont été particulièrement difficiles à identifier car les écarts sont très variables et parfois supérieurs à 1 GHz dans la région micro-onde. Pour le 2-NT, les dédoublements A-E sont très proches ou non résolus, il en résulte des structures complexes à interpréter mélangeant les doublets Doppler des structures hyperfines et des dédoublements A-E (voir figure 4.5). Concernant le 4-NT, les écarts A-E sont très variables comme pour le 3-NT, on note que deux des trois composantes hyperfines ne sont pas résolues pour la plupart des raies observées et qu'il n'y a pas de transitions de type $b$ en raison d'une projection du moment dipolaire nulle selon $b$ (voir figure 4.6).

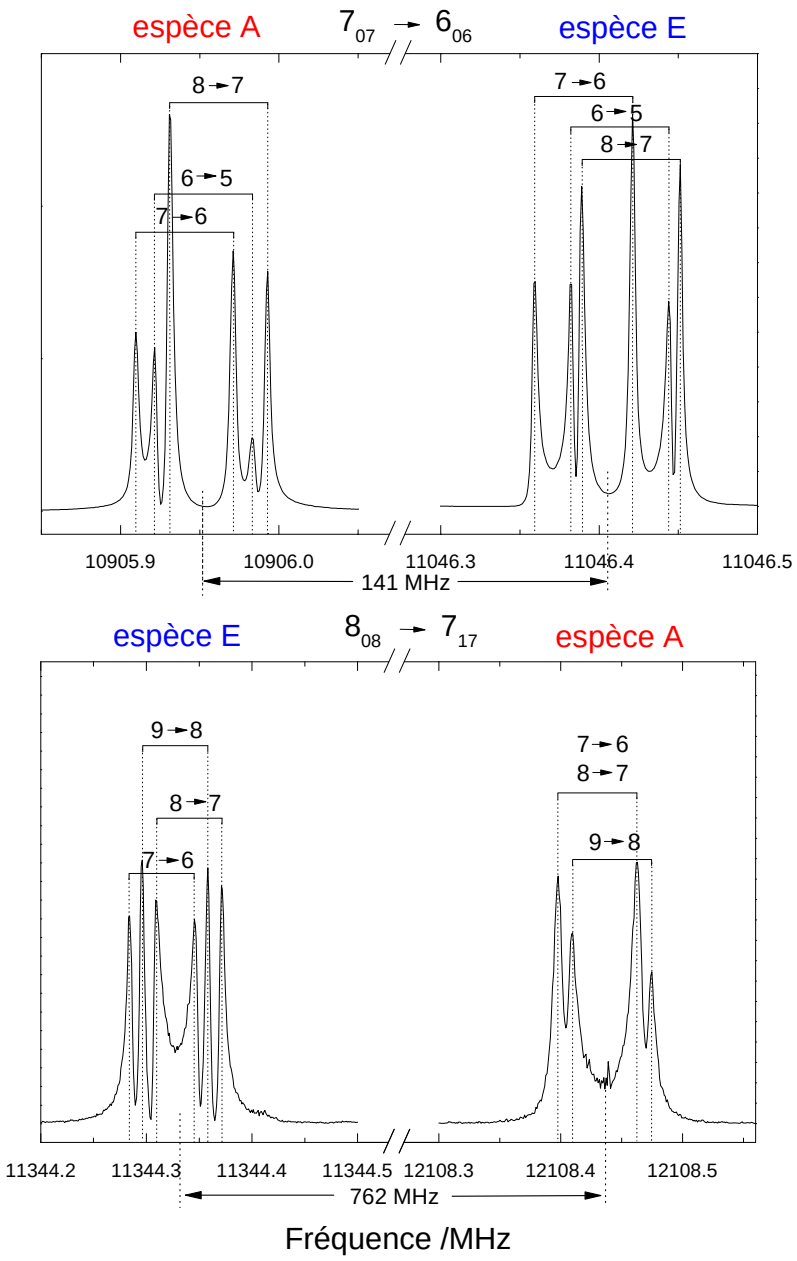



FIGURE 4.4 – Spectre expérimental de transitions micro-ondes du 3-NT de type $^{a}$R ($7_{07} \rightarrow 6_{06}$, 50 scans co-additionnés pour les espèces A et E) et de type $^{b}$R ($8_{08} \rightarrow 7_{17}$, 300 et 1000 scans co-additionés pour les espèces A et E, respectivement). Les structures hyperfines du couplage nucléaire quadrupolaire de $^{14}$N sont clairement observées ($F' \leftarrow F''$).

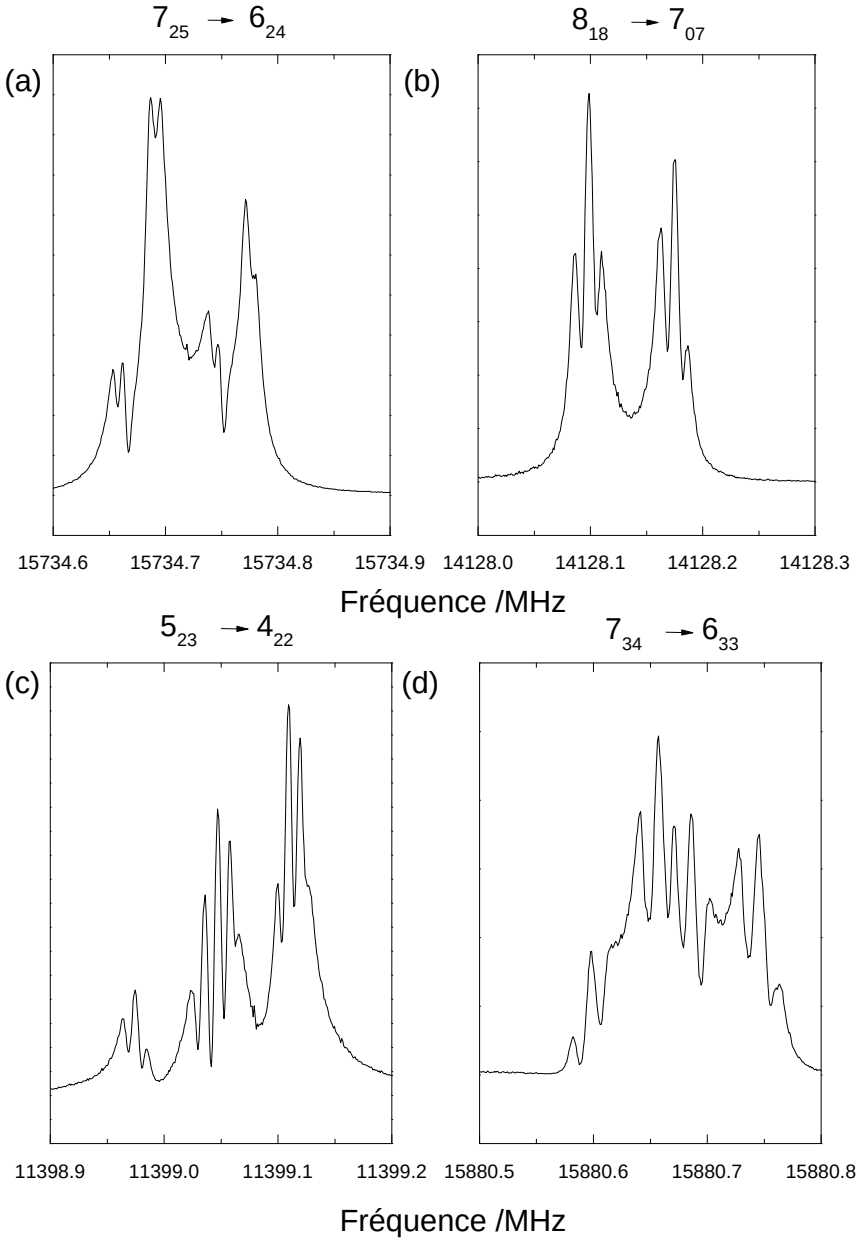



FIGURE 4.5 – Différentes transitions micro-ondes du 2-NT de type $^{a}$R et de type $^{b}$R. Des structure complexes sont observées mélangeant la structure hyperfine de couplage nucléaire quadrupolaire de $^{14}$N et les dédoublements A-E.

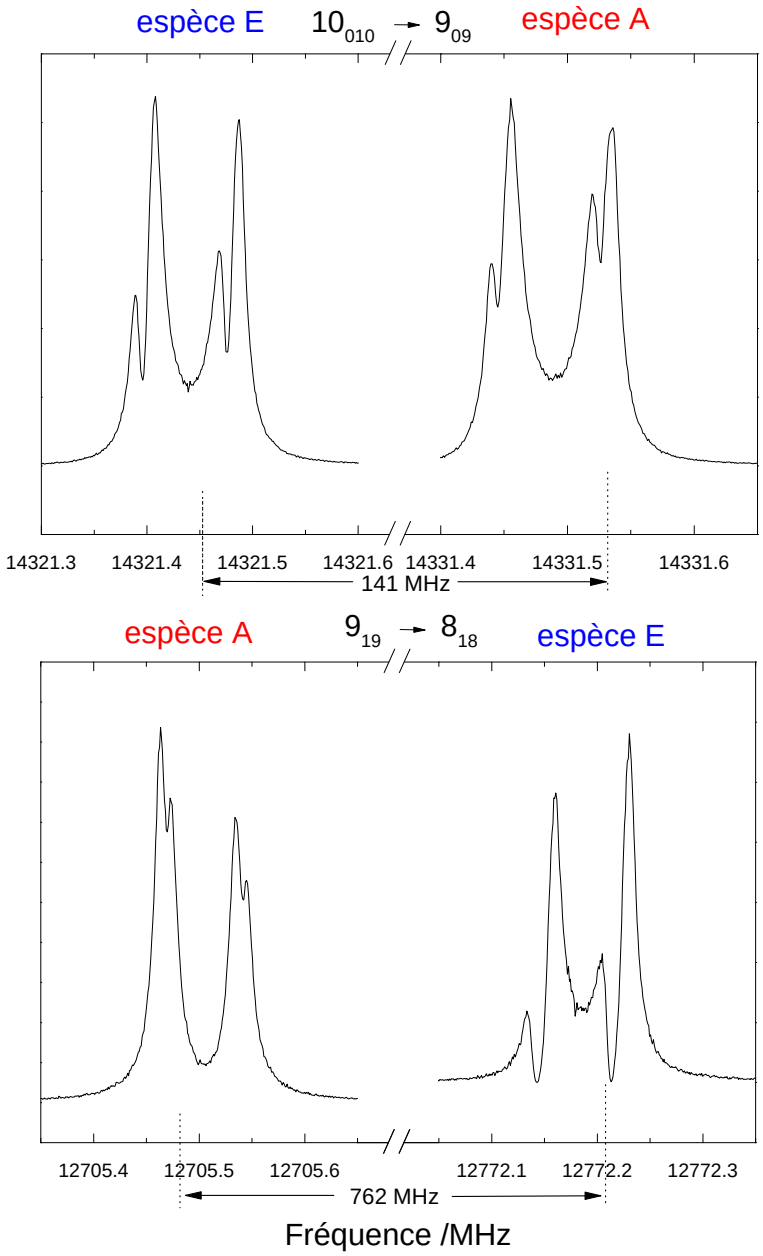



FIGURE 4.6 – Différentes transitions micro-ondes du 4-NT de type $^{a}$R, la structure hyperfine de couplage nucléaire quadrupolaire de $^{14}$N présente trois composantes dont deux non résolues et les dédoublements A-E sont bien résolus.

**Spectroscopie millimétrique à température ambiante**

Le spectre d'absorption du 3-NT a premièrement été mesuré à température ambiante dans la région millimétrique (70-220 GHz). Bien que cette molécule possède un moment dipolaire permanent élevé, l'intensité des raies est très faible en raison d'une fonction de partition élevée. Le spectre du 3-NT n'a donc pas été directement identifié et de nombreuses tentatives ont été menées en testant différentes configurations et conditions expérimentales. Par exemple, la cellule a été chauffée jusqu'à 80°C pour augmenter la pression de vapeur du 3-NT mais la présence de points froids sur les parois et fenêtres en Teflon n'a pas permis de maintenir la pression de vapeur à la température souhaitée, le taux de fuite de la cellule a également dû être mesuré (2.9$\mu$bar/heure) à l'aide d'un programme LABVIEW afin de la discriminer de montée en pression dans la cellule par les vapeurs de 3-NT. Un flux continu de 8$\mu$bar de 3-NT a donc été utilisé et maintenu par le système de pompage au travers de la cellule d'absorption en simple passage (voir section 2.3.1). Le spectre n'ayant pas été immédiatement identifié, la pureté de 99% fournie par Sigma-Aldrich a du être vérifiée en spectroscopie de masse par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) en collaboration avec Dr. F. Cazier du Centre Commun de Mesures (CCM) de l'ULCO. La pureté a ainsi été vérifiée et des traces négligeables de 2-NT (0.2%) et 4-NT (0.7%) ont été identifiées. Après plusieurs jours d'expositions à la lumière, le 3-NT en phase liquide de couleur jaunâtre initialement est devenu marron en raison de la dimérisation et trimérisation du produit révélée par GC-MS et par des mesures par résonance magnétique nucléaire (NMR) de Dr. F. Delattre de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) de l'ULCO. La faible abondance et la masse importante de ces polymères n'étant pas favorables à leur observation dans le spectre de rotation pure, leur présence n'a donc pas été un problème pour l'observation du 3-NT.

Le spectre du 3-NT a été enregistré en spectroscopie à modulation de fréquence en utilisant une fréquence de modulation de 10 kHz, 40 kHz de profondeur de modulation délivrée par le synthétiseur, une constante de temps de 200 ms et un pas en fréquence de 100 kHz. Le spectre mesuré est très dense, faible en intensité et compliqué par la présence de nombreuses raies provenant des états excités à température ambiante. La plupart des raies observées sont congestionnées et ont des intensités beaucoup plus faibles que les variations de ligne de base dus aux effets Fabry-Pérot (FP). Deux effets FP majeurs ont été observés avec deux ISL différents de 100 MHz et 118 MHz correspondants à des ondes stationnaires entre la source et le détecteur (L=150cm) et entre les deux fenêtres de la cellule (L=125cm), respectivement. Ces effets ayant une amplitude beaucoup plus grande que l'intensité des raies moléculaires mesurées et des oscillations plus larges que la FHWM des raies d'au moins un ordre de grandeur, ils sont donc facilement supprimés en utilisant un filtre passe-bas ensuite soustrait

au spectre expérimental (voir figure 4.7). D'autres régularités ont également été observées mais leur origine n'a pas été clairement identifiée. Celles-ci présentent une largeur de 1 MHz proche de la largeur des raies moléculaires, il n'a donc pas été possible de les éliminer avec un filtre FFT sans altérer le profil des raies moléculaires (voir figure 4.11). À la différence du

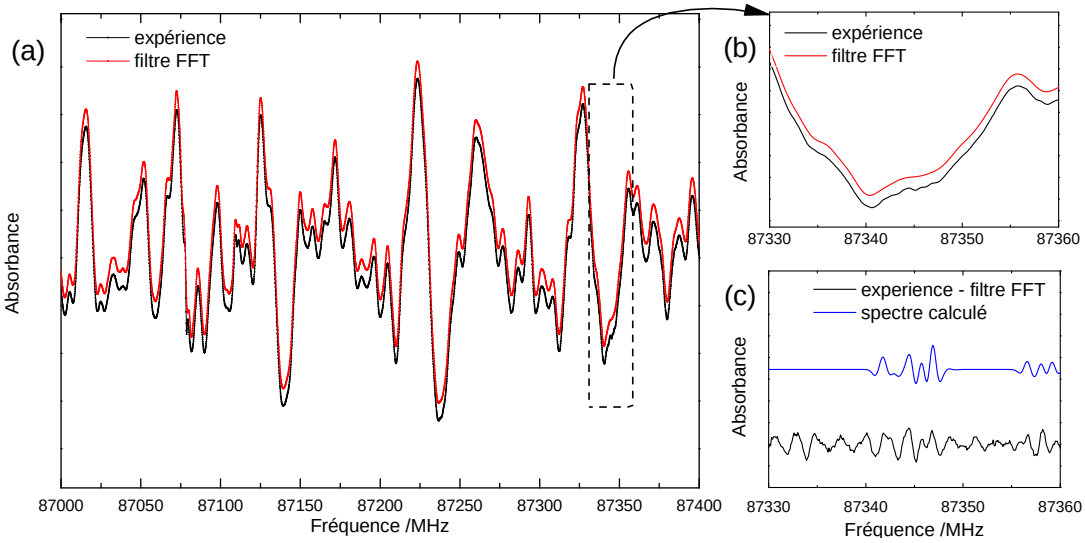



FIGURE 4.7 – Traitement de la ligne de base pour le spectre du 3-nitrotoluène.

spectre micro-onde mesuré en jet moléculaire, le spectre millimétrique mesuré à température ambiante présente un quasi-continuum de raies avec un mélange complexe des composantes A-E dans les états fondamental et excités de torsion/vibration [12, 182]. Bien que le profil de raie soit limité par le régime Doppler ($\Delta\nu_D \simeq 40$ kHz (HWHM)), les raies observées sont congestionnées et artificiellement élargies par la modulation de fréquence [124] qui limite la résolution spectrale à 100 kHz. La structure hyperfine n'est pas résolue dans le spectre millimétrique car les valeurs de $J$ impliquées dans les transitions millimétriques sont trop élevées (composantes séparées de 0.2 kHz pour $J'' = 50$) [183]. L'erreur expérimentale des raies mesurées a été estimée à partir de l'équation 2.37 autour de 100 kHz en tenant compte du rapport S/B estimé $< 13$.

Les spectres millimétriques d'absorption du 4-NT (70-220 GHz) et du 2-NT (70-330 GHz) ont ensuite été mesurés à température ambiante dans la région millimétrique. L'intensité des raies ayant été très faible pour le 3-NT, une légère amélioration du S/B a pu être obtenue en améliorant la configuration de la cellule en double passage. Les spectres ont été enregistrés en spectroscopie à modulation de fréquence en utilisant une fréquence de modulation de 10

kHz, 30 kHz de profondeur de modulation délivrée par le synthétiseur, un pas en fréquence de 100 kHz, une pression en flux de 8 $\mu$bar, une constante de temps de 200 ms pour la bande 1 (utilisation d'une diode Schottky pour la détection) et une constante de temps de 50 ms pour les bandes 2 et 3 (utilisation du bolomètre InSb). Les produits 2-NT (pureté à 99%) et 4-NT (pureté à 99%) ont été conditionnés par AlphaAesar (Thermo Fischer Scientific) et utilisés sans purification supplémentaire. La pression de vapeur du 2-NT (forme liquide) étant la plus élevée des trois isomères, elle a pu être introduite plus facilement dans la cellule que pour les deux autres isomères. Enfin, bien que la pression de vapeur du 4-NT (forme solide) soit la plus basse, la méthode utilisée pour mesurer le 3-NT a été appliquée avec la même efficacité.

Tout comme pour le 3-NT, les spectres mesurés sont très denses et congestionnés, faibles en intensité et compliqués par la présence de nombreuses raies provenant des états excités à température ambiante, néanmoins le double passage a permis de gagner en rapport S/B. L'erreur expérimentale des raies mesurées a été estimée autour de 70 kHz pour en tenant compte du rapport S/B estimé $< 19$.

Comme pour le 3-NT, des effets FP ont été observés avec une amplitude plus grandes et des oscillations plus larges que la largeur des raies. En cellule double passage, l'origine des effets FP sont les mêmes que pour le 3-NT mesuré en simple passage, on note que l'effet FP entre la source et le détecteur correspond à une distance plus longue ($L = 3.7$ m, $ISL = 40$ MHz). Ils ont été aisément reproduits en utilisant un filtre passe-bas et soustraits au spectre expérimental (voir figures 4.8 et 4.9).

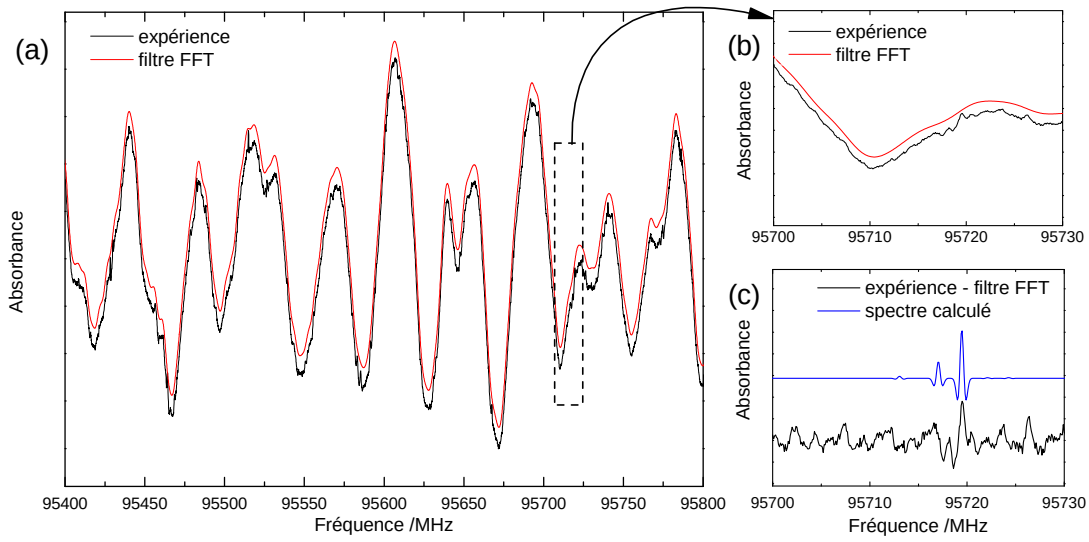



FIGURE 4.8 – Traitement de la ligne de base pour le spectre du 2-nitrotoluène et comparaison avec le spectre simulé des espèces A.

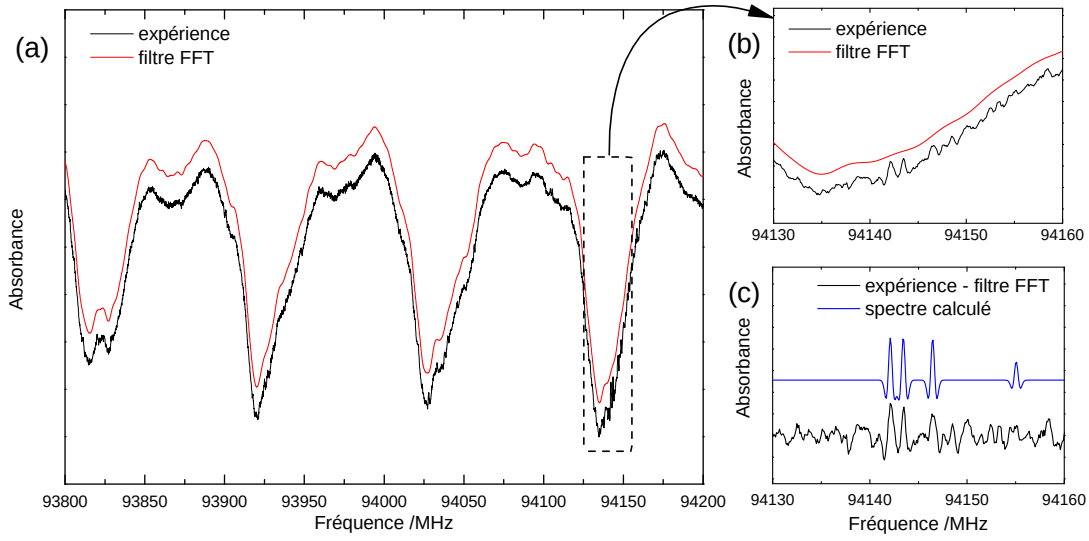



FIGURE 4.9 – Traitement de la ligne de base pour le spectre du 4-nitrotoluène et comparaison avec le spectre simulé des espèces A.

### 4.2.3 Calculs de chimie quantique

Les calculs de chimie quantique des 3-NT, 2-NT et 4-NT ont été réalisés avec Gaussian 09 rev D.01 [89] sur le serveur de calculs du laboratoire PhLAM par M. Goubet. L'approximation du noyau gelé a été utilisée avec l'ensemble de bases de corrélations consistantes de Dunning cc-pVXZ (X=D,T,Q) [184]. Toutes les géométries ont été entièrement optimisées aux niveaux MP2 et B98 en utilisant le critère de convergence stricte. Des extrapolations à l'ensemble de bases complètes (CBS) pour les énergies (incluant les corrections d'énergie de point zéro (ZPE)) et les constantes rotationnelles ont été réalisées en utilisant les formules de Dunning [185]. Les fréquences et les constantes de rotation de l'état fondamental ($v = 0$) ont été calculées au niveau anharmonique (calculs VPT2 implémentés dans le programme Gaussian [186]) avec un critère de convergence SCF étroit et l'option de grille intégrale ultrafine. Les corrections anharmoniques ont été extrapolées des calculs DFT (B98) au niveau MP2 en suivant une méthode suggérée par Barone *et al.* [187] qui a récemment été utilisée avec succès dans divers systèmes [188, 189] (dénommé "hybride" ci-après). En effet, puisque les calculs anharmoniques au niveau MP2 sont difficilement abordables pour une molécule relativement grande, les constantes de rotation appelée hybrides d'un état vibrationnel $v$ sont estimées en ajoutant l'anharmonicité DFT (B98/CBS) aux constantes MP2 calculées à l'équilibre (MP2/CBS) tel que :

$$A_v^{hybrid} = A_{eq}^{MP2} - \left(A_{eq}^{B98} - A_v^{B98}\right) \tag{4.1}$$

$$B_v^{hybrid} = B_{eq}^{MP2} - \left(B_{eq}^{B98} - B_v^{B98}\right) \tag{4.2}$$

$$C_v^{hybrid} = C_{eq}^{MP2} - \left(C_{eq}^{B98} - C_v^{B98}\right) \tag{4.3}$$

où $A_v$, $B_v$ and $C_v$ sont les constantes rotationnelles de l'état vibrationnel $v$ et $A_{eq}$, $B_{eq}$ et $C_{eq}$ sont les constantes rotationnelles à l'équilibre.

Puis, il a été nécessaire d'avoir une première estimation des paramètres de torsion $F$ et $\rho$ et de la hauteur de la barrière de rotation interne $V(\alpha)$ afin d'avoir une première estimation du dédoublements des fréquences de transitions en espèces A et E. Concernant le 3-NT, la hauteur $V_3$ de la barrière de potentiel de rotation du $CH_3$ a été estimée au niveau MP2/CBS en optimisant l'état de transition du groupe méthyle, elle a ensuite été corrigée ZPE à partir du calcul harmonique des fréquences à l'équilibre et de la géométrie des états de transition. Avec trois positions équivalentes du groupe $CH_3$ par rapport au reste de la molécule, le terme $V_6$ peut être négligé en première approximation pour l'étude de l'état fondamental $v_t = 0$. La constante de rotation interne $F$ et les composantes $\rho_g$ du vecteur $\rho$ liées aux moments d'inertie principaux de la molécule $I_g = I_a$, $I_b$ et $I_c$, aux cosinus directeurs du rotateur interne et au moment d'inertie $I_\alpha$ ont été calculés à partir de la structure optimisée

à l'équilibre au niveau MP2/cc-pVQZ. Enfin, les constantes rotationnelles ont été corrigées avec une approche perturbative détaillée par D. R. Herschbach [45] permettant de prendre en compte le couplage entre la rotation globale du 3-NT et la rotation interne du groupement méthyle. Une perturbation au deuxième ordre est ainsi introduite pour corriger les constantes hybrides $A_0^{hybrid}$ et $B_0^{hybrid}$ de l'état $v_t = 0$ en suivant les équations de Herschbach :

$$A_{0\sigma}^{corr.} = A_0^{hybrid} + FW_{0\sigma}^{(2)} \left(\lambda_a \frac{I_\alpha}{I_a}\right)^2 \tag{4.4}$$

$$B_{0\sigma}^{corr.} = B_0^{hybrid} + FW_{0\sigma}^{(2)} \left(\lambda_b \frac{I_\alpha}{I_b}\right)^2 \tag{4.5}$$

$W_{0\sigma}^{(2)}$ est un coefficient de perturbation adimensionné du second ordre estimé à partir de la barrière réduite $s = \frac{4V_3}{9F}$ pour un niveau de torsion donné ($v_t = 0$) et pour un état A ($\sigma = 0$) ou E ($\sigma = \pm 1$). Dans la référence [45], les valeurs de $W_{0\sigma}^{(2)}$ sont tabulées pour $8 \leq s \leq 100$. Les valeurs $W_{00}^{(2)} = 0.6532$ et $W_{0\pm1}^{(2)} = -0.3130$ ont été obtenues en extrapolant les valeurs tabulées pour une barrière réduite très faible ($s \simeq 1$ for 3-NT). Enfin, pour une correction complète, la moyenne des valeurs corrigées pour les expèces A et E du formalisme de D. R. Herschbach a été appliquée tel que $A_0^{corr.} = 0.5 * (A_{00}^{corr.} + A_{0\pm1}^{corr.})$ et $B_0^{corr.} = 0.5 * (B_{00}^{corr.} + B_{0\pm1}^{corr.})$. La valeur $C_0^{hybrid}$ n'a pas été corrigée car elle n'est pas affectée par la rotation interne. Concernant les constantes CNQ, de grandes différences ont été observées entre les résultats MP2 et B98, par conséquent d'autres calculs ont été menés dans le but d'obtenir une meilleure caractérisation du tenseur de gradient de champ électrique induit par le couplage avec le spin nucléaire $^{14}N$. Des calculs au niveau de théorie B2PLYP, B3PW91 and MP2(full) ont été testés avec des ensembles de base spécifiques (voir table 4.9) et comparés aux paramètres expérimentaux obtenus à partir de l'ajustement des données.

Les méthodes de calcul utilisées pour les paramètres de rotation interne du 3-NT ont également été appliquées au 2-NT et 4-NT. On note que les corrections Herschbach s'appliquent aux barrières triplement dégénérées, elles ne sont donc pas applicables au 4-NT. Concernant le 2-NT avec une barrière réduite de $s = 40.8$, les corrections Herschbach calculées ne modifient que de 0.01 MHz les constantes rotationnelles pour les espèces A et E, elles ne sont donc pas utilisées. L'ensemble des paramètres calculés pour les 3-NT, 2-NT et 4-NT sont détaillés dans les tables 4.2, 4.3 et 4.4, respectivement.
Enfin, les potentiels de rotation interne simulés pour chaque isomère à partir des valeurs $V_3$ et $V_6$ calculées *ab initio* sont représentés en figure 4.10.

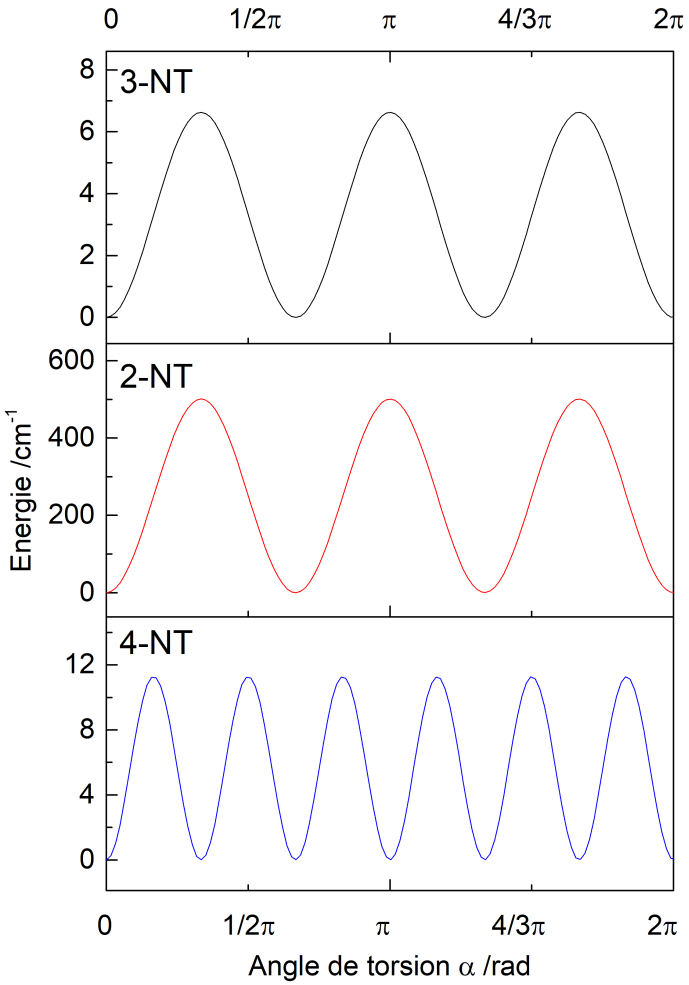



FIGURE 4.10 – Représentations du potentiel de rotation interne du groupe méthyle des 3-NT, 2-NT et 4-NT à partir des hauteurs de barrière $V_3$ et $V_6$ calculées *ab initio*.

TABLE 4.2 – Calculs de chimie quantique du 3-NT au niveau de théorie MP2 et B98 dans l'ensemble de bases cc-pVXZ (X=D,T,Q) pour les constantes rotationnelles, les constantes de distorsion centrifuge, les constantes de couplage nucléaire quadrupolaire, les composantes de moment dipolaire électrique et les constantes de couplage avec la rotation interne. Les constantes rotationnelles et la hauteur de barrière de potentiel $V_3$ ont été calculées à la limite CBS, les constantes rotationnelles hybrides corrigées par les équations de Herschbach sont également indiquées.

| | Unité | B98/cc-pVXZ | | | | MP2/cc-pVXZ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | X=D | X=T | X=Q | CBS | X=D | X=T | X=Q | CBS | Hybrid[c] | Corr.$_{\sigma=0}$ [d] | Corr.$_{\sigma=\pm1}$ [d] | Corr. [d] |
| $A_e$ | MHz | 2648.546 | 2673.448 | 2676.045 | 2677.354 | 2629.009 | 2668.483 | 2676.982 | 2681.742 | | | | |
| $B_e$ | MHz | 975.941 | 983.219 | 983.992 | 984.383 | 973.516 | 988.391 | 991.314 | 992.936 | | | | |
| $C_e$ | MHz | 716.370 | 722.063 | 722.666 | 722.971 | 713.676 | 724.497 | 726.683 | 727.900 | | | | |
| $A_0$ | MHz | 2621.205 | 2645.938 | 2651.814 | 2653.491 | | | | | 2657.879 | 2673.171[a] | 2650.551 | 2661.861[b] |
| $B_0$ | MHz | 971.597 | 979.272 | 981.011 | 981.989 | | | | | 990.542 | 992.421[a] | 989.641 | 991.031[b] |
| $C_0$ | MHz | 712.457 | 718.483 | 719.862 | 720.639 | | | | | 725.568[a,b] | 725.568 | 725.568 | 725.568 |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.0214 | 0.0216 | 0.0218 | | 0.0214 | 0.0216 | 0.0218[a,b] | | | | | |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.3151 | 0.2997 | 0.3062 | | 0.3151 | 0.3000 | 0.3062[a,b] | | | | | |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | -0.0170 | -0.0158 | -0.0144 | | -0.0170 | -0.0158 | -0.0144[a,b] | | | | | |
| $\delta_J$ | kHz | 0.00676 | 0.00670 | 0.00681 | | 0.00676 | 0.00670 | 0.00681[a,b] | | | | | |
| $\delta_K$ | kHz | 0.0203 | 0.0325 | 0.0273 | | 0.0203 | 0.0325 | 0.0273[a,b] | | | | | |
| $\mu_a$ | Debye | 4.6 | 4.8 | 4.9 | | 4.1 | 4.3 | 4.4[a,b] | | | | | |
| $\mu_b$ | Debye | 1 | 1 | 1 | | 0.8 | 0.9 | 0.9[a,b] | | | | | |
| $\chi_{aa}$ | MHz | -0.983 | -1.159 | -1.244 | | -0.3412 | -0.5641 | -0.664[a,b] | | | | | |
| $\chi_{bb}$ | MHz | 0.076 | -0.122 | -0.082 | | 0.6923 | 0.5326 | 0.6028[a,b] | | | | | |
| $\chi_{cc}$ | MHz | 0.906 | 1.281 | 1.326 | | -0.3511 | 0.0315 | 0.0637[a,b] | | | | | |
| $\chi_{ab}$ | MHz | -0.355 | -0.346 | -0.388 | | -0.3444 | -0.417 | -0.4247[a,b] | | | | | |
| $F$ | cm$^{-1}$ | | | | | | | 5.458[b,e] | | | | | |
| $\rho$ | sans unité | | | | | | | 0.012675[b,e] | | | | | |
| $V_3$ | cm$^{-1}$ | | | | | 5.49 | 14.27 | 8.34 | 4.61 | | | | |
| $V_{3\ ZPE}$ | cm$^{-1}$ | | | | | 0.40 | 12.23 | 7.73 | 6.63[b] | | | | |

[a] constantes initiales utilisées pour l'analyse préliminaire SPFIT des espèces A.
[b] constantes initiales utilisées pour l'analyse des espèces A et E avec BELGI-$C_s$-hyperfine.
[c] voir équations 4.1, 4.2 et 4.3.
[d] voir équations 4.4 et 4.5.
[e] estimé à partir des constantes $A_0^{hybrid}$, $B_0^{hybrid}$ et $C_0^{hybrid}$ et des cosinus directeur $\lambda_g$ et $I_\alpha$ estimés par la structure à l'équilibre MP2/cc-pVQZ.

TABLE 4.3 – Calculs de chimie quantique pour le 2-NT au niveau de théorie MP2 et B98 dans l'ensemble de bases cc-pVXZ (X=D,T,Q) pour les constantes rotationnelles, les constantes de distorsion centrifuge, les constantes de couplage nucléaire quadrupolaire, les composantes de moment dipolaire électrique et les constantes de couplage avec la rotation interne. Les constantes rotationnelles et la hauteur de barrière de potentiel $V_3$ ont été calculées à la limite CBS, les constantes rotationnelles hybrides corrigées par les équations de Herschbach sont également indiquées.

| | Unité | B98/cc-pVXZ | | | | MP2/cc-pVXZ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | X=D | X=T | X=Q | CBS | X=D | X=T | X=Q | CBS | Hybrid[c] | Corr.$_{\sigma=0}$ [d] | Corr.$_{\sigma=\pm1}$ [d] | Corr. [d] |
| $A_e$ | MHz | 2237.160 | 2260.791 | 2263.684 | 2265.189 | 2244.501 | 2279.886 | 2286.348 | 2289.906 | | | | |
| $B_e$ | MHz | 1255.826 | 1258.633 | 1258.511 | 1258.404 | 1235.441 | 1250.620 | 1255.224 | 1257.873 | | | | |
| $C_e$ | MHz | 812.790 | 825.715 | 827.676 | 828.731 | 826.852 | 841.990 | 844.280 | 845.511 | | | | |
| $A_0$ | MHz | 2189.864 | 2258.007 | 2243.947 | | | | | | 2268.664[a,b] | 2268.773 | 2268.609 | 2268.691 |
| $B_0$ | MHz | 1243.449 | 1233.226 | 1240.751 | | | | | | 1240.220[a,b] | 1240.230 | 1240.215 | 1240.222 |
| $C_0$ | MHz | 799.427 | 835.102 | 824.279 | | | | | | 841.059[a,b] | 841.0590 | 841.0590 | 841.0590 |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.04454 | 0.04835 | 0.05129 | | 0.04797 | 0.05696 | 0.05828 | 0.05899[a] | | | | |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.14492 | 0.15423 | 0.16276 | | 0.14461 | 0.17192 | 0.17654 | 0.17906[a] | | | | |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | -0.02002 | -0.02131 | -0.02744 | | -0.00308 | -0.01782 | -0.02172 | -0.0239[a] | | | | |
| $\delta_J$ | kHz | 0.00902 | 0.01012 | 0.00999 | | 0.00943 | 0.01118 | 0.01138 | 0.01148[a] | | | | |
| $\delta_K$ | kHz | 0.12759 | 0.14303 | 0.1564 | | 0.14521 | 0.1792 | 0.18468 | 0.18765[a] | | | | |
| $\mu_a$ | Debye | 4.06 | 4.17 | 4.24 | | 4.7 | 4.7 | 4.7[a] | | | | | |
| $\mu_b$ | Debye | 0.69 | 0.72 | 0.75 | | 0.8 | 0.7 | 0.8[a] | | | | | |
| $\chi_{aa}$ | MHz | -1.0634 | -1.2424 | -1.3381 | | -0.4333 | -0.6906 | -0.7747[a] | | | | | |
| $\chi_{bb}$ | MHz | 0.1999 | 0.1104 | 0.1788 | | 0.5491 | 0.5192 | 0.5742[a] | | | | | |
| $\chi_{cc}$ | MHz | 0.8635 | 1.132 | 1.1593 | | -0.1158 | 0.1714 | 0.2006[a] | | | | | |
| $\chi_{ab}$ | MHz | 0.0986 | 0.0964 | 0.1074 | | 0.0535 | 0.0683 | 0.0776[a] | | | | | |
| $\chi_{ac}$ | MHz | 0.0038 | -0.014 | -0.0164 | | 0.0707 | 0.0546 | 0.0549[a] | | | | | |
| $\chi_{bc}$ | MHz | -0.1124 | -0.3551 | -0.371 | | 0.516 | 0.3496 | 0.3629[a] | | | | | |
| $F$ | cm$^{-1}$ | | | | | | | 5.464[e] | | | | | |
| $F_0$[f] | GHz | | | | | | 161.855[b,e] | | | | | | |
| $\angle(i,a)$ | rad | | | | | | | 0.6314[b,e] | | | | | |
| $\rho$ | sans unité | | | | | | | 0.01281[b,e] | | | | | |
| $V_3$ | cm$^{-1}$ | | | | | 571.073 | 553.076 | 553.515 | 553.954 | | | | |
| $V_{3\ ZPE}$ | cm$^{-1}$ | | | | | 521.422 | 502.055 | 501.337 | 501.027[b] | | | | |

[a] constantes initiales utilisées pour l'analyse préliminaire SPFIT des espèces A.
[b] constantes initiales utilisées pour l'analyse des espèces A et E avec XIAM.
[c] voir équations 4.1, 4.2 et 4.3.
[d] voir équations 4.4 et 4.5.
[e] estimé à partir des constantes $A_0^{hybrid}$, $B_0^{hybrid}$ et $C_0^{hybrid}$ et des cosinus directeur $\lambda_g$ et $I_\alpha$ estimés par la structure à l'équilibre MP2/cc-pVQZ.
[f] $F_0 = 505.379/I_\alpha$ tel que défini dans XIAM.

TABLE 4.4 – Calculs de chimie quantique pour le 4-NT au niveau de théorie MP2 et B98 dans l'ensemble de bases cc-pVXZ (X=D,T,Q) pour les constantes rotationnelles, les constantes de distorsion centrifuge, les constantes de couplage nucléaire quadrupolaire, les composantes de moment dipolaire électrique et les constantes de couplage avec la rotation interne. Les constantes rotationnelles et la hauteur de barrière de potentiel $V_3$ ont été calculées à la limite CBS, les constantes rotationnelles hybrides corrigées par les équations de Herschbach sont également indiquées.

| | Unité | B98/cc-pVXZ | | | | MP2/cc-pVXZ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | X=D | X=T | X=Q | CBS | X=D | X=T | X=Q | CBS | Hybrid[c] |
| $A_e$ | MHz | 3871.536 | 3913.803 | 3918.187 | 3920.394 | 3843.231 | 3901.045 | 3913.344 | 3920.225 | |
| $B_e$ | MHz | 809.479 | 815.503 | 816.163 | 816.499 | 805.828 | 818.463 | 821.012 | 822.431 | |
| $C_e$ | MHz | 672.326 | 677.722 | 678.305 | 678.601 | 668.987 | 679.372 | 681.496 | 682.68 | |
| $A_0$ | MHz | 3849.755 | 3886.509 | 3894.604 | | | | | | 3894.435[a,b] |
| $B_0$ | MHz | 799.846 | 809.260 | 808.181 | | | | | | 814.113[a,b] |
| $C_0$ | MHz | 665.509 | 673.004 | 672.524 | | | | | | 676.603[a,b] |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.012136 | 0.012466 | 0.01243 | | 0.011698 | 0.012259 | 0.012324 | 0.012357[a] | |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.303715 | 0.312632 | 0.311554 | | 0.302345 | 0.320588 | 0.321328 | 0.321574[a] | |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | 0.018502 | 0.020555 | 0.022397 | | 0.012129 | 0.008274 | 0.009828[a] | | |
| $\delta_J$ | kHz | 0.00237 | 0.002419 | 0.002412 | | 0.002279 | 0.00239 | 0.002404 | 0.002411[a] | |
| $\delta_K$ | kHz | -0.321622 | -0.118252 | -0.129346 | | -0.015377 | 0.006916 | -0.00542[a] | | |
| $\mu_a$ | Debye | 5.05 | 5.22 | 5.32 | | 5.798 | 5.787 | 5.801[a] | | |
| $\mu_b$ | Debye | 0.00 | 0.00 | 0.00 | | 0.000 | 0.000 | 0.000 | | |
| $\chi_{aa}$ | MHz | -1.0777 | -1.2581 | -1.3557 | | -0.4305 | -0.6928 | -0.7829[a] | | |
| $\chi_{bb}$ | MHz | 0.1796 | -0.0141 | 0.0387 | | 0.7832 | 0.6651 | 0.7257[a] | | |
| $\chi_{cc}$ | MHz | 0.8981 | 1.2722 | 1.317 | | -0.3527 | 0.0277 | 0.0572[a] | | |
| $\chi_{ab}$ | MHz | 0.0025 | 0 | 0 | | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000[a] | | |
| $\chi_{ac}$ | MHz | 0 | -0.0078 | -0.0083 | | -0.002 | -0.0012 | 0.0043[a] | | |
| $\chi_{bc}$ | MHz | 0 | 0 | 0 | | -0.0599 | -0.0335 | 0.0000[a] | | |
| $F$ | $cm^{-1}$ | | | | | | | 5.528[b,e] | | |
| $\rho$ | sans unité | | | | | | | 0.024061[b,e] | | |
| $V_6$ | $cm^{-1}$ | | | | | 8.121 | 13.388 | 10.974 | 9.437 | |
| $V_{6\ ZPE}$ | $cm^{-1}$ | | | | | 4.145 | 9.144 | 9.966 | 11.283[b] | |

[a] constantes initiales utilisées pour l'analyse préliminaire SPFIT des espèces A.
[b] constantes initiales utilisées pour l'analyse des espèces A et E avec XIAM.
[c] voir équations 4.1, 4.2 et 4.3.
[d] voir équations 4.4 et 4.5.
[e] estimé à partir des constantes $A_0^{hybrid}$, $B_0^{hybrid}$ et $C_0^{hybrid}$ et des cosinus directeur $\lambda_g$ et $I_\alpha$ estimés par la structure à l'équilibre MP2/cc-pVQZ.

## 4.3 Résultats et discussions spécifiques au 3-NT

L'analyse du spectre micro-onde a permis d'ajuster le modèle théorique jusqu'à $J'' = 11$ en traitant à la fois la rotation interne du groupe méthyle et le couplage quadrupolaire nucléaire (CNQ) dû à l'atome de $^{14}N$. Les constantes obtenues ont ensuite été utilisées comme paramètres de départ pour l'analyse du spectre millimétrique mesuré à température ambiante (jusqu'à $J'' = 74$). Un ajustement global a ainsi été effectué à partir des spectres micro-onde et millimétrique de l'état fondamental ($v_t = 0$) et du spectre millimétrique du premier état excité de torsion ($v_t = 1$) permettant de reproduire les spectres à la précision expérimentale. Cette étude a permis de caractériser l'énergie rotationnelle du 3-NT dans ses états $v_t = 0$ et 1, la structure hyperfine due au noyau $^{14}$N, le potentiel de rotation interne associé à la rotation interne quasi libre du groupe méthyle ($V_3$=6.7659(24) cm$^{-1}$) et de discuter les limites du modèle de description des niveaux d'énergie. En vue d'une future détection in situ du 3-NT, la limite de détection a pu être estimée et une liste de fréquences des raies rotationnelles observées et de leur intensité calculée a été établie.

### 4.3.1 Analyse du spectre micro-onde refroidi par jet moléculaire

Pour une hauteur de barrière réduite $s = \frac{4V_3}{9F} = 0.36$ aussi basse ($V_3 = 6.63$ cm$^{-1}$ calculée au niveau MP2/CBS corrigé ZPE et $F = 5.458$ cm$^{-1}$ calculée au niveau MP2/cc-pVQZ), de larges splittings entre les espèces A et E de quelques centaines de MHz à plusieurs GHz étaient attendus dans le spectre micro-onde et les doublets A-E ont été difficilement identifiés même dans l'état fondamental de torsion $v_t = 0$. On note qu'avec une telle barrière de rotation interne, les niveaux d'energie rotationnels des espèces E sont situés au dessus de la hauteur de la barrière et le nombre quantique de rotation libre $m$ devrait être utilisé au lieu de $v_t$ comme décrit dans les références [43, 44]. Cependant, $v_t$ est utilisé par le modèle actuellement implémenté dans BELGI-C$_s$-hyperfin, nous avons donc décidé de conserver l'utilisation de ce nombre quantique dans l'étude.

Dans un premier temps, comme $\rho$ était relativement faible, les espèces A ont pu être attribuées indépendamment des espèces E en utilisant les programmes SPFIT/SPCAT et un Hamiltonien semi-rigide de toupie asymétrique prolate de type Watson en représentation I$^r$ et en réduction A. Les constantes moléculaires de départ utilisées sont : les constantes rotationnelles hybrides corrigées pour tenir compte de la rotation interne en utilisant les équations 4.4 et 4.5 pour les espèces A du formalisme de D. R. Herschbach, les composantes du moment dipolaire et les constantes CNQ calculées au niveau MP2/cc-pVQZ (voir table 4.2). L'ajustement des espèces A seules sans tenir compte de la rotation interne du $CH_3$ a permis d'obtenir un modèle effectif en incluant les termes de couplage hyperfin.

Le code BELGI-$C_s$-hyperfine a ensuité été utilisé dans le but d'attribuer les espèces E dans le spectre micro-onde. Les constantes rotationnelle hybrides corrigées pour les espèces A et E à partir des équations 4.4 et 4.5 ont été utilisées comme constantes de départ (voir table 4.6) et les attributions des espèces A de SPFIT/SPCAT ont été réutilisées dans ce code. Afin d'utiliser code BELGI-$C_s$-hyperfine, les constantes rotationnelles et les composantes du moment dipolaire définies dans le système PAM ont du été converties dans le système d'axes RAM par une rotation des axes $a$ et $b$ d'un angle $\theta_{RAM} = -19.318°$ calculé à partir de 1.49 (voir section 1.6.2). Les constantes CNQ de départ sont issues de l'ajustement avec SPFIT et également transformées dans le système RAM. Enfin, les constantes $V_3$, $F$ et $\rho$ estimées à partir de la structure moléculaire à l'équilibre ont été introduites dans le code BELGI-$C_s$-hyperfine. La table 4.2 résume l'ensemble des paramètres utilisés comme valeur de départ.
L'analyse micro-onde a permis un ajustement intermédiaire des constantes de rotation $A$, $B$, $C$, des constantes de distorsion centrifuge à l'ordre quartique, de la constante $D_{ab}$ du système RAM liée aux constantes de rotation, des paramètres de torsion $\rho$, $V_3$, $F$ et de trois termes d'ordre supérieur en couplage rotation-torsion $F_v$, $d_{ab}$ et $c_2$ (voir table 1.8 pour leurs définitions et 4.5 pour leurs valeurs ajustées). Un total de 105 multiplets A and 88 multiplets E correspondant à 300 et 260 transitions hyperfines (uniquement les plus intenses pour $\Delta F = \Delta J$) ont été ajustées fournissant un ensemble de constantes déterminées, qui ont permis d'ajuster le spectre micro-onde jusqu'à $J'' = 11$ et $K''_a = 6$ à la précision expérimentale avec une déviation standard de 2.1 kHz.

Par ailleurs, le code BELGI-$C_s$-hyperfine permet un ajustement global des espèces A et E de l'ensemble des niveaux de torsion du $CH_3$ fondamental et excités avec le même jeu de constantes rotationnelles. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier l'état $v_t = 1$ dans le spectre micro-onde même en modifiant les conditions du jet et la température de l'injecteur.

### 4.3.2 Analyse du spectre millimétrique à température ambiante

Le spectre d'absorption millimétrique a été mesuré dans la gamme 70-220 GHz avec la chaine de multiplication de fréquence du LPCA, néanmoins il a pu être analysé dans la gamme 70-110 GHz uniquement en raison des limitations du modèle théorique détaillées en section 4.3.5. Le spectre 70-110 GHz est présenté en figure 4.11 avec trois agrandissements caractéristiques de 40 MHz. Ce quasi-continuum de raies présenté dans la figure 4.11(a) est également pollué par des artefacts saturées probablement correspondants aux effets décrits dans la section 4.2.2. Les constantes moléculaires de l'ajustement des données micro-onde ont été utilisées pour prédire les transitions rotationnelles impliquant des niveaux d'énergie avec $J \geq 38$ de la région millimétrique. Aucune mesure n'a pu être effectuée dans la gamme 20 GHz–70 GHz et aucune transition impliquant des niveaux d'énergie de $10 \leq J \leq 39$ n'a donc

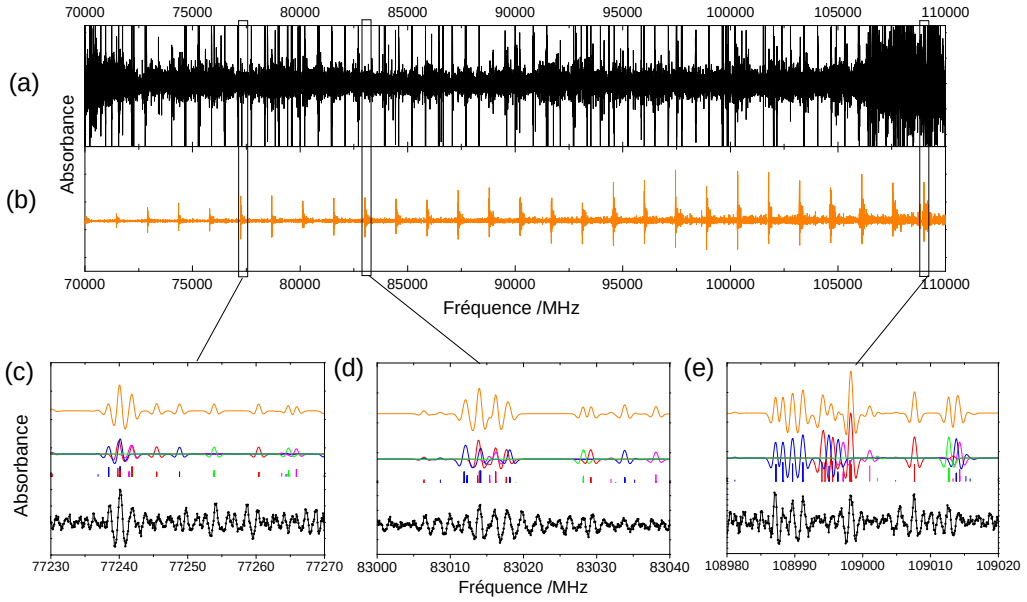



FIGURE 4.11 – Le spectre expérimental millimétrique du 3-NT est comparé au spectre calculé après ajustement des données micro-ondes et millimétriques. (a) est le spectre expérimental 70 – 110 GHz (noir) et (b) est le spectre global simulé pour les états $v_t = 0$ et $v_t = 1$ (orange). Quelques motifs de raies caractéristiques du 3-NT sont présentés dans (c), (d) et (e) : les contributions individuelles des espèces A et E de $v_t = 0$ (rouge et bleu, respectivement) et $v_t = 1$ (rose et vert, respectivement). Toutes les artefacts intenses saturés de (a) sont dues aux effets décrits dans la section 4.2.2 (voir section 4.2.2).

été sondée. Néanmoins, même s'il avait été possible de mesurer cette région à température ambiante, la sensibilité nécessaire aurait été plus importante car les raies moléculaires y sont également plus faibles. Les attributions raie-par-raie ont été effectuées en comparant les spectres expérimental et calculé à l'aide des interfaces graphiques SVIEW/ASCP du package AABS [96, 97]. Afin de coupler l'utilisation de cette interface avec BELGI, j'ai mis au point un code en Fortran90 permettant de convertir automatiquement les fichiers d'entrée et de sortie de BELGI au format SPCAT/SPFIT utilisé dans AABS et de calculer les intensités de raies en nm$^2$MHz à partir de la force de raie de BELGI et des fonctions de parition, ce code est mis à la disposition des utilisateurs de BELGI.

TABLE 4.5 – Paramètres de rotation-torsion du 3-nitrotoluène ajustés le système d'axes RAM pour les espèces A et E avec le code BELGI-$C_s$-hyperfine avec les données micro-onde de $v_t = 0$, avec les données micro-onde et millimétriques de $v_t = 0$ et pour l'ajustement global des données micro-onde et millimétriques des états $v_t = 0,\ 1$. La déviation standard adimentionnée ($\sigma_W$) et le nombre de transitions ajustées $N$ sotn également indiqués.

| | Unité | $v_t = 0$ [a] micro-onde | $v_t = 0$ [a] micro-onde et millimétrique | $v_t = 0, 1$ [a] micro-onde et millimétrique | Operateur[b] |
|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | MHz | 2479.382(34) | 2481.643(40) | 2481.321(34) | $P_a^2$ |
| $B$ | MHz | 1163.665(20) | 1163.608(12) | 1163.6231(28) | $P_b^2$ |
| $C$ | MHz | 721.65004(47) | 721.6453(27) | 721.63029(35) | $P_c^2$ |
| $D_{ab}$ | MHz | -521.824(24) | -521.707(13) | -521.6881(37) | $(P_aP_b + P_bP_a)$ |
| $d_{ab}$ | MHz | 1.646(27) | 1.515(14) | 1.4933(42) | $(1-\cos(3\alpha))(P_aP_b + P_bP_a)$ |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.03912(46) | 0.03321(26) | 0.03404(18) | $-P^4$ |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | -0.3105(68) | -0.2169(40) | -0.2309(28) | $-P^2P_a^2$ |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.721(16) | 0.5200(95) | 0.5531(64) | $-P_a^4$ |
| $\delta_J$ | kHz | 0.01541(25) | 0.01239(13) | 0.012797(91) | $-2P^2(P_b^2 - P_c^2)$ |
| $\delta_K$ | kHz | -0.0448(20) | -0.02333(80) | -0.02599(55) | $-\{P_a^2, (P_b^2 - P_c^2)\}$ |
| $\chi_{aa}$ | MHz | -0.6561(56) | -0.6565(43) | -0.6566(44) | $2P_a^2(f(I,J,F)/J(J+1))$ [c] |
| $\chi_{cc}$ | MHz | 0.8499(94) | 0.8509(20) | 0.8507(20) | $2P_c^2(f(I,J,F)/J(J+1))$ [c] |
| $\chi_{ab}$ | MHz | 0.7135(34) | 0.7133(47) | 0.7132(48) | $2(P_aPb + P_bP_a)(f(I,J,F)/J(J+1))$ [c] |
| $V_3$ | $cm^{-1}$ | 6.934(12) | 6.7893(31) | 6.7659(24) | $(1/2)(1-\cos(3\alpha))$ |
| $V_6$ | $cm^{-1}$ | | | 0.02333(22) | $(1/2)(1-\cos(6\alpha))$ |
| $\rho$ | sans unité | 0.012306(11) | 0.01274346(59) | 0.01273919(48) | $P_\alpha P_a$ |
| $F$ | $cm^{-1}$ | 5.5726(54) | 5.385528(95) | 5.386202(82) | $P_\alpha^2$ |
| $F_v$ | MHz | 0.797(11) | 0.8337(75) | 0.8337(16) | $(1-\cos(3\alpha))P^2$ |
| $c_2$ | MHz | 0.476(11) | 0.5080(58) | 0.4919(16) | $(1-\cos(3\alpha))(P_b^2 - P_c^2)$ |
| $c_1$ | MHz | | | -0.000712(47) | $2P_\alpha^2(P_b^2 - P_c^2)$ |
| $G_v$ | MHz | | -0.00271(15) | -0.003384(91) | $P_\alpha^2P^2$ |
| $k_5$ | MHz | | -3.446(40) | -3.086(38) | $(1-\cos(3\alpha))P_a^2$ |
| $\sigma_W$ micro-onde/millimétrique [d] | sans unité | 1.06 / – | 0.952 / 0.953 | 0.942 / 0.983 | |
| $N$ micro-onde/millimétrique [e] | | 560 / 0 | 560 / 1222 | 560 / 1522 | |

[a] Toutes les constantes se réfèrent au système d'axes RAM, le tenseur d'inertie n'est donc pas diagonal et les constantes ne peuvent pas être directement comparées à celles du système d'axe PAM. On note que BELGI-$C_s$-hyperfine utilise uniquement un seul ensemble de paramètres rotationnels pour décrire les deux états de torsion $v_t = 0, 1$. Les incertitudes sur les paramètres sont donnés entre parenthèses sur les dernières décimales. [b] $P_a$, $P_b$, $P_c$ sont les composantes du moment angulaire de rotation de la molécule, $P_\alpha$ est le moment angulaire de rotation interne selon l'angle de torsion $\alpha$ du $CH_3$ et $f(I,J,F)$ est la fonction de Casimir. $\{u,v\}$ est l'anti-commutateur $\{u,v\} = uv + vu$. Le produit du paramètre et de l'opérateur d'une rangée donnée donne le terme réellement utilisé dans l'Hamiltonien de rotation-torsion, sauf pour $F$, $\rho$ et $A$ qui apparaissent dans l'Hamitlonien sous la forme $F(P_\alpha - \rho P_a)^2 + AP_a^2$.
[c] Pour traiter le couplage nucléaire quadrupolaire faible, une approche de perturbation similaire à celle utilisée pour l'acétamide a été utilisée [180] et implémentée directement dans le code de BELGI-Cs [110].
[d] la déviation standard adimensionnée de l'ajustement est définie par l'équation 1.85
[e] nombre de transitions dans l'ajustement.

Malgré la complexité du spectre millimétrique, plusieurs motifs caractéristiques des états $v_t = 0$ et $v_t = 1$ ont pu être attribués même si les écarts A-E sont 2 à 5 fois plus grands que ceux observés dans le spectre micro-onde (voir la section 4.3.4). Le spectre de rotation de l'état fondamental $v_t = 0$ a été analysé jusqu'à $J'' = 74$ et $K''_a = 23$. Un total de 1222 transitions (705 A et 517 E) correspondant à 431 raies congestionnées (258 A et 173 E) ont été ajustées avec une déviation standard de 95.3 kHz correspondant à la précision expérimentale estimée à 100 kHz. On note que l'ajout des données millimétriques à l'ajustement a légèrement amélioré la déviation standard des données micro-ondes à 1.9 kHz.
Par ailleurs, l'état $v_t = 1$ a pu être attribué dans le spectre millimétrique jusqu'à $J'' = 74$ et $K''_a = 9$ à partir des constantes issues de l'analyse de l'état fondamental $v_t = 0$ et en libérant $V_6$. Un total de 300 transitions dans l'état $v_t = 1$ (181 A et 119 E) correspondant à 100 raies congestionnées (50 A et 50 E) ont été ajustés avec l'état $v_t = 0$ pour une déviation standard de 98.3 kHz. Enfin, les paramètres expérimentaux obtenus dans le système RAM à chaque étape de l'ajustement avec BELGI-$C_s$-hyperfine sont présentés dans la table 4.5, on note qu'un seul ensemble de constantes rotationnelles est nécessaire pour décrire les deux états de torsion $v_t = 0$ et $v_t = 1$.
Les paramètres RAM de BELGI-$C_s$-hyperfine obtenus dans l'ajustement global de $v_t = 0$ et $v_t = 1$ ont ensuite été convertis en PAM en appliquant la matrice de rotation autour de l'axe $c$ d'un angle $-\theta_{RAM}$ obtenu expérimentalement (voir équation 1.58). On note également que l'angle $\angle(i, a)$ entre l'axe $i$ du rotateur interne et l'axe $a$ du repère principal d'inertie (PAM) a pu être déterminé en réécrivant l'équation 1.58 :

$$\tan \angle(i, a) = \frac{\lambda_b}{\lambda_a} = \frac{I_b}{I_a} \tan(\theta_{RAM}) \tag{4.6}$$

Ces paramètres sont comparés aux calculs de chimie quantique de la section 4.2.3 dans la table 4.6. Pour tous les paramètres de l'ajustement global, l'accord avec les calculs MP2 est excellent. La qualité de l'ajustement global est attesté par une déviation standard très proche de 1 pour les données micro-ondes et les données millimétriques. Le nombre de transitions, les valeurs maximales de $J''_{max}$ et de $K''_{a,\ max}$, les déviations standard ($\sigma$) des états $v_t = 0$ et $v_t = 1$ pour les espèces A et E sont présentées dans la table 4.7, toutes les déviations standards sont très proches de la précision expérimentale des spectres micro-onde (2 kHz) et millimétrique (100 kHz) (voir sections 4.2.2 et 4.2.2).

Comme le montre la figure 4.11 (c-e), les raies les plus intenses de $v_t = 0$ et $v_t = 1$ sont reproduites efficacement mais de nombreuses raies plus faibles ne sont pas reproduites. Ces raies restantes correspondent à des transitions entre niveaux de basse énergie peuplés à la température ambiante dans les états de torsion $v_t \geq 2$ de $CH_3$, de torsion de $NO_2$ ou

TABLE 4.6 – Paramètres de rotation et de torsion-rotation du 3-NT ajustés avec le code BELGI-$C_s$-hyperfine, convertis dans le système PAM et comparés aux valeurs calculées (voir section 4.2.3). Toutes les constantes se réfèrent au système PAM et la précision sur les paramètres moléculaires est donnée entre parenthèses sur les dernières décimales, la déviation standard adimensionnée est également indiquée.

| | Unité | BELGI-$C_s$-hyperfine | calculé |
|---|---|---|---|
| $A$ | MHz | 2662.853(33) | 2661.861[a] |
| $B$ | MHz | 982.0909(41) | 991.031[a] |
| $C$ | MHz | 721.63029(35) | 725.568[a] |
| $V_3$ | $cm^{-1}$ | 6.7659(24) | 6.63[b] |
| $V_6$ | $cm^{-1}$ | 0.02333(22) | |
| $\rho$ | unitless | 0.01273920(48) | 0.001267[c] |
| $F$ | $cm^{-1}$ | 5.386202(82) | 5.4584[c] |
| $\theta_{RAM}$ | deg | -19.18639(74)[d] | -19.318[c] |
| $\angle(i,a)$ | deg | -43.3346(17)[e] | -43.248[c] |
| Déviation standard adimensionnée | micro-onde : 0.942 / millimétrique : 0.983 | | |

[a] les constantes rotationnelles calculées sont $A_0^{corr.}$, $B_0^{corr.}$ et $C_0^{hybrid}$, voir section 4.2.3 pour plus de détails.
[b] barrière de rotation interne $V_3$ calculée au niveau MP2/CBS corrigé ZPE.
[c] $\rho$ (voir équation 1.40), $F$ (voir équation 1.41), $\theta_{RAM}$ (see Eq.1.49), $\angle(i,a)$ (voir équation 4.6), $I_a$,$I_b$ et $I_c$ sont estimésà partir des constantes $A_0^{hybrid}$, $B_0^{hybrid}$ et $C_0^{hybrid}$, et les cosinus directeurs $\lambda_g$ et le moment d'inertie $I_\alpha$ sont estimés de la structure MP2/cc-pVQZ à l'équilibre.
[d] $\theta_{RAM}$ obtenu avec l'équation 1.58 et les constantes de l'ajustement de BELGI-$C_s$-hyperfine, l'incertitude sur les dernières décimales est calculée par la méthode de propagation des erreurs.
[e] $\angle(i,a)$ obtenue avec l'équation 4.6 et les constantes de l'ajustement de BELGI-$C_s$-hyperfine, l'incertitude sur les dernières décimales est calculée par la méthode de propagation des erreurs.
[f] nombre de transitions dans l'ajustement.

TABLE 4.7 – Nombre $N$ de transitions différentes ajustées, valeurs maximales du nombre quantique $J''max$, de $K''_{a,\ max}$ et déviation standard ($\sigma$) de chaque état ($v_t = 0, 1$) et chaque symétrie (espèces A et E).

| | | spectre micro-ondes | | | | spectre millimétrique | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| state | sym | $J''_{max}$ | $K''_{a,\ max}$ | N[a] | $\sigma$ /kHz | $J''_{max}$ | $K''_{a,\ max}$ | N[a] | $\sigma$ /kHz |
| $v_t = 0$ | A | 11 | 6 | 300 | 1.8 | 74 | 23 | 705 | 93.2 |
| $v_t = 0$ | E | 11 | 6 | 260 | 2.0 | 73 | 20 | 517 | 96.5 |
| $v_t = 1$ | A | | | | | 74 | 8 | 181 | 116.1 |
| $v_t = 1$ | E | | | | | 74 | 9 | 119 | 109.7 |

[a] Nombre de transitions attribuées dans l'ajustement.

d'autres modes de basse énergie mesurés et calculés par Cuisset *et al.* [179]. Les nombres d'ondes vibrationnels du premier état de torsion $v_t = 1$ et de l'harmonique $v_t = 2$ de torsion du $CH_3$ calculés avec le code BELGI-$C_s$-hyperfine sont présentés dans la table 4.8 et comparés avec les calculs harmoniques au niveau MP2/cc-pVQZ and B98/cc-pVQZ. Pour de tels modes de basse fréquence, les calculs utilisant la méthode VPT2 échouent généralement à fournir des fréquences anharmoniques fiables [187]. Néanmoins, en utilisant les nombres d'onde de torsion de BELGI-$C_s$-hyperfine pour $v_t = 1$ et $v_t = 2$, il a été possible d'estimer une correction anharmonique empirique (constante d'anharmonicité diagonale) pour l'appliquer aux nombres d'ondes harmoniques calculés en utilisant les équations 1.33, 1.34 et 1.35.

Les calculs harmoniques MP2/cc-pVQZ et anharmoniques B98/cc-pVQZ sont en bon accord avec les nombres d'ondes vibrationnels de BELGI-$C_s$-hyperfine, assurant la prédiction des états de torsion $CH_3$ excités $v_t = 1$ et $v_t = 2$ autour de 30 $cm^{-1}$ et 70 $cm^{-1}$, respectivement. Les calculs de chimie quantique ont également estimé les nombres d'ondes harmoniques de la torsion du $NO_2$ en utilisant les méthodes B98 et MP2 dans la base cc-pVQZ (voir table 4.8). Les deux états $v_{t_{NO_2}} = 1$ et $v_{t_{NO_2}} = 2$ sont prédits en dessous de 100 $cm^{-1}$ (45 $cm^{-1}$ pour $v_{t_{NO_2}} = 1$ et 90 $cm^{-1}$ pour $v_{t_{NO_2}} = 2$). La plupart des raies non-attribuées restantes du spectre millimétrique proviennent donc probablement de $v_t = 2$ de torsion du $CH_3$ et de $v_{t_{NO_2}} = 1, 2$ de la torsion du groupe nitro, néanmoins la forte congestion des raies ne permet pas d'attribuer le spectre de ces état sans aucune ambiguité. On note que pour la torsion de $NO_2$, aucune séparation des raies A-E n'est attendue en raison d'une barrière de rotation interne très élevée ($V_2 \simeq$1700 $cm^{-1}$[190]).

TABLE 4.8 – Nombre d'ondes des états de torsion excités inférieurs à 100 $cm^{-1}$ prédits par BELGI-$C_s$-hyperfines ($J = K = 0$) et calculs harmonique au niveau MP2/cc-pVQZ et B98/cc-pVQZ. Partie supérieure : positions des états de torsion excités par le méthyle $v_t = 1$ et $v_t = 2$. Partie inférieure : positions des états de torsion excités de torsion du groupe nitro $v_{t_{NO_2}} = 1$ et $v_{t_{NO_2}} = 2$.

| | Unités | BELGI-$C_s$-hyperfine[a] | MP2/cc-pVQZ | | B98/cc-pVQZ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | harmonique | anharmonique[b] | harmonique | anharmonique[b] |
| $CH_3$ torsion | | | | | | |
| $v_t = 1$ | $cm^{-1}$ | 27.207 | 38.380 | 46.296 | 16.695 | 24.611 |
| $v_t = 2$ | $cm^{-1}$ | 70.244 | 76.761 | 100.508 | 33.389 | 57.138 |
| $NO_2$ torsion | | | | | | |
| $v_{t_{NO_2}} = 1$ | $cm^{-1}$ | | 42.422 | | 48.885 | |
| $v_{t_{NO_2}} = 2$ | $cm^{-1}$ | | 84.844 | | 97.771 | |

[a] les valeurs tabulées sont calculées à partir d'une moyenne pondérée entre les énergies corrigées ZPE des espèces A et E ($E_{v_t} = \frac{1}{3}(E_{v_t,A} + 2E_{v_t,E})$ selon leur dégénérescence.
[b] les positions anharmoniques sont déterminées en corrigeant les valeurs harmoniques calculées avec une constante d'anharmonicité empirique$\chi_{BELGI} = (\frac{v_t=2}{2}) - (v_t = 1) = 7.916$ $cm^{-1}$ obtenu à partir des positions de $v_t = 1$ et $v_t = 2$ de BELGI-$C_s$-hyperfine (voir section 1.5.2).

L'ensemble des transitions attribuées dans l'ajustement global de $v_t = 0$ et $v_t = 1$ est donné en annexes S3 et S4 de la référence [14] pour les transitions micro-onde et millimétriques, respectivement. Dans ces annexes, chaque transition est caractérisée par : les nombres quantiques de transition, la force de raie calculée par BELGI-$C_s$-hyperfine, l'intensité calculée, la fréquence expérimentale, la fréquence calculée et la différence entre les deux. Le calcul de l'intensité est fait automatiquement pour chaque transition à partir de mon programme de conversion des fichiers de BELGI au format SPFIT/SPCAT en utilisant l'équation 1.76 avec la force de raie calculée par BELGI-$C_s$-hyperfine et les fonctions de partition : $Q(T) = Q_{rot.}(T) \times Q_{tors.}(T) \times Q_{vib.}(T) = 3662$ à 10K ou $Q(T) = Q_{rot.}(T) \times Q_{tors.}(T) \times Q_{vib.}(T) = 4035508$ à 293K. L'intensité en $nm^2$MHz est également

convertie en $cm^{-1}/(molécule/cm^2)$ en utilisant l'équation 1.78. Plus spéficiquement, la table S4 de [14] des données millimétriques et de leur intensité calculée à température ambiante pourra être utilisée pour la détection future du 3-NT à température ambiante.

### 4.3.3 Constantes de couplage nucléaire quadrupolaire

La structure hyperfine due au spin $I = 1$ de $^{14}N$ est clairement observé dans le spectre micro-onde. Les deux constantes CNQ les plus grandes $\chi_{aa}$ et $\chi_{cc}$ ont été utilisées dans l'ajustement pour optimiser l'incertitude statistique sur les paramètres, la troisième constante CNQ diagonale $\chi_{bb}$ est déduite des précédentes avec la trace nulle du tenseur CNQ diagonal :

$$\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0 \tag{4.7}$$

Les constantes CNQ de l'ajustement global de BELGI-$C_s$-hyperfine ont également été converties de RAM à PAM en appliquant la matrice de rotation autour de $c$ à la matrice CNQ d'un angle $-\theta_{RAM}$. Les valeurs CNQ obtenues par BELGI-$C_s$-hyperfine ont été comparées aux constantes CNQ du fit préliminaire des espèces A en utilisant SPFIT dans la table 4.9. L'accord entre les deux ensembles de paramètres CNQ démontre que les constantes CNQ ne sont pas perturbées par la rotation interne. La constante hors diagonale $\chi_{ab}$ a été fixée sur la valeur MP2/cc-pVQZ dans SPFIT car seules les transitions les plus intenses ($\Delta F = \Delta J$) ont pu être observées et ajustées alors qu'elle est libérée dans BELGI-$C_s$-hyperfine. En effet, bien que l'ajustement de BELGI-$C_s$-hyperfine contienne plus de transitions attribuées avec l'ajout des espèces E, seules les structures les plus intenses avec $\Delta F = \Delta J$ ont été attribuées, ce qui ne justifie pas de libérer $\chi_{ab}$. Néanmoins, le paramètre $\chi_{ab}$ du système RAM est différent du système PAM en raison de la rotation de la matrice CNQ autour de l'axe $c$. Ainsi $\chi_{ab}$ en RAM est une combinaison de $\chi_{ab}$, $\chi_{aa}$ et $\chi_{bb}$ définis dans le système PAM et peut être libéré. Dans la table 4.9, différents ensembles de constantes CNQ calculées sont présentées. Étonnamment, les calculs MP2 et MP2(full) ont échoué pour prédire correctement les constantes CNQ, quel que soit la taille de l'ensemble de bases. Cependant, les méthodes de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) B2PLYP (méthode double-hybride récemment développée), B98 (utilisée dans ce travail pour le calcul des autres paramètres moléculaires) et B3PW91 (suggérée par W.C. Bailey [191, 192]) fournissent des résultats fiables avec des incertitudes relatives de quelques %.

Le tenseur CNQ $\chi_{i,j}$, après conversion de RAM à PAM ($i, j = a, b, c$), a ensuite été diagonalisé dans le système d'axes principaux propres au noyau $^{14}N$ ($i, j = x, y, z$) dans le but de lier les constantes CNQ à la géométrie moléculaire et à la structure électronique (voir équation 1.20). Cette diagonalisation implique le calcul de l'angle $\alpha$ (équation 1.26)

entre l'axe $a$ du repère d'inertie de la molécule et l'axe principal $z$ du noyau orienté, dans une pemière approximation, le long de l'axe internucléaire C–N [193, 194]. Les valeurs de $\alpha$ déterminées par les constantes CNQ expérimentales et calculées sont en accord. Finallement, l'orientation du gradient de champ électrique peut être évaluée avec le paramètre d'asymétrie $\eta$ (équation 1.25). Dans la table 4.9, les valeurs expérimentales et calculées de $\eta$ indique une forte déviation du gradient du champ électrique par rapport à la symétrie cylindrique habituellement admise autour de l'axe z presque coïncidente avec la liaison C-N. En effet, les deux valeurs expérimentales $\eta$ sont très proches de 0.45 et les valeurs calculées de $\eta$ sont toujours $> 0.5$. Cette spécificité est plus probablement due au groupe fonctionnel $NO_2$ caractérisé avec une contribution partielle de la double liaison (électron délocalisé) ; du point de vue du CNQ, l'azote de $NO_2$ se comporte comme s'il était quadruplement lié à un atome fictif (les deux oxygènes) de plus basse électronégativité [195, 196]. Cela devrait fortement perturber la distribution électronique autour du noyau quadrupolaire, ce qui peut expliquer l'échec des méthodes à "électrons localisés" tels que MP2 pour prédire les constantes CNQ.

TABLE 4.9 – Constantes de couplage nucléaire quadrupolaire ajustées et calculées $\chi_{i,j}$ dans le système d'axes principaux $(i, j = a, b, c)$, leur déviation standard sur les dernières décimales, constantes $\chi_{i,j}$ diagonalisées dans le système d'axes principaux du noyau $^{14}$N $(i, j = x, y, z)$, paramètre d'asymétrie $\eta$ et angle $\alpha$ entre les axes $a$ et $z$ calculés pour chaque ensemble de paramètres avec leur incertitude sur les dernières décimales calculée par la méthode de propagation des erreurs.

| | Unité | BELGI–$C_s$-hyperfine (PAM) | SPFIT (PAM) | B98 cc-pVQZ | B2PLYP(full) cc-pVTZ | B3PW91 6-311+G(df,pd) | MP2 cc-pVQZ | MP2(full) cc-pVTZ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\chi_{aa}$ | MHz | -1.0494(16) | -1.0460(21) | -1.244 | -0.9898 | -1.1151 | -0.664 | -0.6287 |
| $\chi_{bb}$ | MHz | 0.1986(91)[a] | 0.1947(47)[a] | -0.082 | 0.1360 | 0.0627 | 0.6028 | 0.5419 |
| $\chi_{cc}$ | MHz | 0.8507(20) | 0.8513(26) | 1.326 | 0.8539 | 1.0523 | 0.0637 | 0.0867 |
| $\chi_{ab}$ | MHz | (-)0.4106(31)[b] | [-0.4247][b] | -0.388 | -0.4296 | -0.3937 | -0.4247 | -0.3913 |
| $\chi_{xx}$ | MHz | 0.3244(102) | 0.3261(45) | 0.036 | 0.281 | 0.182 | 0.064 | 0.087 |
| $\chi_{yy}$ | MHz | 0.8507(20) | 0.8513(26) | 1.326 | 0.854 | 1.052 | 0.732 | 0.661 |
| $\chi_{zz}$ | MHz | -1.17507(50) | -1.1775(24) | -1.362 | -1.135 | -1.235 | -0.793 | -0.747 |
| $\eta$ [d] | sans unité | 0.4479(106) | 0.4461(69) | 0.947 | 0.505 | 0.704 | 0.842 | 0.768 |
| $\alpha$ [e] | deg | 16.831(263) | 17.198(108) | 16.868 | 18.675 | 16.882 | 16.921 | 16.882 |

[a] calculé à partir de $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$, la déviation standard a été indirectement obtenue à partir de la déviation standard de $\chi_{aa}$ et $\chi_{cc}$.
[b] fixée à la valeur calculée pour SPFIT mais libérée dans BELGI–$C_s$-hyperfine, voir le texte pour plus de détails.
[c] paramètre d'asymétrie $\eta = \frac{\chi_{xx}-\chi_{yy}}{\chi_{zz}}$.
[d] angle entre l'axe principal $a$ de la molécule et l'axe principal $z$ du quadrupole nucléaire, sa valeur est déterminée à partir de la diagonalisation de matrice des $\chi$ (voir équation 1.26).

### 4.3.4 Potentiel de rotation interne

La détermination des paramètres de rotation interne permet de caractériser le potentiel de rotation interne du groupe méthyle. Les niveaux d'énergie des espèces A et E dans l'état fondamental sont présentés sur la figure 4.12 en fonction de $J$ (axe des abscisses supérieur). Sur la même figure, le potentiel de rotation interne est également représenté en fonction de l'angle de torsion (axe des abscisses inférieur). La barrière de potentiel $V_3$ est très basse et le groupe méthyle est dans un régime de rotation quasi libre, cette limite extrême a permis de tester les limites du modèle prédit par BELGI-$C_s$-hyperfine. Tous les niveaux d'énergie de rotation des espèces E se trouvent au-dessus de la barrière. Pour les espèces A, seuls les niveaux $J < 6$ ont une énergie en dessous de la barrière.

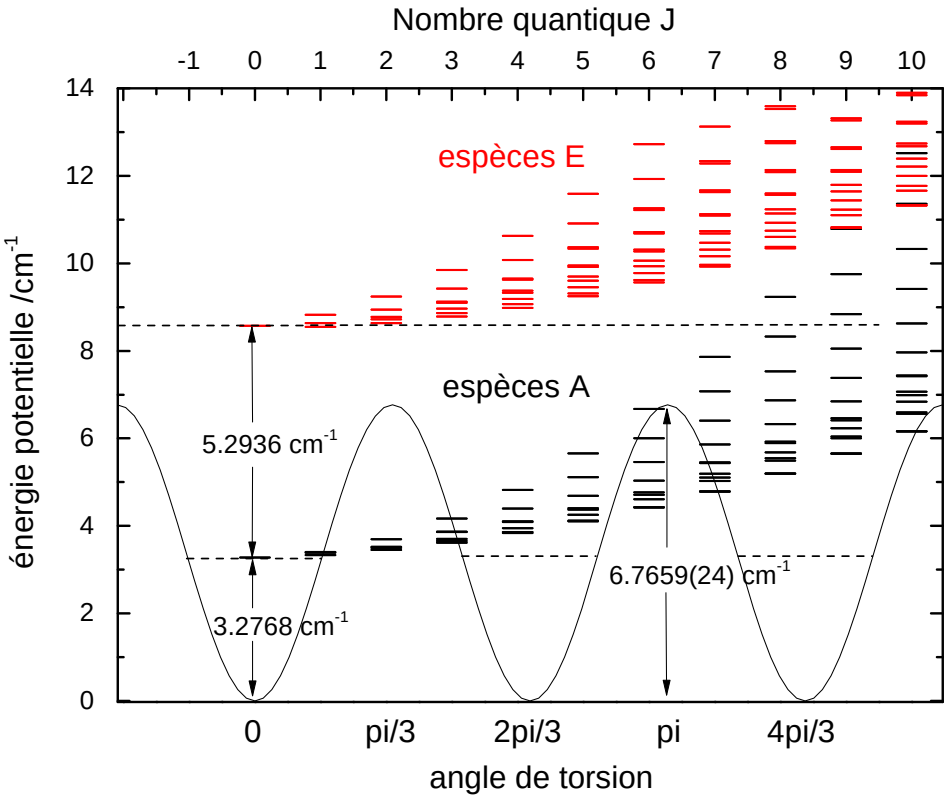



FIGURE 4.12 – Potentiel de rotation interne triplement dégénéré du groupe méthyle calculé à partir des valeurs expérimentales de $V_3$ et $V_6$ selon l'angle de torsion (axe des abscisses inférieur). Les niveaux d'énergie des espèces A et E dans l'état fondamental sont présentés en noir et en rouge, respectivement, jusqu'à J=10 (axe des abscisses supérieur).

L'évolution de la séparation des espèces A et E avec les nombres quantiques $J$ et $K_a$ est présentée en figure 4.13 pour les transitions de type a et b de l'état $v_t = 0$ impliquant

des niveaux d'énergie de rotation avec $0 < J < 60$ et $0 < K_a < 14$. Les problèmes de labelling de nombre quantique apparaissent avec le BELGI-$C_s$-hyperfine pour les nombres quantiques $J$ et $K_a$ supérieurs, lorsque les fonctions propres sont fortement mélangées. Cette figure souligne que les écarts A-E des transitions de type b peuvent être plus importants que pour les type a. Pour chaque série $K_a$, la dépendance en $J$ de l'écart A-E montre des régularités avec minima et maxima également observés dans d'autres molécules couplée à la rotation interne d'un $CH_3$ [197]. Ces extrema montrent une dépendance linéaire en $J$ et varie de centaines de MHz pour les transitions de type a à plus de 10 GHz pour les transitions de type b. On note également que les plus grandes écarts entre les espèces A et E sont observées pour les transitions impliquant $J \simeq 4K_a$ à la fois pour les transitions de type a et de type b, c'est ce que montre par exemple la figure 4.14 tracée en fonction de $K_a/J$ (maximum pour $K_a/J \simeq 0.25$).

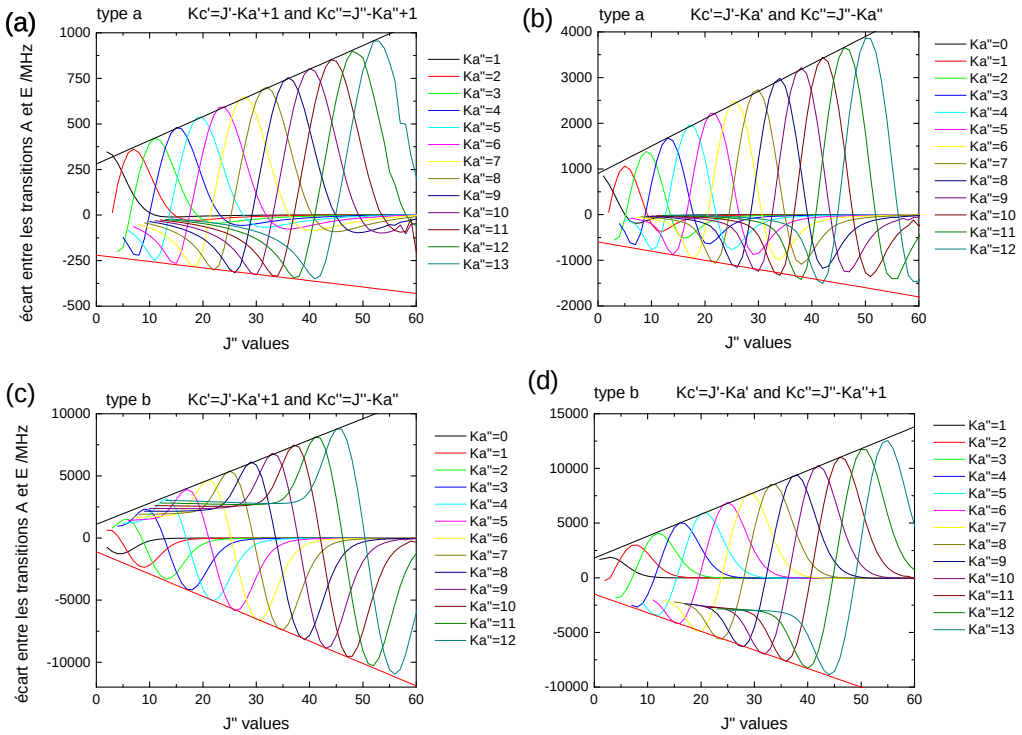



FIGURE 4.13 – Variation des écarts entre les transitions d'espèces A et E rotationnelles dans l'état fondamental jusqu'à $J = 60$ et $K_a = 13$. Différentes séries sont présentées pour les branches $R$ : (a) transitions de type a pour $K'_c = J' - K'_a + 1$ et $K''_c = J'' - K''_a + 1$, (b) transitions de type a pour $K'_c = J' - K'_a$ et $K''_c = J''e - K''_a$, (c) transitions de type b pour $K'_c = J' - K'_a + 1$ et $K''_c = J'' - K''_a$, et (d) transitions de type b pour $K'_c = J' - K'_a$ et $K''_c = J'' - K''_a + 1$. Les écarts entre espèces A et E minimaux et maximaux montrent une certaine linéarité indiquée par les droites rouges et noires, respectivement.

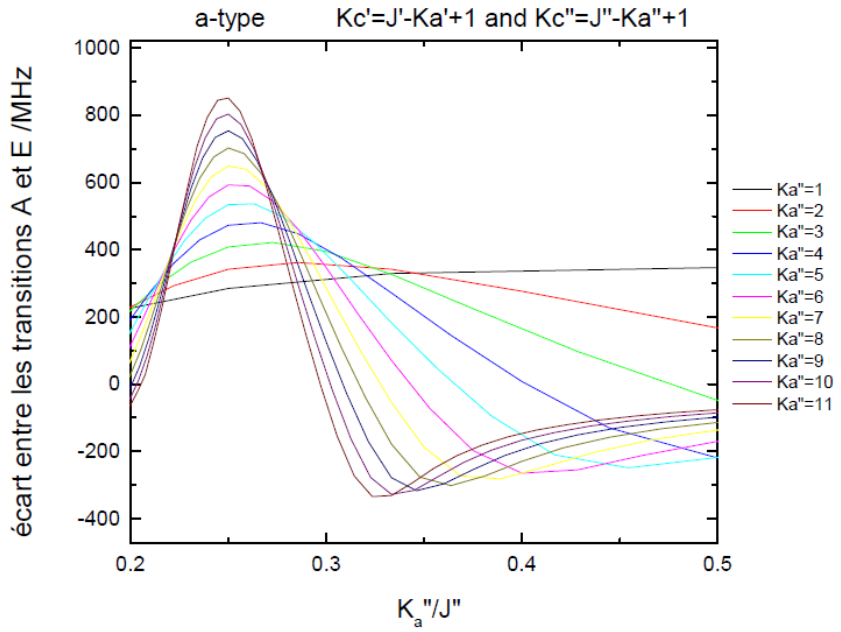



FIGURE 4.14 – Variation des écarts A-E pour les transitions de type a pour $K'_c = J' - K'_a + 1$ et $K''_c = J'' - K''_a + 1$ dans l'état fondamental jusqu'à $K_a = 11$ en fonction de $K_a/J$.

### 4.3.5 Limites du modèle théorique

Dans cette étude, la première limite résidait dans le calcul : les données de $v_t = 0$ et $v_t = 1$ ont été ajustées pour des transitions rotationnelles jusqu'à $J_{max} = 79$ seulement en raison du coût élevé de la mémoire de calcul requis par la diagonalisation en deux étapes de BELGI-$C_s$-hyperfine. Alors que la première diagonalisation de l'hamiltonien est effectuée sur une matrice limitée en taille $(21 \times 21)$ sans aucune dépendance en $J$, la seconde diagonalisation (en rapport avec la rotation, la distorsion centrifuge et les termes de couplage rotation-torsion) est effectué sur une matrice de dimension $9(2J+1) \times 9(2J+1)$ (voir [46] et les références citées pour plus de détails).

La deuxième limitation du modèle se produit pour les niveaux d'énergie impliquant des nombres quantiques $J$ et $K_a$ élevés quand les fonctions d'onde commencent à se mélanger, ce qui conduit à des problèmes de labelling des nombres quantiques associés aux niveaux d'énergie et donne la possibilité d'interactions locales entre les niveaux d'énergie comme les croisements évités [198]. La figure 4.17 illustre ce dernier point, les niveaux d'énergie réduite de rotation calculés sont présentés en fonction de $J(J+1)$. Les espèces A et E sont présentées séparément pour une meilleure lisibilité car elles ont une symétrie différente et ne peuvent donc pas interagir les unes avec les autres. Des séries en $K_a$ ont été identifiées afin

de discuter les limites d'attributions et les interaction possibles. Le labelling est effectué en fonction des valeurs $K_a$ positives et négatives considérées par le code BELGI-$C_s$-hyperfine code. Bien que $J$, $K_a$ et $K_c$ sont de bon nombres quantiques pour décrire les espèces A, il a été montré que la signification des nombre $K_c$ des espèces E doit être basée sur autre chose que les propriétés de symétrie [46]. Pour cette raison, un labelling spécifique des niveaux d'énergie de rotation pour les espèces A et E a été proposée par I. Kleiner dans ref.[46]. Dans la figure 4.17 (partie inférieure), les niveaux d'énergie des espèces A sont labellisés $J$, $K_a\pm$ avec $\pm$ le nombre quantique de "parité". Si $K_a$ est pair, les valeurs de $K_a+$ et $K_a-$ correspondent à $K_c = J - K_a$ et $K_c = J - K_a + 1$, respectivement, et vice-versa si $K_a$ est impair. Dans la figure 4.17 (partie supérieure), à la différence des espèces A, les labels $\pm K_a$ des espèces E sont associés aux niveaux $K_c = J - K_a$ et $K_c = J - K_a + 1$ avec $E_{J-K_a+1} > E_{J-K_a}$ [115]. Trois régions des niveaux d'énergie réduite ont été sélectionnées : la première région (a) correspond aux niveaux d'énergie impliquant de basses valeurs de $K_a$ et $J$ dont les transitions ont été sondées par spectroscopie micro-onde, la deuxième région (b) correspond aux niveaux d'énergie de $v_t = 0$ étudiés en spectroscopie millimétrique, et la troisième région (c) correspond aux niveaux d'énergie de $v_t = 0$ et $v_t = 1$ plus élevée et mélangés les uns avec les autres.

Dans la région (a), de basses valeurs de $J$ et $K_a$ sont attribuées à la fois pour les espèces A et E. La plupart des niveaux deviennent doublement dégénérés pour $J(J + 1) > 200$ avec une dégénérescence différente observée pour des valeurs de $K_a$ faibles et élevées : dégénérés avec les mêmes valeurs de $K_c$ pour les niveaux d'énergie les plus bas mais dégénérés avec les mêmes valeurs de $K_a$ pour les niveaux d'énergie les plus élevés pour les espèces A.

Dans la région (b), presque tous les niveaux d'énergie représentés sont impliqués dans des transitions expérimentales. La présence de niveaux non attribués est juste due à des artefacts expérimentaux comme la superposition avec les effets FP intenses (voir section 4.2.2)). Toutes les séries de niveaux d'énergie sont doublement dégénérées, à la fois pour les espèces A et les espèces E. Pour les espèces A, les niveaux dégénérés sont des niveaux avec le même $K_c$ et différents $K_a$.

Enfin, dans la région (c), des séries croisées sont observées entre les deux états $v_t = 0$ et $v_t = 1$, par conséquent de nombreux niveaux d'énergie n'ont pas pu être attribués, mettant en évidence certaines limites du modèle. Pour $v_t = 1$, des problèmes de labelling se produisent et il n'a pas été possible d'attribuer les transitions impliquant des niveaux d'énergie avec $K_a > 8$. Une version de BELGI-$C_s$-hyperfine pour $J_{max} = 100$ a également été mise au point pour compléter l'étude pour une partie du spectre millimétrique (140-220 GHz) et installée sur le serveur de calcul CALCULCO de l'ULCO. Cependant, à ces hautes valeurs de $J$ et $K_a$, les prédictions et leur intensité sont faussées par les problèmes de labelling. L'évolution des

écarts entre les espèces A et E pour les hautes valeurs de $K_a$ et $J > 60$ illustre ce problème (figure 4.15). Enfin, comme indiqué par Ilyushin *et al.* [44], le nombre quantique vibrationnel

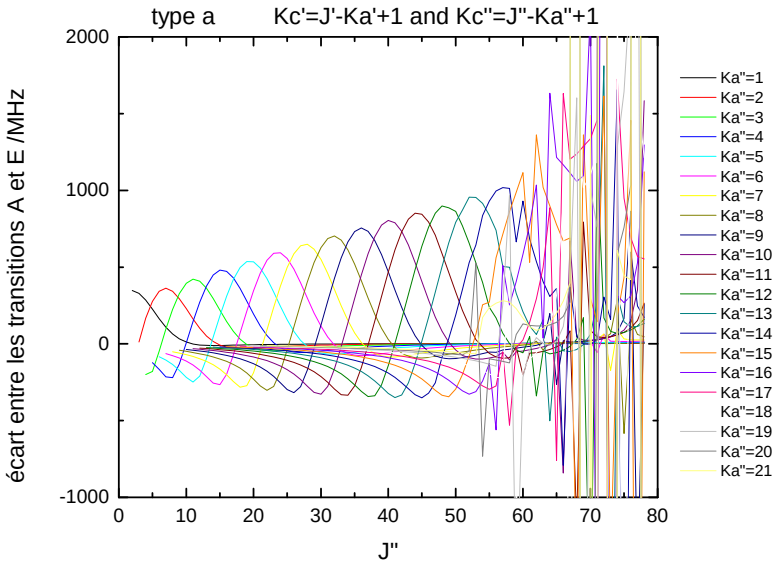



FIGURE 4.15 – Variation des écarts entre les transitions d'espèces A et E rotationnelles dans l'état fondamental jusqu'à $J = 79$ et $K_a = 21$. Les séries sont présentées pour les branches $R$ de transitions de type a pour $K'_c = J' - K'_a + 1$ et $K''_c = J'' - K''_a + 1$.

d'oscillateur harmonique $v_t$ n'est pas bien défini pour les niveaux au-dessus de la barrière et le nombre quantique de rotateur libre $m$ n'est pas bien défini pour les niveaux en dessous de la barrière. Dans le cas présent d'une très faible barrière, le nombre quantique de rotateur libre $m$ devrait être plus approprié que $v_t$ dans les états de torsion élevés. En effet, on peut ainsi mentionner des interactions possibles entre $v_t = 1$ et $v_t = 2$ pour les espèces A puisque leurs origines ($J = K = 0$) sont attendues très proches avec 0.11 cm$^{-1}$ d'écart prédit par BELGI-C$_s$-hyperfine (voir figure 4.16). On note d'ailleurs que si la barrière était nulle, ces deux états seraient dégénérés et correspondraient à $m = \pm 3$.

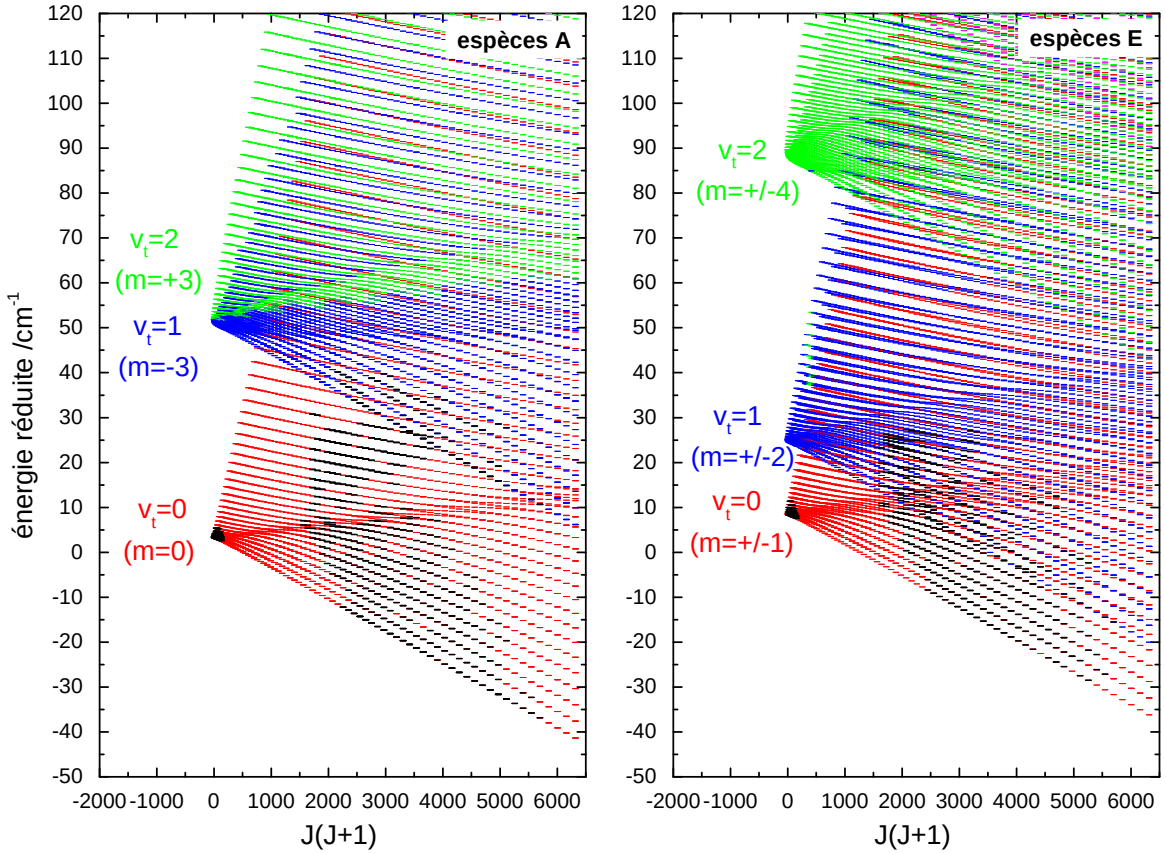



FIGURE 4.16 – Niveaux d'énergie réduite $E - B^{(v)}J(J+1)$ en fonction de $J(J+1)$ calculés à partir de l'ajustement global des données avec BELGI-$C_s$-hyperfine. Les niveaux d'énergie en noir appartiennent sont impliqués dans les transitions expérimentales attribuées

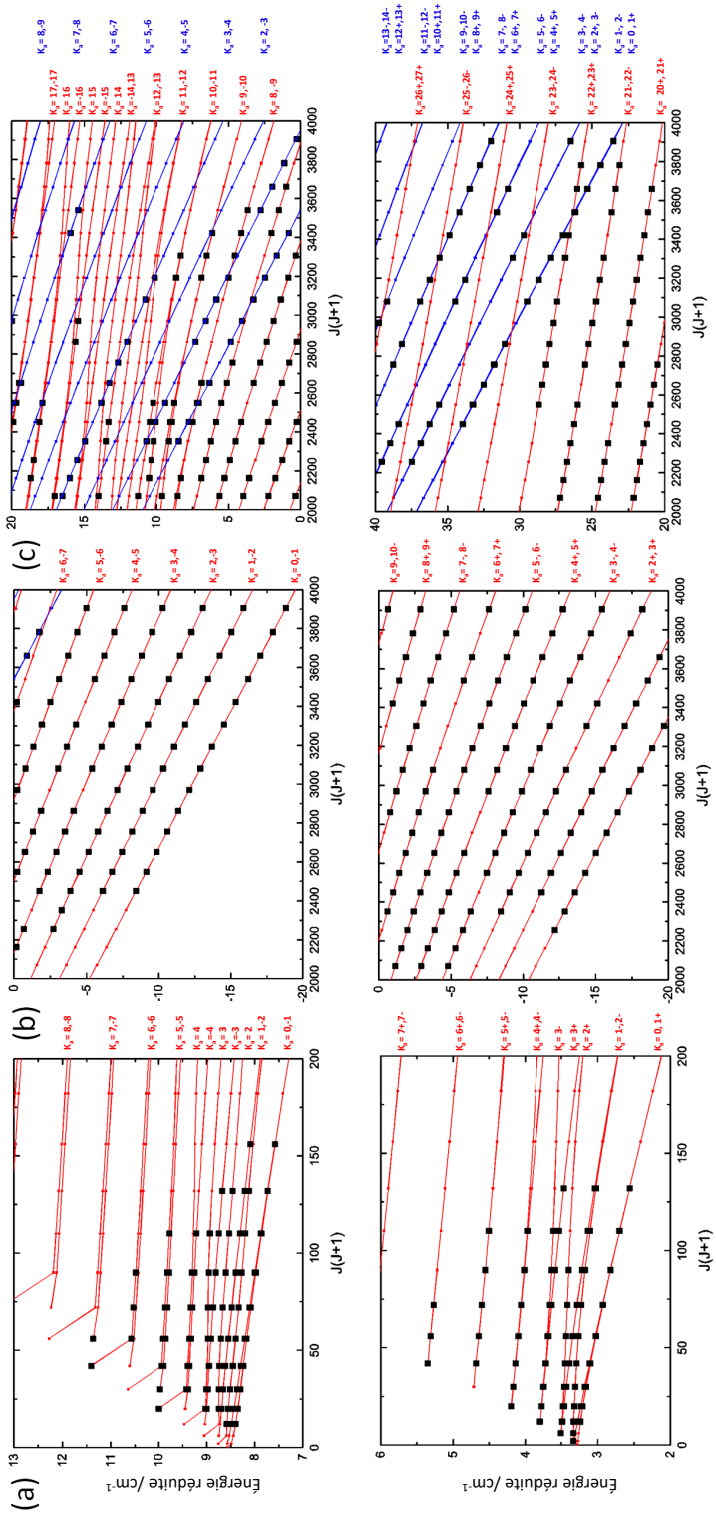



FIGURE 4.17 – Énergies de rotation calculées dans l'état $v_t = 0$ (points liés en rouge) et l'état $v_t = 1$ (points liés en bleu) jusqu'à $J = 63$. Les énergies réduites $E - B^{(v)}J(J+1)$ ont été utilisées à la place de $E$ pour plus de visibilité. Les points noirs appartiennent aux niveaux d'énergie réduits impliqués dans les transitions expérimentales attribuées et les labels correspondent aux valeurs de $K_a$. Trois parties sont présentées : (a) analyse micro-onde de $v_t = 0$, (b) analyse millimétrique de $v_t = 0$ et (c) analyse millimétrique de $v_t = 0$ et $v_t = 1$. Les espèces A (graphiques du bas) et E (graphiques du haut) sont présentées séparément.

## 4.4 Influence de l'isomérie : étude préliminaire des 2-NT et 4-NT

L'analyse des spectres micro-ondes et millimétriques des 2-NT et 4-NT est en cours. Néanmoins, les espèces A de l'état fondamental ont pu être identifiées dans les spectres millimétriques. Un ajustement des espèces A avec un Hamiltonien de type Watson en réduction A est donc présenté dans cette section.
Concernant la rotation interne du 2-NT, le dédoublement des transitions en espèces A et E est résolu dans le spectre micro-onde uniquement. Le 2-NT étant une molécule $C_1$ et la barrière prédite relativement haute (autour de 500 $cm^{-1}$), les espèces E et de la structure hyperfine sont analysés en utilisant XIAM. Des essais ont également été menés pour utiliser SPFITint pour analyse le spectre micro-onde du 2-NT, mais cette approche est peu pratique car le paramètre $\rho$ doit être indiqué dans le modèle mais il ne peut pas être ajusté. Cette approche pourra néanmoins être comparée à celle de XIAM en utilisant le paramètre $\rho$ ajusté par XIAM. La difficulté de l'analyse de la rotation interne du 2-NT réside notamment dans la proximité des transitions A et E qui ne sont pas toujours résolues dans le spectre micro-onde.
En ce qui concerne le 4-NT, on s'attend à des écarts A-E similaires au 3-NT dans les spectres millimétrique et micro-onde. L'analyse des espèces E de cette molécule $C_{2v}$ nécessite l'utilisation du code RAM36, une collaboration avec V. Ilyushin a donc été initiée afin d'analyser la structure hyperfine du spectre micro-onde et d'utiliser son programme pour attribuer les espèces E du spectre millimétrique à des valeurs de $J \leq 180$. La difficulté de l'analyse du 4-NT n'est uniquement due à la basse barrière de potentiel $V_6$ (barrière réduite $s \simeq 1$) qui induit de larges dédoublements A-E mais aussi au paramètre $\rho$ calculé deux fois plus élevé que pour le 3-NT. Cette valeurs calculée de $\rho$ peut s'expliquer par la rotation interne coaxiale avec la rotation globale de la molécule qui implique une interaction plus forte entre la rotation de la molécule et la torsion, cette hypothèse devra être validée par une valeur de $\rho$ expérimentale. Les états excités dans les spectres millimétriques des 2-NT et 4-NT seront également étudiés afin d'exploiter au maximum les données spectrales et de caractériser complètement leur potentiel de rotation interne. À de telles valeurs de $J$ pouvant être attribuées, on pourra s'attendre à observer des interactions. J'ai également codé des routine de conversion des fichiers d'entrée et sortie de XIAM et de RAM36 au format SPFIT/SPCAT pour utiliser ASCP/SVIEW.

### 4.4.1 Analyse préliminaire des spectre millimétriques à température ambiante

#### 2-Nitrotoluène

Le spectre d'absorption millimétrique du 2-NT mesuré dans la gamme 70 – 330 GHz avec la chaine de multiplication de fréquence du LPCA a pu être analysé en partie pour les espèces A de l'état fondamental à l'aide de SPFIT/SPCAT jusqu'à $J'' = 186$ et $K_a'' = 34$. Une portion du spectre présentant de nombreux motifs caractéristiques intenses (165 – 215 GHz) est présentée en figure 4.18 avec trois agrandissements caractéristiques de 100 MHz. Avec une telle barrière de potentiel de rotation interne, les écarts A-E sont à priori non résolus dans le spectre millimétrique, néanmoins, l'analyse du spectre micro-onde avec XIAM permettra de déterminer les paramètres de rotation interne avec suffisamment de précision pour extrapoler la prédiction de ces dédoublements dans la région millimétrique et ainsi vérifier qui ne sont pas résolus. Le résultat préliminaire de l'analyse des espèces A est présenté dans la table 4.10 et comparé aux paramètres initiaux calculés par les méthodes de chimie quantique.

Table 4.10 – Paramètres de rotation pure de l'analyse préliminaire du spectre millimétrique du 2-NT ajustés avec SPFIT et comparés aux valeurs calculées avec les méthodes de chimie quantique (voir section 4.2.3). Toutes les constantes se réfèrent au système PAM et la déviation standard sur les paramètres moléculaires est donnée entre parenthèses sur les dernières décimales.

| | Unité | SPFIT | calculé |
|---|---|---|---|
| $A$ | MHz | 2265.17684(143) | 2268.664[a] |
| $B$ | MHz | 1247.21697(63) | 1240.220[a] |
| $C$ | MHz | 834.263842(67) | 841.059[a] |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.059573(66) | 0.05899[b] |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.26037(261) | 0.17906[b] |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | -0.05043(91) | -0.0239[b] |
| $\delta_J$ | kHz | 0.011211(34) | 0.01148[b] |
| $\delta_K$ | kHz | 0.18244(38) | 0.18765[b] |
| $\Phi_J$ | mHz | -0.0542(45) | |
| $\Phi_{JJK}$ | mHz | -2.403(121) | |
| $\Phi_{JKK}$ | Hz | 0.01672(93) | |
| $\Phi_K$ | Hz | -0.01056(175) | |
| $\phi_J$ | mHz | -0.03172(225) | |
| $\phi_{JK}$ | mHz | -1.503(60) | |
| $\phi_K$ | mHz | 5.06(36) | |
| Déviation standard adimensionnée [c] | | 1.20 | |
| $N$ [d] | | 5956 | |

[a] les constantes rotationnelles calculées sont $A_0^{hybrid}$, $B_0^{hybrid}$ et $C_0^{hybrid}$, voir section 4.2.3 pour plus de détails.
[b] constantes de distorsion centrifuge calculées au niveau MP2/CBS.
[c] la déviation standard adimensionnée de l'ajustement est définie par l'équation 1.85.
[d] nombre de transitions dans l'ajustement.

### 4-Nitrotoluène

Le spectre d'absorption millimétrique du 4-NT mesuré dans la gamme 70 – 220 GHz avec la chaine de multiplication de fréquence du LPCA a également pu être analysé en partie pour les espèces A de l'état fondamental à l'aide de SPFIT/SPCAT jusqu'à $J'' = 154$ et $K''_a = 16$. À la différence du 2-NT, l'intensité du 4-NT est trop faible pour mesurer le spectre sur la gamme 220 – 330 GHz. Une portion du spectre présentant de nombreux motifs caractéristiques intenses (165 – 215 GHz) est présentée en figure 4.18 avec trois agrandissements caractéristiques de 100 MHz. Avec une telle barrière de potentiel de rotation interne, de nombreuses transitions d'espèce E devront être attribuées dans le spectre millimétrique. Comme pour le 3-NT, une forte congestion des transitions est attendue pour le 4-NT, néanmoins l'identification des espèces E dans le spectre micro-onde permettra d'identifier celles du spectre millimétrique pour accroitre la correspondance entre les spectres expérimental et simulé.

Le résultat de l'analyse préliminaire des espèces A est présenté dans la table 4.11 et comparé aux paramètres initiaux calculés par les méthodes de chimie quantique. La détermination des constantes de distorsion d'ordre quartique doit encore être améliorée en attribuant des transitions à valeurs de $K''_a > 16$.

Table 4.11 – Paramètres de rotation pure de l'analyse préliminaire du spectre millimétrique du 4-NT ajustés avec SPFIT et comparés aux valeurs calculées avec les méthodes de chimie quantique (voir section 4.2.3). Toutes les constantes se réfèrent au système PAM et la déviation standard sur les paramètres moléculaires est donnée entre parenthèses sur les dernières décimales.

| | Unité | SPFIT | calculé |
|---|---|---|---|
| $A$ | MHz | 3984.378( 44) | 3894.435[a] |
| $B$ | MHz | 815.43849(165) | 814.113[a] |
| $C$ | MHz | 677.376473(130) | 676.603[a] |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.012780(61) | 0.012357[b] |
| $\Delta_K$ | kHz | 2.145(60) | 0.321574[b] |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | -0.11223(288) | 0.009828[c] |
| $\delta_J$ | kHz | 0.0025055(309) | 0.002411[b] |
| $\delta_K$ | kHz | [-0.00542][d] | -0.00542[c] |
| Déviation standard adimensionnée [e] | | 1.13 | |
| $N$ [f] | | 644 | |

[a] les constantes rotationnelles calculées sont $A_0^{hybrid}$, $B_0^{hybrid}$ et $C_0^{hybrid}$, voir section 4.2.3 pour plus de détails.
[b] constantes de distorsion centrifuge calculées au niveau MP2/CBS.
[c] constantes de distorsion centrifuge calculées au niveau MP2/cc-pVQZ.
[d] valeur fixée dans l'ajustement.
[e] la déviation standard adimensionnée de l'ajustement est définie par l'équation 1.85.
[f] nombre de transitions dans l'ajustement.

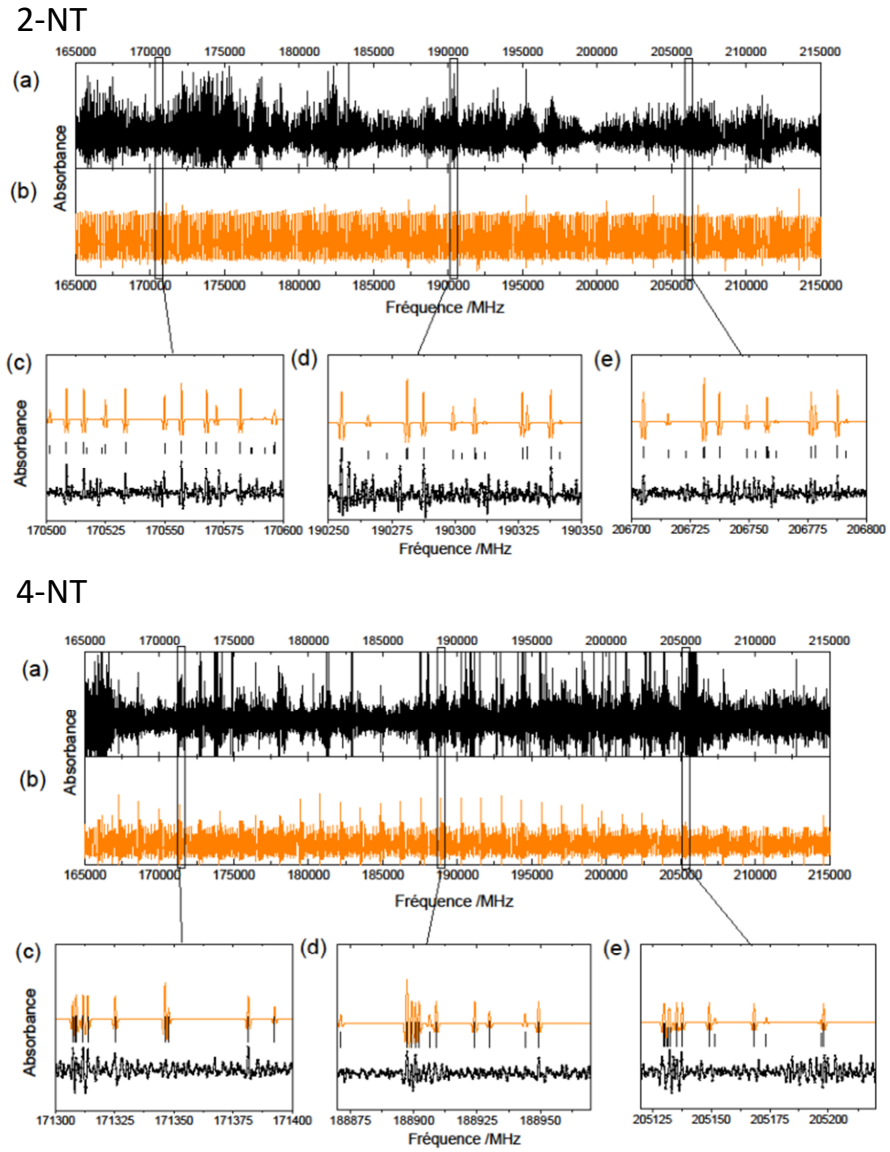



FIGURE 4.18 – Portions du spectre expérimental millimétrique du 2-NT et du 4-NT comparées au spectre calculé après ajustement préliminaire des espèces A de l'état fondamental. (a) est le spectre expérimental 165 – 215 GHz (noir) et (b) est le spectre global simulé pour les espèces A de l'état fondamental ($v_t = 0$) (orange). Quelques motifs de raies caractéristiques sont présentés dans (c), (d) et (e) avec le même code couleur que (a) et (b). Les spectres bâtons utilisés pour simuler le spectre calculé à partir de l'ajustement des espèces A dans l'état fondamental est également représenté (en noir).

### 4.4.2 Influence de l'isomérie sur le potentiel de rotation interne

Plus généralement, une barrière de potentiel faible caractérise la rotation interne des groupes méthyle pour les formes isomères méta et para des dérivés du toluène. En effet, la barrière de rotation interne du groupe méthyle est très sensible à son environnement stérique et électronique. Une densité d'électrons symétrique autour du carbone auquel est attaché le groupe $-CH_3$ conduit généralement à des barrières de rotation interne plus faibles [199]. Par conséquent, pour les dérivés toluène en forme ortho, la barrière est significativement plus grande, typiquement plusieurs centaines de nombre d'onde (par exemple : $\simeq 200$ cm$^{-1}$ pour le 2-toluidine ; $\simeq 700$ cm$^{-1}$ pour le 2-tolunitrile [200])

Dans la table 4.12, les barrières $V_{3,6}$ et les défauts d'inertie $\Delta I''$ déterminés dans les formes ortho, méta et para des dérivés du toluène mono-substitués sont comparés aux résultats expérimentaux sur le 3-NT (méta) et aux calculs *ab initio* pour les 2-NT (ortho) et 4-NT (para). En fonction de la molécule, les valeurs de $V_3$ et $V_6$ ont été ajustées à partir de mesures rotationnelles micro-onde [201, 202, 43, 203, 204, 205] ou ajustées et/ou calculées de spectres d'excitation de fluorescence [206, 207, 208, 209, 200]. Pour le 3-NT, la valeur de $V_3$ du 3-NT est entre celle du 3-xylene et du 3-toluidine où la rotation interne quasi libre est gênée par un groupe méthyle et un groupe amino, respectivement. Néanmoins, pour des barrières aussi basses, les valeurs $V_3$ sont plutôt proches et leur niveau de précision est donc très important si l'on veut dégager l'influence de l'environnement moléculaire sur la hauteur de la barrière de rotation du groupe $CH_3$. Avec une précision relative supérieure à 1%, les paramètres de barrière ajustés du 3-NT atteignent un niveau de précision significativement meilleur que les autres. En particulier, la faible correction $V_6$ est bien déterminée fournissant un ratio $\frac{V_6}{V_3}$ égal à $(3.45 \pm 0.03) \times 10^{-3}$. Ce rapport est faible et suggère que la distribution électronique autour du méthyle est faiblement affectée par le groupe $NO_2$.

Concernant les barrières $V_{3,6}$ des 2-NT et 4-NT obtenues par les calculs *ab initio*, les calculs MP2/CBS sont en cohérence avec le fluorotoluène et la toluidine. Une compréhension plus fine de l'influence de l'isomérie sur la hauteur de la barrière sera possible avec la détermination expérimentale des constantes $V_{3,6}$ du 2-NT et $V_6$ du 4-NT. On note que la comparaison des résultats du nitrotoluène avec ceux des formes ortho de la toluidine et du tolunitrile souligne la nécessité de déterminer $V_6$ pour le 2-NT qui n'est probablement pas négligeable.

Concernant le défaut d'inertie, les formes méta et para ont un défaut d'inertie proche de zéro pour le tolunitrile, le flurorotoluène et la toluidine. Concernant la forme ortho, il est d'environ $\Delta I'' \simeq 3$ amuÅ$^2$ en raison de l'encombrement stérique du subtituent avec le $-CH_3$. Pour le nitrotoluène, $\Delta I'' = -22.54$ amuÅ$^2$ (expérimental sur A seules) pour la forme ortho est également plus important que dans les formes méta avec $\Delta I'' = -4.05$ amuÅ$^2$ (experimental) et para avec $\Delta I'' = -0.52$ amuÅ$^2$ (expérimental sur A seules). L'ensemble des

isomères ortho sont donc légèrement hors-plan en raison de l'encombrement stérique, avec une particularité pour le nitrotoluène où le défaut d'inertie devient très important quand $-CH_3$ et le $NO_2$ sont très proches, ce qui laisse supposer que le groupe $NO_2$ ait un encombrement plus important que les autres substituants présentés dans la table 4.12.

TABLE 4.12 – Constantes de barrière de rotation interne de dérivés du toluène monosubstitués dans leur forme ortho, méta et para. Le défaut d'inertie est obtenu par $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$.

| Molécule | Substituant | $\Delta I''$ /amu Å$^2$ | $V_3$/cm$^{-1}$ | $V_6$/cm$^{-1}$ | Méthode |
|---|---|---|---|---|---|
| Toluène | – | 0.02 | – | 4.83783617(94) | spectrocopie micro-ondes[202, 43] |
| **o-nitrotoluene** | **$-NO_2$** | -22.54 | **501.027** | – | **MP2/CBS et ce travail (en cours)** |
| **m-nitrotoluene** | **$-NO_2$** | -4.05 | **6.7659(24)** | **0.02333(22)** | **ce travail** |
| **p-nitrotoluene** | **$-NO_2$** | -0.52 | – | **11.283** | **MP2/CBS et ce travail (en cours)** |
| o-fluorotoluene | –F | -3.02 | 228.1 | 6.6 | fluorescence [208] et micro-ondes [205] |
| m-fluorotoluene | –F | -0.11 | 15.8(1) | 7.97(17) | fluorescence [208] et micro-ondes [204] |
| p-fluorotoluene | –F | -0.021 | – | 13.638(18) | fluorescence [208] et micro-onde [210] |
| o-Toluidine | $-NH_2$ | -3.51 | 703 | 62 | fluorescence [206] |
| m-Toluidine | $-NH_2$ | -0.414 | 9 | -10 | fluorescence [206] |
| p-Toluidine | $-NH_2$ | -0.51 | – | 5.6 | fluorescence [209] |
| o-Tolunitrile | –CN | -2.87(1) | 178.09(31) | 31.3(78) | spectrocopie rovibronique [200] |
| m-Tolunitrile | –CN | -0.02(1) | 13.58(23) | -13.68(560) | spectrocopie rovibronique[200] |
| m-Xylene | $-CH_3$ | -6.26 | 4.49(13) | – | spectroscopie FTMW [201] |
| o-cresol-OD (cis) | –OD | -3.25 | 669.100 | – | fluorescence [207] et FTMW [203] |
| o-cresol-OD (trans) | –OD | -3.17 | 371.047 | – | fluorescence [207] et FTMW [203] |
| m-cresol-OD (cis) | –OD | -3.27 | 21.341(52) | – | fluorescence [207] et FTMW [203] |
| m-cresol-OD (trans) | –OD | -3.25 | 3.188(180) | – | fluorescence [207] et FTMW [203] |

## 4.5 Limite de détection

Une liste de raies complète jusque 110 GHz avec une précisions en fréquence de 100 kHz est maintenant disponible (tables S3 et S4 des annexes de [14]), celle-ci constitue un outil crucial pour la détection future in situ en phase gazeuse. Cependant, il serait difficile de détecter le 3-NT à des niveaux de traces avec le spectromètre à ondes millimétriques utilisé dans des conditions expérimentales décrites dans la section 4.2.2. En effet, l'intensité maximale est estimée à $I_{max} \simeq 1.22 \times 10^{-24}$ cm$^{-1}$/(molécule/cm$^2$) à partir des raies millimétriques les plus intenses (autour de 109 GHz) et la limite de détection (LDD) a pu être estimée à 600 *ppm* en comparant avec la LDD d'espèces polaires de petite taille mesurées avec le même spectromètre dans des conditions expérimentales similaires [124]. Cette LDD est largement supérieure à la limite d'exposition professionnelle fixée à 2 *ppm* dans plusieurs pays comme la France [211].

Concernant les deux autres isomères du mono-nitrotoluène, la LDD ne peut pas être estimée sans une analyse de la torsion qui permettra de prédire correctement les intensités. Sans tenir compte de la torsion, une première estimation "haute" de $I_{max} \simeq 10^{-22}$ cm$^{-1}$/(molécule/cm$^2$) est obtenue pour les transitions les plus intenses des trois isomères, ce qui correspond à 20 ppb. Dans le cas du 3-NT, cette estimation avait été revue à la baisse en raison du dédoublement des raies A-E de la rotation interne (calcul des forces de raie en utilisant les fonctions d'onde de rotation-torsion) et en ajoutant $Q_{tors}$ dans le calcul de la fonction de partition totale $Q_{tot}$.

Par ailleurs, le spectre du 3-NT a été réenregistré sur la gamme 175-180 GHz en utilisant la cellule en double passage et les mêmes conditions expérimentales que le 2-NT et le 4-NT afin d'avoir une comparaison du spectre expérimental des trois isomères (voir figure 4.19). Il apparaît que le spectre du 2-NT est quasiment dix fois plus intense que celui du 3-NT et le spectre du 4-NT environ deux fois plus intense que celui du 3-NT. Sachant que le 4-NT est le marqueur du TNT le moins abondant des trois isomères du mono-nitrotoluène (0.5% de 2-NT et 0.5% de 3-NT) et que le 3-NT présente des transitions plus faibles que le 2-NT, on peut supposer que le 2-NT est le meilleur marqueur du TNT pour une détection à partir des signatures rotationnelles millimétriques.

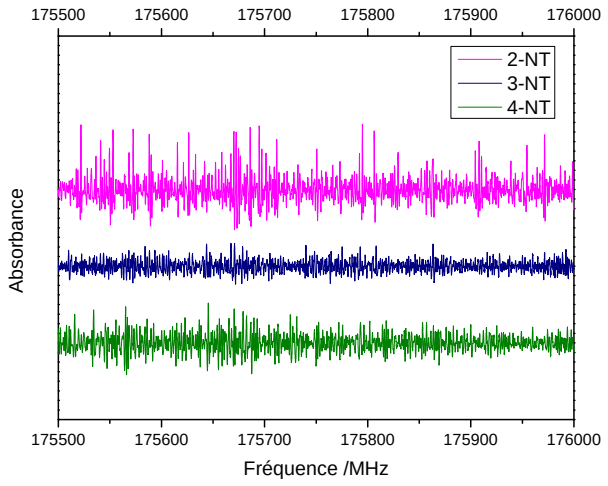



FIGURE 4.19 – Comparaison des spectres du 2-NT, 3-NT et 4-NT dans la gamme 175.5-176 GHz.

## 4.6 Conclusions

Les mesures et analyses à haute résolution du 3-NT ont été réalisées pour la première fois dans des conditions de refroidissement en jet dans la région micro-onde et à température ambiante dans la région millimétrique, fournissant une liste de raies qui pourra être utilisée pour la future détection in situ en phase gazeuse des marqueurs d'explosifs (TNT). Les difficultés expérimentales et théoriques ont été surmontées : un spectre de rotation faible et congestionné à température ambiante a été mesuré et des niveaux d'énergie perturbés par la rotation quasi libre du groupe méthyle ont été calculés. La fonction de potentiel de rotation interne du groupe méthyle a été déterminée à partir de l'analyse spectroscopique. Une très basse barrière a été obtenu par l'ajustement des états $v_t = 0, 1$ avec une précision excellente ($V_3 = 6.7659(24)\text{cm}^{-1}$ et $\frac{V_6}{V_3} = 0.00345(3)$). Les limitations informatiques des calculs et physiques du modèle ont été discutées. Des propriétés structurelles du 3-NT ont également été dérivées de l'analyse spectroscopique pour les liaisons C–$CH_3$ et C–$NO_2$ étant tout deux dans la plan $(a, b)$. La structure hyperfine résolue dans la région micro-ondes a permis de déterminer l'angle entre la liaison C–$NO_2$ et l'axe $a$ ($\alpha = 16.66(32)°$). D'autre part, l'angle $\theta = -19.18639(74)°$ déterminé par la conversion de RAM à PAM des paramètres rotationnels a permis de déterminer l'angle entre la liaison C–$CH_3$ et l'axe $a$ ($\angle(i, a) = -43.3346(17)°$). L'étude des 2-NT et 4-NT en cours permettra d'une part d'étudier l'influence de la forme isomérique sur le potentiel de rotation interne et d'autre part de permettre d'identifier un marqueur spécifique pour l'étude de mélanges des différents isomères tel qu'il a été démontré

dans l'infrarouge lointain avec des empreintes vibrationnelles [182].

Dans une revue en 2010, Frank C. De Lucia a considéré que de grandes opportunités se présentaient en terme de détection en phase gazeuse pour la spectroscopie submillimétrique [15]. En particulier, alors que les technologies (sub)millimétriques sont utilisées en spectroscopie de laboratoire, leur croissance et leur avenir dépendent de leur interaction avec d'autres domaines, en particulier avec la communauté de la télédétection qui utilisera la spectroscopie rotationnelle pour des applications analytiques. Par ailleurs, la LDD des mono-nitrotoluènes pourrait être améliorée à court terme de plusieurs ordres de grandeur en utilisant des schémas de détection ultra-sensibles actuellement utilisés en spectroscopie IR tels que les systèmes photo-acoustiques [212] ou les techniques de cavité haute-finesse [213] qui pourraient être transférées à des longueurs d'onde plus longues, permettant de réduire le bruit de détection et d'augmenter la longueur d'interaction. Ce gain en sensibilité est requis pour la surveillance du mono-nitrotoluène dans des milieux réalistes et pour la détection de dérivés de TNT moins volatils tels que le 2,4 et le 2,6-Dinitrotoluène. [182].

La présente étude s'inscrit dans cette ambition et constitue la première étape du développement d'une base de données de signatures rotationnelles à haute résolution pour les traceurs explosifs également étudiés avec les sections IR de vibration [214, 179].

# Chapitre 5

# Spectroscopie millimétrique de précurseurs d'AOS : les méthoxyphénols

## Sommaire


**5.1 Introduction générale . . . . . 177**
**5.2 Mesures expérimentales du 3-MP dans la région millimétrique . 180**
**5.3 Calculs de chimie quantique . . . . . 182**
**5.4 Analyse du spectre millimétrique du 3-MP . . . . . 185**
**5.5 Conclusions . . . . . 191**


## 5.1 Introduction générale

Les méthoxyphénols $C_7H_8O_2$ sont émis en quantités lors des feux de biomasse en raison de la pyrolyse de la lignine du bois et leur oxidation dans l'atmosphère participe à la production d'aérosols organiques secondaires dont l'impact sur le climat semble décisif [18, 19]. Des études précédentes réalisées dans la chambre de simulation LPCA-ONE ont permis de caractériser les rendements en AOS produits par oxydation des méthoxyphénols dans des conditions atmosphériques (294K) [19]. En particuliers, la figure 5.1 mets en évidence la production d'AOS en comparant les profils de concentration du 2-méthoxyphénol (2-MP) au cours du temps en présence du radical OH (décroissance exponentielle) avec la distribution en nombre et en volume des AOS produits au cours du temps. La détection en phase gazeuse des méthoxyphénols dans l'atmosphère nécessite une connaissance précise des sections efficaces d'absorption rovibrationnelles [215] qui peuvent être simulées sous réserve de connaître

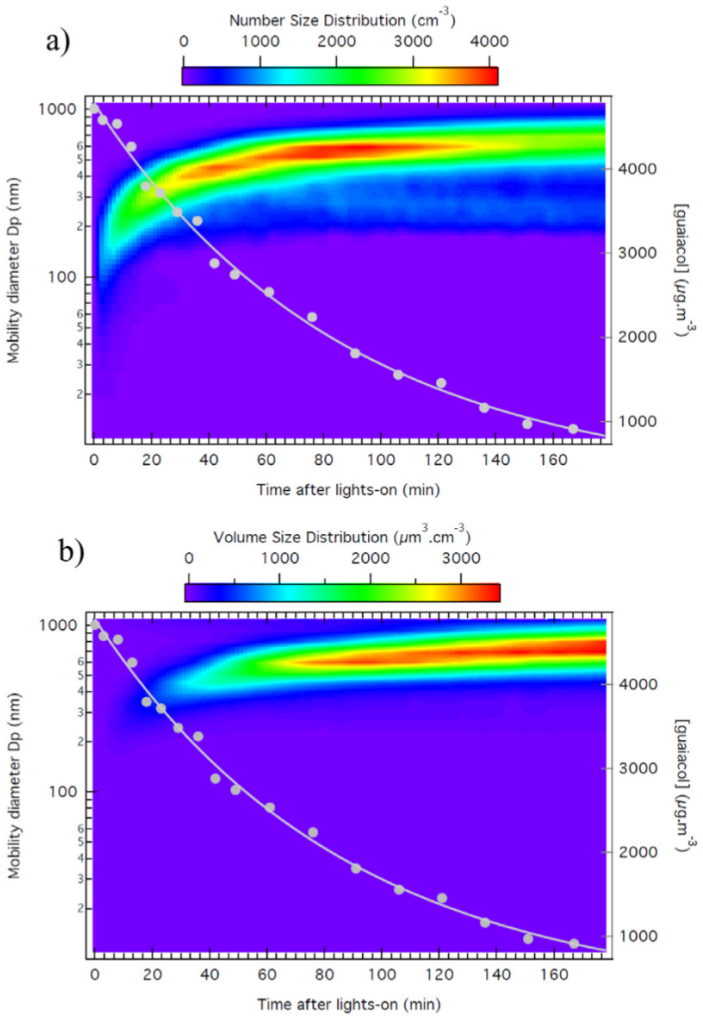



FIGURE 5.1 – Profils de concentration du 2-méthoxyphénol en présence du radical OH (conditions initiales : 4715$\mu$g.m$^{-3}$ guaiacol et $2.4 \times 10^6$ OH.cm$^{-3}$) et distribution en nombre (a) et en volume (b) des AOS produits au cours du temps (mesures SMPS). Les points gris représentent les concentrations de 2-MP mesurées par GC-FID et les courbes grises correspondent à l'ajustement exponentiel sur les concentrations expérimentales de 2-MP. (source : Lauraguais *et al.* [19]).

le paysage conformationnel et les constantes moléculaires de l'état fondamental et des états excités de vibration de basse énergie accessibles par la spectroscopie millimétrique de rotation pure. Le groupe de M. Schmitt *et al.*, a étudié le paysage conformationnel des trois isomères du méthoxyphénols en combinant la spectroscopie électronique à basse température en jet moléculaire rotationnellement résolue et les calculs *ab initio*. Les résultats expérimentaux et théoriques ont montré une forte dépendance de la flexibilité conformationelle avec la forme isomérique. Pour le 2-MP, également appelé gua

left( iacol, une seule conformation stabilisée par la formation d'une liaison hydrogène entre les groupes fonctionnels phénol et méthoxy a été observée en référence [216]. Le 4-méthoxyphénol (4-MP), également appelé méquinol, a été étudié dans cette même étude et deux conformères (trans et cis) ont été identifiés. Très récemment, le paysage conformationnel du 3-méthoxyphénol (3-MP) a été spécifiquement étudié par le même groupe de recherche [217]. Pour ce dernier, quatre conformères sont attendus correspondants aux positions relatives des groupes –OH et –$OCH_3$ dans le plan du cycle benzénique. Néanmoins, seulement trois des quatre conformères possibles ont été caractérisés dans leur état fondamental électronique sur la base des paramètres moléculaires tels que les constantes de rotation, les défauts d'inertie et l'orientation du moment dipolaire de transition électronique. Leurs résultats sont en accord avec les mesures de "hole-burning" précédentes dans les spectres REMPI effectués par Ulrich *et al.*, qui n'ont pas observé le quatrième conformère avec les groupes –OH et –$OCH_3$ en position "up" [218]. L'absence d'un conformère a été expliquée par la structure non-planaire du 3-MP dans l'état singulet électronique en affaiblissant la transition électronique avec un facteur défavorable de Franck-Condon.

Pour le 3-MP, cette difficulté a pu être surmontée en sondant des transitions rotationnelles pures dans l'état fondamental mais l'analyse spectroscopique a été compliquée par la congestion des spectres de rotation due à des constantes rotationnelles plutôt faibles, par des modes de vibration basse fréquence et par différentes contributions conformationnelles. À notre connaissance, aucune spectroscopie rotationnelle pure à haute résolution n'avait été réalisée sur des méthoxyphénols à l'exception du 3-MP où la gamme de fréquences micro-ondes de 28 à 40 GHz avait été étudiée par Caminati *et al.* en 1993 [219]. Dans cette étude, le spectre de rotation du 3-MP a été mesuré avec un spectromètre conventionnel Stark modulé et l'analyse a révélé la présence d'un seul conformère alors que quatre conformères possibles étaient attendus.

Dans notre travail, la chaîne de multiplication de fréquence du LPCA a été utilisée pour mesurer les transitions de rotation pure du 3-MP dans la gamme de fréquence 70–330 GHz à la limite Doppler et à température ambiante. Des calculs théoriques *ab initio* de haut niveau théorique ont également été effectués pour analyser la flexibilité conformationnelle du 3-MP. Par rapport aux travaux précédents [217, 218, 219], les analyses expérimentales et théoriques s'accordent sur l'observation de quatre conformations stables contribuant aux spectres de rotation de 3-MP à température ambiante. En plus de l'attribution des transitions dans l'état fondamental de vibration, des transitions de rotation dans les deux modes de pliage de plus basses fréquences ont été attribuées pour deux conformères.

## 5.2 Mesures expérimentales du 3-MP dans la région millimétrique

Le 3-MP conditionné par AlphaAesar (Thermo Fischer Scientific) avec une pureté de 97% a été purifié de traces identifiées de méthanol par un pompage continu sur l'échantillon. Le spectre d'absorption à température ambiante du 3-MP a été mesuré dans la région millimétrique (70–330 GHz) à l'aide du spectromètre à chaine de multiplication de fréquence du LPCA. À température ambiante, le 3-MP est de forme liquide et présente une pression de vapeur saturante estimée autour de 2 Pa, soit 0.02 mbar. Un flux continu de 11 $\mu$bar d'échantillon a été maintenu par pompage continu à travers la cellule d'absorption (125 cm de longueur et 56 mm de diamètre) en configuration double passage. Le signal est détecté à l'aide d'une diode Schottky (70–110 GHz) et du bolomètre (InSb) (140 – 330 GHz). Le spectre a été enregistré en modulation de fréquence 2F en utilisant une fréquence de modulation de 10 kHz, une profondeur de modulation de 33 kHz de la fréquence délivrée par le synthétiseur, une constante de temps de 50 ms (pour 110–330 GHz) ou 200 ms (pour 70 - 110 GHz) et des pas en fréquence de 60 à 180 kHz afin de suivre l'élargissement Doppler. La ligne de base résultant des effets PF avec une amplitude et une largeur environ 50 fois plus grandes que les intensités moléculaires et les largeurs de ligne, a été facilement éliminée en utilisant le filtre FFT passe-bas soustrait du spectre comme décrit dans la section 2.3.5. Les raies observées sont à la fois limitées par le régime Doppler ($\Delta\nu_{Doppler} \simeq 90$ kHz (FWHM)) et artificiellement élargies par la modulation de fréquence qui limite la résolution spectrale à 100 kHz.

Des mesures complémentaires ont été réalisées avec le spectromètre d'émission millimétrique à dérive de fréquence du LPCA dans la gamme 190–210 GHz. L'intérêt de ces mesures était d'acquérir des données permettant d'atteindre un meilleur rapport S/B et de comparer les deux méthodes. Le spectre d'émission stimulée du 3-MP a été enregistré par pas de 1 GHz [220] en accumulant 16 000 000 spectres pour une durée totale de 22 heures. Pour cela, 23 impulsions de 700 ns avec une bande passante de 1 GHz et un chevauchement de 100 MHz entre chaque impulsion ont été utilisées, le signal de précession libre a été enregistré pendant 4 $\mu$s après la fin de l'impulsion excitatrice (20 ns) et la pression a été maintenue en flux à 9 $\mu$bar à travers la cellule en simple passage.
Afin de comparer le spectre obtenu avec celui de la chaine de multiplication de fréquence, le spectre d'absorption 2F a été de nouveau mesuré sur la gamme 190–210 GHz en cellule simple passage avec un pas de 200 kHz et une constante de temps de 200 ms, ce qui correspond à un temps global d'acquisition équivalent. Bien que l'intérêt de spectromètre à dérive de fréquence est de permettre l'enregistrement du spectre large bande, il n'a pas permis d'ob-

tenir un spectre mieux résolu malgré un rapport S/B légèrement meilleur. Une comparaison des deux spectres enregistrés avec le même temps d'aquisition sur la gamme 196.60–196.75 GHz est présentée en figure 5.2.

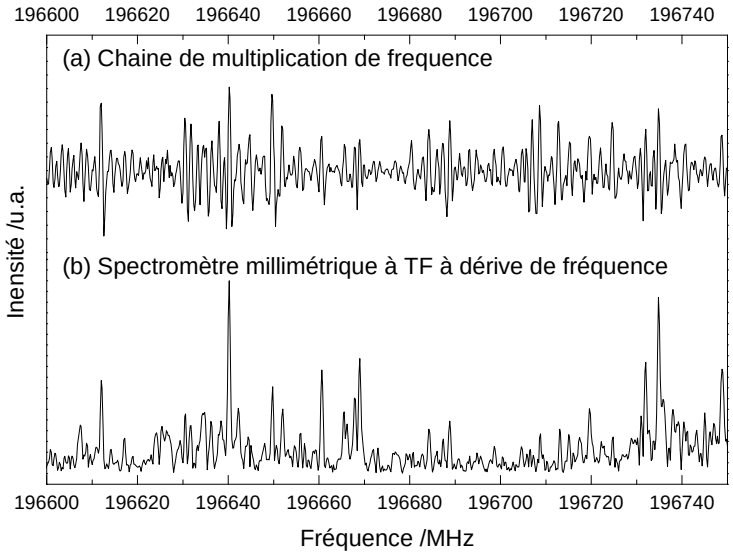



FIGURE 5.2 – (a) le spectre d'absorption du 3-MP mesuré en modulation de fréquence 2F à l'aide du spectromètre à chaine de multiplication de fréquence du LPCA et (b) le spectre d'émission stimulée du 3-MP mesuré avec le spectromètre à dérive de fréquence du LPCA.

## 5.3 Calculs de chimie quantique

Afin d'identifier les conformations stables du 3-MP et de prédire aussi précisément que possible les constantes rotationnelles et moments dipolaires de l'état fondamental, des calculs chimique quantique ont été effectués avec un haut niveau de théorie à l'aide du logiciel Gaussian 16 [221] sur le cluster du centre de ressources informatiques de l'université de Lille. Notre stratégie a consisté à utiliser un ensemble de bases plus grand que les études *ab initio* antérieures [218, 217]. Les ensembles de base cohérents de corrélations de Dunning *et al.* de cc-pVDZ à cc-pV5Z ont été utilisées [184]. Les extrapolations à la limite de base CBS pour les énergies (y compris les corrections ZPE), les constantes rotationnelles et les moments dipolaires ont été effectuées en utilisant les équations de Dunning [185] avec la méthode B3LYP. Des calculs au niveau MP2 ont également été effectués mais limités à la base cc-PVQZ en raison du coût de calcul important.

La figure 5.3(a) montre un scan de la surface d'énergie potentielle (PES) du 3-MP dans l'état fondamental en fonction des angles diédraux des groupes –OH et –$OCH_3$ par rapport au groupe benzène. Cette PES a été construite avec un pas de 5° au niveau de théorie B3LYP/6-311++G(d,p). Quatre conformères ont été identifiés et labellisés $C1(180;180)$, $C2(0;0)$, $C3(180;0)$ et $C4(0;180)$ en accord avec les valeurs des angles diédraux $D(C;C;O;H)$ et $D(C;C;O;C)$, respectivement, et classifiés selon leur stabilité relative, du plus stable au moins stable. Sur cette PES, les énergies précises des quatre minima et des quatre points selles ont été calculés aux niveaux de théorie B3LYP/CBS et MP2/cc-PVQZ. Toutes les géométries ont été entièrement optimisées aux niveaux MP2 et B3LYP en utilisant le critère de convergence stricte. Les hauteurs des barrières entre les conformères sont inclues entre 1070 $cm^{-1}$ et 1230 $cm^{-1}$. De plus, la barrière $V_3$ caractérisant le potentiel de rotation interne du $CH_3$ a été calculée autour de 900 $cm^{-1}$ pour les quatre conformères. Avec de telles hauteurs de barrières, les dédoublements des raies rotationnelles par effet tunnel ne peuvent pas être résolus dans les spectres millimétriques. Les géométries optimisées au niveau MP2/cc-PVQZ sont présentées en figure 5.3(b).

Les stabilités et populations relatives des quatre conformères de 3-MP déterminées par les calculs MP2/cc-PVQZ et B3LYP/CBS sont reportées dans la table 5.3 avec les différentes propriétés moléculaires comme les constantes de rotation de l'état fondamental, les défauts d'inertie et les composantes polaires des moments dipolaires permanents. Nos résultats obtenus à la limite CBS sont comparés avec les calculs au niveau CC2/cc-PVTZ de la référence [217], les valeurs expérimentales obtenues dans la gamme UV [217], dans la gamme micro-onde [219] et la gamme millimétrique de notre travail. Concernant les calculs *ab initio*, les résultats obtenus dans ce travail sont en bon accord avec les calculs CC2/cc-PVTZ effectués

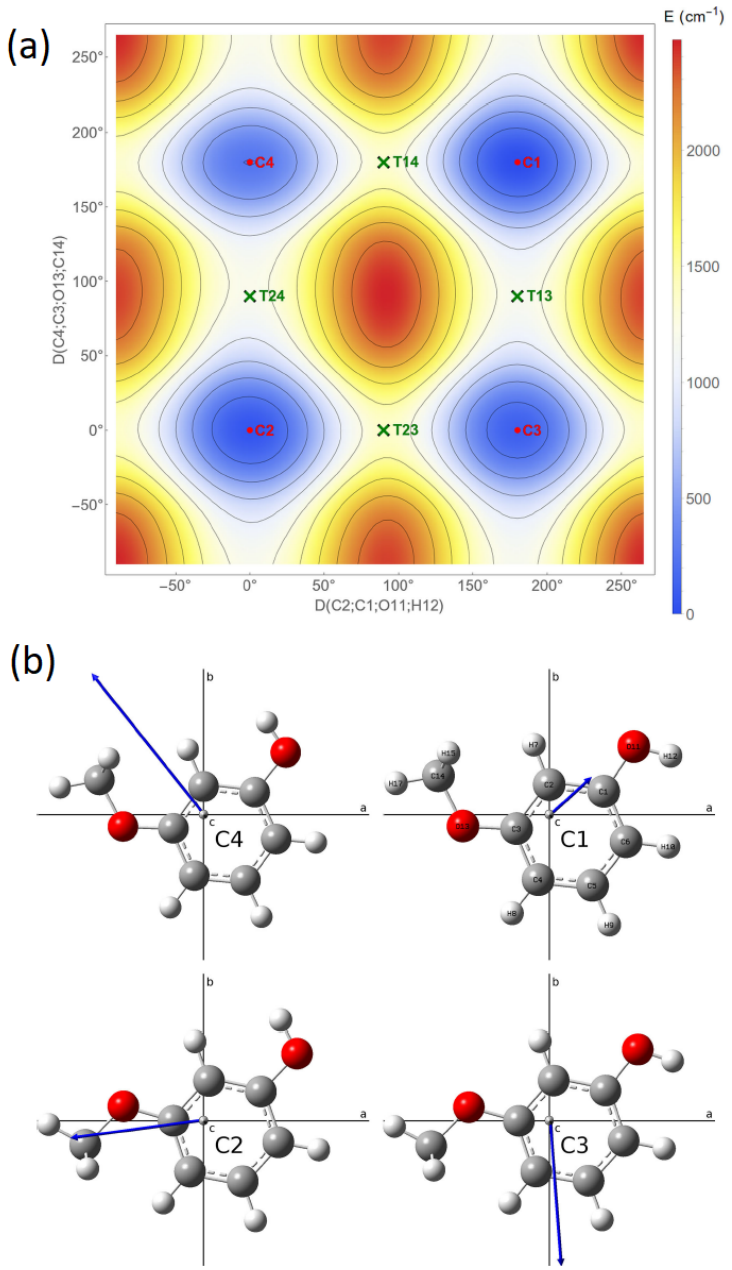



FIGURE 5.3 – (a) Surface d'énergie potentielle décrivant le paysage conformationel du 3-MP calculée avec un pas de 5° au niveau B3LYP/6-311++G(d,p). Les minima locaux et points selles sont marqués par des points rouges et des croix vertes, respectivement. (b) géométries des quatre conformères stables de 3-MP optimisés au niveau MP2/cc-pVQZ représentées dans le plan d'inertie ab avec le vecteur de moment dipolaire permanent (flèche bleue).

dans la référence [217] à l'exception des composantes de moment dipolaire. Ceci s'explique facilement par le fait que nos mesures millimétriques considèrent le moment dipolaire per-

TABLE 5.1 – Paramètres calculés et expérimentaux de l'état fondamental pour les quatre conformères du 3-MP : énergies relatives $\Delta E$, populations calculées et semi-expérimentales à T=298.15K, défauts d'inertie $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$ et coordonées polaires $(\mu;\theta)$ du vecteur moment dipolaire permanent.

| | | Calculé | | | Expérimental | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Unit | Réf. [217] : CC2/cc-PVTZ | Ce travail : MP2/cc-PVQZ | Ce travail : B3LYP/CBS | Réf.[219] : MW | Réf.[217] : UV | This work : mm-wave |
| **C1(180 ;180)** | | | | | | | |
| $\Delta E$ | $cm^{-1}$ | 0 | 0 | 0 | | | |
| Population | % | 36.2 | 35.3 | 35.2 | | | 45.6 |
| A" | MHz | 2830.76 | 2849.26 | 2860.46 | | 2841.06(11) | 2840.8815(55) |
| B" | MHz | 1313.51 | 1319.46 | 1301.83 | | 1303.46(2) | 1303.52742(143) |
| C" | MHz | 902.32 | 906.99 | 899.76 | | 899.02(2) | 898.982164(103) |
| $\Delta I''$ | amu.Å$^2$ | -3.20 | -3.19 | -3.20 | | -3.46 | -3.42823(83) |
| $\mu$ | D | | 0.77 | 0.72 | | | |
| $\theta$ | $^o$ | 16 | ±35.6 | ±41.3 | | ±19.9(1) | |
| **C2(0 ;0)** | | | | | | | |
| $\Delta E$ | $cm^{-1}$ | 50 | 36 | 45 | | | |
| Population | % | 28.3 | 29.6 | 28.2 | | | 25.3 |
| A" | MHz | 3641.40 | 3663.76 | 3654.95 | 3628.68(5) | 3628.47(74) | 3628.74476(136) |
| B" | MHz | 1132.48 | 1138.26 | 1129.45 | 1129.682(3) | 1129.75(3) | 1129.694225(50) |
| C" | MHz | 868.58 | 873.24 | 867.56 | 866.625(3) | 866.68(3) | 866.618684(49) |
| $\Delta I''$ | amu.Å$^2$ | -3.2 | -3.20 | -3.20 | -3.479 | -3.50 | -3.46823(10) |
| $\mu$ | $D$ | | 1.74 | 1.78 | 1.72(3) | | |
| $\theta$ | $^o$ | 7 | ±5.3 | ±7.1 | ±15.5(13) | ±9.9(3) | |
| **C3(180 ;0)** | | | | | | | |
| $\Delta E$ | $cm^{-1}$ | 98 | 81 | 77 | | | |
| Population | % | 22.4 | 23.7 | 24.1 | | | 21.5 |
| A" | MHz | 3634.53 | 3656.55 | 3654.63 | | 3624.13(62) | 3625.235359(91) |
| B" | MHz | 1135.29 | 1141.07 | 1131.30 | | 1131.59(2) | 1131.967582(42) |
| C" | MHz | 869.84 | 874.48 | 868.63 | | 867.48(2) | 867.7652716(288) |
| $\Delta I''$ | amu.Å$^2$ | -3.2 | -3.19 | -3.20 | | -3.47 | -3.475145(40) |
| $\mu$ | D | | 2.01 | 1.92 | | | |
| $\theta$ | $^o$ | 3 | ±80.3 | ±78.6 | | ±8.8(2) | |
| **C4(0 ;180)** | | | | | | | |
| $\Delta E$ | $cm^{-1}$ | 206 | 229 | 211 | | | |
| Population | % | 13.1 | 11.4 | 12.5 | | | 7.6 |
| A" | MHz | 2839.75 | 2858.40 | 2864.91 | | | 2847.05497(54) |
| B" | MHz | 1307.00 | 1312.90 | 1297.13 | | | 1298.127597(128) |
| C" | MHz | 900.16 | 904.82 | 897.95 | | | 897.065116(38) |
| $\Delta I''$ | amu.Å$^2$ | -3.21 | -3.19 | -3.20 | | | -3.453841(96) |
| $\mu$ | D | | 2.41 | 2.45 | | | |
| $\theta$ | $^o$ | 19 | ±54.1 | ±53.2 | | | |

manent de 3-MP dans l'état fondamental tandis que les transitions électroniques sondées par Wilke *et al.* impliquent le moment dipolaire de transition entre l'état fondamental et le premier état excité électroniquement [217].

## 5.4 Analyse du spectre millimétrique du 3-MP

Les spectres millimétriques du 3-MP ont été analysés en utilisant SPFIT/SPCAT et l'interface graphique ASCP/SVIEW du package AABS. Un Hamiltonien semi-rigide de type Watson (réduction $A$ and représentation $I^r$) développé jusqu'à l'ordre quartique a été utilisé pour reproduire les transition mesurées à la précision expérimentale. L'état fondamental du conformère $C2(0;0)$ a été tout d'abord attribué en utilisant les constantes rotationnelles expérimentales et le moment dipolaire expérimental de Caminati *et al.* [219]. L'ajustement a été étendu de $J''_{\max} = 22$ à 175 en incluant 6570 transitions. Les conformères $C1(180;180)$ et $C3(180;0)$ ont été identifiés dans le spectre millimétrique à partir des constantes rotationnelles de l'état fondamental $(A'';B'',C'')$ déterminées par l'analyse moléculaire UV (voir Table 5.3 et Réf. [217]). Dans la gamme de fréquence 70–330 GHz, 1176 et 4623 transitions rotationnelles ont été attribuées pour $C1(180;180)$ et $C3(180;0)$, respectivement. Le plus petit nombre de transitions attribuées pour le conformère le plus stable $C1(180;180)$ est expliqué par de plus faibles composantes moments dipolaires selon $a$ et $b$ en comparaison avec $C2(0;0)$ et $C3(180;0)$. Des sections de 15 GHz, 1.5 GHz et 0.3 GHz du spectre millimétrique du 3-MP autour de 200 GHz sont présentées en figure 5.4 (spectre noir) mettant en évidence l'énorme densité de lignes. Même après l'analyse de l'état fondamental des trois conformères les plus stables, de nombreuses lignes de rotation sont restées non identifiées (voir figure5.4 (spectre bleu)). En plus de reproduire au mieux le spectre expérimental, notre stratégie a été

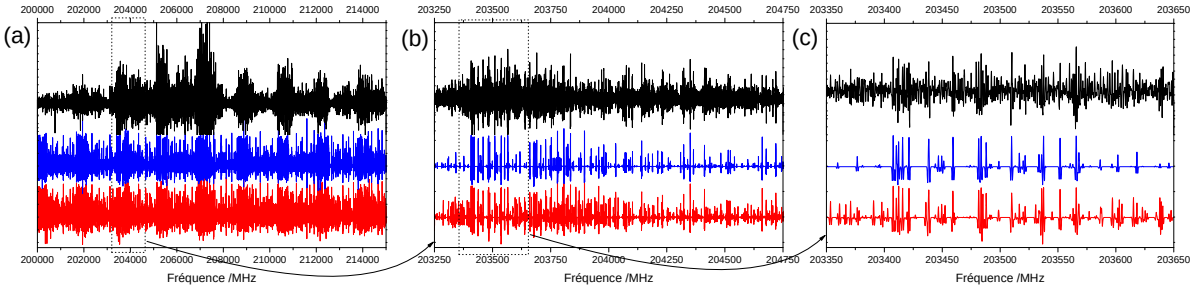



FIGURE 5.4 – Le spectre expérimental millimétrique du 3-MP (en noir) est comparé à deux simulations de spectres : le premier (en bleu) inclut l'état fondamental de $C1(180;180)$, $C2(0;0)$ et $C3(180;0)$ observés dans d'autres gammes de fréquences dans des études précédentes ; le second (en rouge) inclut les contributions précédentes et l'état fondamental de $C4(0;180)$ et les états excités de pliage de $C2(0;0)$ et $C3(180;0)$. Une section de 15 GHz (a) est agrandie dans une fenêtre de 1.5 GHz (b), elle-même agrandie dans une section de 0.3 GHz (c), montrant ainsi la densité de raies d'absorption observées.

d'identifier la signature spectroscopique du quatrième conformère $C4(0;180)$ jamais observé et d'analyser les états de vibration excités les plus bas. Comme le conformère $C4(0;180)$ n'avait jamais été observé, nous avons commencé l'analyse en utilisant les constantes *ab initio* calculées au niveau de théorie B3LYP/CBS (voir table 5.3) et corrigées par un facteur d'échelle correspondant au rapport entre les constantes rotationnelles expérimentales et calculées du conformère $C2(0;0)$. Comme pour le chapitre 3, cette méthode a permis de prédire les constantes rotationnelles de $C4(0;180)$ avec une précision relative supérieure à $10^{-3}$. Ainsi, le quatrième conformère stable du 3-MP a été observé et mis en évidence pour la première fois, 4623 transitions de type a et b dans l'état fondamental ont été attribuées dans le spectre millimétrique. Les transitions de rotation pure dans les états de pliage excités les plus bas en énergie pour les conformères $C2(0;0)$ et $C3(180;0)$ ont été observées et attribuées (voir table 5.4).

TABLE 5.2 – Résumé des paramètres ajustés de l'état fondamental, les incertitudes $1\sigma$ sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Dans la deuxième partie de la table sont indiqués : le nombre d'attributions $N$ de l'ajustement, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et $K''_{a\ \max}$, les déviations standards et les déviations standard adimensionnées.

| | | C1 :(180 ;180) | C2 :(0 ;0) | C3 :(180 ;0) | C4 :(0 ;180) |
|---|---|---|---|---|---|
| Paramètre | Unité | Exp. | Exp. | Exp. | Exp. |
| A | MHz | 2840.8815( 55) | 3628.74476(136) | 3625.235359( 91) | 2847.05497( 54) |
| B | MHz | 1303.52742(143) | 1129.694225( 50) | 1131.967582( 42) | 1298.127597(128) |
| C | MHz | 898.982164(103) | 866.618684( 49) | 867.7652716(288) | 897.065116( 38) |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.05094( 36) | 0.02355328(113) | 0.02332568(184) | 0.0503420( 72) |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.4022(153) | 0.54057(103) | 0.532587( 35) | 0.38337( 36) |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | -0.09793(244) | 0.0631726( 88) | 0.0651291(157) | -0.091484( 53) |
| $\delta_J$ | Hz | 18.214(183) | 5.96063( 66) | 5.87244( 87) | 17.9047( 36) |
| $\delta_K$ | Hz | 79.73(106) | 85.686( 40) | 84.3342(277) | 81.030( 48) |
| $N$ a-type | | 934 | 6570 | 0 | 1850 |
| $N$ b-type | | 842 | 0 | 4623 | 2063 |
| $J''_{\max}$ | | 130 | 175 | 159 | 149 |
| $K''_{a\ \max}$ | | 22 | 63 | 50 | 31 |
| Déviation standard | MHz | 0.0724 | 0.0748 | 0.0758 | 0.0759 |
| Déviation standard adimensionnée | sans unité | 1.035 | 1.065 | 1.083 | 1.084 |

Des calculs B3LYP/cc-PVTZ anharmoniques avec un critère de convergence SCF serré et l'option de grille intégrale ultra fine ont été réalisés pour caractériser les modes vibrationnels les plus bas et calculer le plus précisément possible la variation des constantes de rotation associées. Les deux modes fondamentaux les plus bas du 3-MP observés correspondent au pliage hors plan du groupe –$OCH_3$ et à la torsion –$CH_3$. Concernant le niveau d'énergie du pliage du methoxy $v_b = 1$, le centre de bande a été mesuré en spectroscopie IRL-TF à 78.3 $cm^{-1}$ par le LPCA en référence [215]. Quant à la torsion du groupe méthyle, elle n'est pas active dans l'IRL et seuls des calculs DFT ont permis d'avoir une approximation de l'énergie de torsion du méthyle autour de 240 $cm^{-1}$ [215]. Par ailleurs, une bande vibrationnelle très faible centrée autour de 152 $cm^{-1}$ a également été observée dans le spectre IRL-TF [215], cette bande peut être associée à l'harmonique $v_b = 2$ du pliage méthoxy calculée au niveau B3LYP/cc-pVTZ anharmonique à 159 $cm^{-1}$ (pour $C2(0;0)$). L'ajustement des transitions

rotationnelles dans l'état excité de pliage pour le conformère $C2(0;0)$ a permis de confirmer cette hypothèse. En effet, la table 5.4 met en évidence un excellent accord entre les constantes de rotation ajustées et calculées pour $C2(0;0)$ dans $v_b = 1$ et $v_b = 2$ et pour $C3(180;0)$ dans $v_b = 1$, ce qui est également le cas pour le défaut d'inertie $\Delta I''$. Avec des valeurs négatives, $\Delta I''$ caractérise la non-planéité de la molécule qui s'amplifie par excitation de quanta vibrationnels basse-fréquence [222].

Table 5.3 – Première partie : résumé des paramètres ajustés dans les états excités de pliage $v_b = 1$ et $v_b = 2$ comparés aux calculs B3LYP/cc-pVTZ anharmoniques. Les incertitudes $1\sigma$ sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le défaut d'inertie est obtenu par $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$. Deuxième partie : le nombre $N$ d'attributions dans l'ajustement, les valeurs maximales du nombre quantique $J''_{\text{max}}$ et de $K''_{a\ \text{max}}$, et les déviations standard avec et sans unité.

| Parameter | Unit | $v_b = 1$ C2 :(0 ;0) Exp. | Calcd* | $v_b = 1$ C3 :(180 ;0) Exp. | Calc.* | $v_b = 2$ C2 :(0 ;0) Exp. | Calcd* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_{harm}$ | $cm^{-1}$ | | 87.3 | | 86.6 | | 174.6 |
| $\nu_{anharm}$ | $cm^{-1}$ | 78.3** | 80.2 | 78.3** | 82.9 | 151.9** | 159.0 |
| A | MHz | 3615.98914(157) | 3615.79 | 3605.03423(137) | 3612.28 | 3603.19449(189) | 3602.86 |
| B | MHz | 1130.478542( 55) | 1130.42 | 1133.495105(159) | 1132.69 | 1131.283069( 70) | 1131.15 |
| C | MHz | 867.650530( 47) | 867.59 | 868.812985( 55) | 868.73 | 868.692281( 56) | 868.55 |
| $\Delta I$ | amu.Å$^2$ | -4.34266(11) | -4.284 | -4.35697(15) | -4.297 | -5.21953(14) | -5.192 |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.02393331(137) | | 0.0235124(104) | | 0.02435709(178) | |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.55091(150) | | 0.49908(115) | | 0.52144(174) | |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | 0.0637319(148) | | 0.062605(274) | | 0.0642602(183) | |
| $\delta_J$ | Hz | 5.98882( 74) | | 5.7885( 52) | | 6.00687( 97) | |
| $\delta_K$ | Hz | 84.276( 46) | | 78.627(122) | | 81.346( 59) | |
| $N$ a-type | | 4861 | | 0 | | 3117 | |
| $N$ b-type | | 0 | | 997 | | 0 | |
| $J''_{\text{max}}$ | | 170 | | 144 | | 160 | |
| $K''_{a\ \text{max}}$ | | 57 | | 25 | | 55 | |
| Déviation standard | MHz | 0.0791 | | 0.0819 | | 0.079 | |
| Déviation standard adimensionnée | unitless | 1.123 | | 1.169 | | 1.106 | |

* Les fréquences et les constantes de rotation ont été calculés au niveau de théorie B3LYP/cc-PVTZ. Les constantes de rotation $A, B, C$ ont été corrigées grâce aux équations : $[A,B,C]^{v_b}_{\text{Corr.}}(Ci) = [A,B,C]^{0}_{exp.}(Ci) \times \frac{[A,B,C]^{v_b}_{ab\ initio}(Ci)}{[A,B,C]^{0}_{ab\ initio}(Ci)}$.

** mesures IRL-TF [215].

A l'époque, l'analyse de Caminati *et al.* du spectre enregistré dans la bande fréquence 28-40 GHz avait conduit à l'attribution du conformère C2 (0 ;0) comme le plus stable et des raies de rotation pure dans un état vibrationnel excité attribué à la torsion avaient été identifiées [219]. Notre étude sur une plus large bande de fréquences couplée à des calculs ab initio plus performants corrige cette attribution avec le conformère C1 (180 ;180) identifié comme le plus stable et l'attribution de raies de rotation pure dans l'état de pliage du groupement méthoxy. L'étude millimétrique a permis d'étendre les attributions dans $v_b = 1$ et $v_b = 2$ de $C2(0;0)$ jusqu'à $J_{max} = 170$ à partir des résultats de Caminati *et al.* avec une complète détermination des constantes de distorsion centrifuge. Les transitions rotationnelles dans l'état $v_b = 1$ ont également été observées et attribuées pour $C3(180;0)$. Dans ce dernier cas, une très bonne estimation des constantes rotationnelles a été obtenue en corrigeant les constantes expérimentales de l'état fondamental en appliquant un facteur d'échelle

défini par le rapport entre les constantes rotationnelles calculées B3LYP/cc-pVTZ de l'état $v_b = 1$ et celles de l'état fondamental (voir table 5.4). Il est également à noter que nous n'avons pas pu attribuer les transitions rotationnelles dans l'état $v_b = 1$ de $C1(180; 180)$ et $C4(0; 180)$ en raison d'intensités trop faibles. Comme le montrent les tables 5.4 et 5.4, tous les ajustements de cette étude donnent une dévation standard proche de 80 kHz (la déviation standard adimensionnée est également autour de 1) et toutes les constantes rotationnelles sont déterminées expérimentalement jusqu'aux termes d'ordre quartique et permettent de reproduire les spectres expérimentaux millimétriques à la précision expérimentale.
L'amplitude et l'orientation du moment dipolaire permanent sont très différents selon la conformation (voir table 5.3 et figure 5.3). Les calculs *ab initio* montrent que le conformère $C1(180; 180)$ dont l'énergie est la plus faible a le moment dipolaire le plus faible et, réciproquement, le conformère $C4(0; 180)$ avec la plus haute énergie a le plus fort moment dipolaire. Cette situation explique pourquoi les quatre conformères stables contribuent significativement au spectre des ondes millimétriques avec des raies moléculaires de l'état fondamental proches en intensité comme le montre la figure 5.5. Le bon accord entre la valeur calculée du vecteur moment dipolaire pour le conformère $C2(0; 0)$ et la mesure de Stark effectuée par Caminati *et al.* [219] et sa cohérence avec le nombre de transitions de type a et de type b attribuées dans les ajustements (voir table 5.4) assure la qualité des calculs de moments dipolaires pour les autres conformères à la fois au niveau de théorie MP2/cc-PVQZ et B3LYP/CBS. Pour les conformères $C1(180; 180)$ et $C4(0; 180)$, des transitions de type a et de type b ont pu être attribuées, alors que pour les conformères $C2(0; 0)$ et $C3(180; 0)$, seules des transitions de type b et seules des transitions de type a ont été observées, respectivement. Les spectres millimétriques de l'état fondamental présentés en figures 5.4 et 5.5 ont été générés en utilisant le programme SPCAT et les composantes du vecteur dipolaire dans le plan d'inertie ab ont été fixées aux valeurs *ab initio* et les populations conformationnelles ont été ajustées à l'aide du programme ASCP afin de respecter les intensités relatives entre conformères. Par conséquent, les populations semi-expérimentales ont été déterminées pour chaque conformère (voir table 5.3). Les valeurs déterminées ne modifient pas la classification énergétique entre les quatre conformères mais les populations semi-expérimentales sont légèrement différentes des prédictions *ab initio* avec $C1(180; 180)$ et $C4(0; 180)$ respectivement plus et moins abondants.
La figure 5.6 a montre l'évolution de la précision relative des constantes de rotation de l'état fondamental à chaque étape pour les quatre conformères du 3-MP. En comparaison avec les calculs précédents CC2/cc-PVTZ [217], les calculs B3LYP/CBS permettent une meilleure prédiction des constantes $B$ et $C$ d'un ordre de grandeur. Du point de vue expérimental, les constantes de rotation de l'état fondamental sont déterminées avec une précision de l'ordre du kHz et toutes les corrections de distorsion centrifuge quartiques sont déterminées. Cette

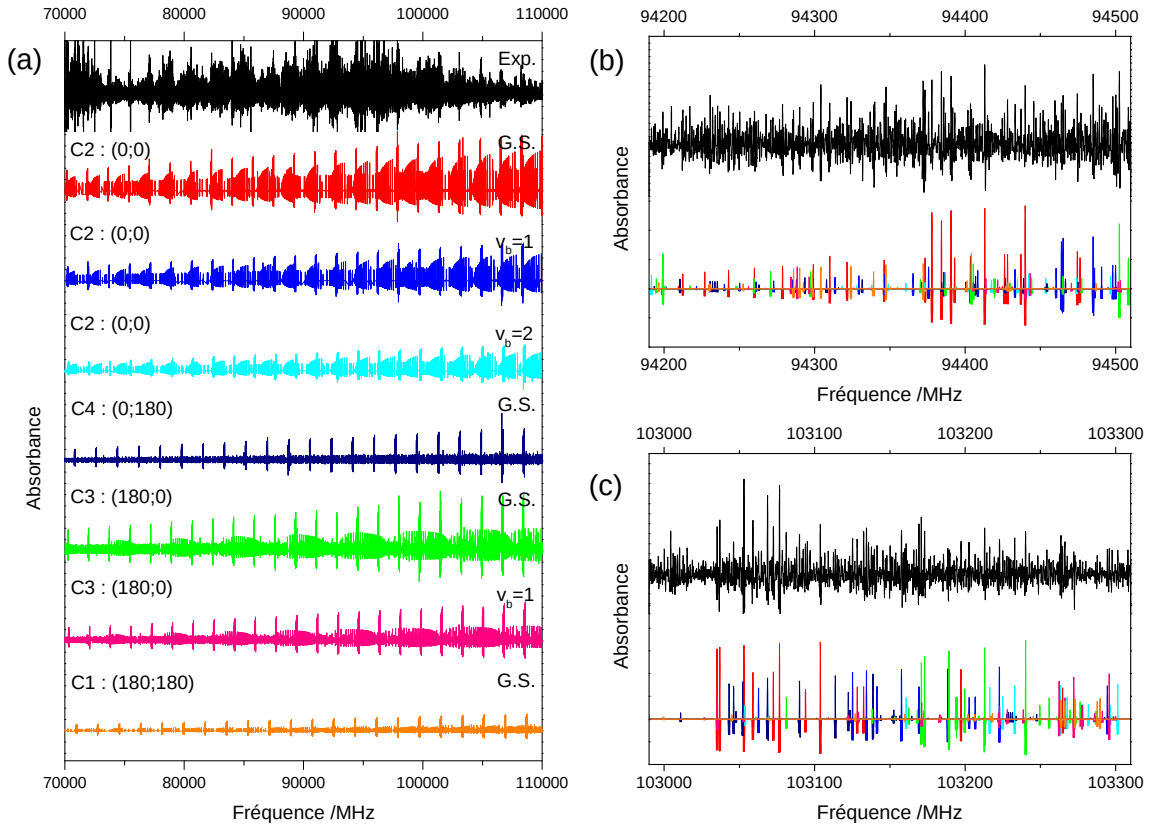



FIGURE 5.5 – (a) Le spectre millimétrique (70 - 110 GHz) en noir est comparé avec les spectres ajustés de chaque conformère dans l'état fondamental et dans les états excités de vibration ($v_b = 1, 2$). (b) et (c) sont des agrandissements de 300 MHz dans les régions 94350 et 103150 MHz, respectivement, chaque contribution est identifié avec le même code couleur que (a).

précision sur les constantes de rotation de l'état fondamental et donc sur les défauts d'inertie ont ainsi été améliorées d'au moins deux ordres de grandeur par rapport aux mesures UV [217] (voir table 5.3). Avec un tel degré de précision, on peut conclure que le défaut d'inertie n'est pas sensible ni à la conformation, ni à l'isomérie compte tenu des résultats obtenus en spectroscopie UV résolue en rotation pour les 2-MP et 4-MP [216]. Par ailleurs, la table 5.4 montre une augmentation du défaut d'inertie avec l'excitation du pliage du groupe méthoxy, tel qu'il a déjà été observé dans le domaine micro-onde par Caminati *et al.* [219], et la bonne correspondance des valeurs de défaut d'inertie avec les calculs de chimie quantique permet de s'assurer de la bonne attribution des états excités avec le bon mode de vibration (un défaut d'inertie hors plan est négatif [222]). La molécule d'anisole présente des défauts inertiels très proches de 3-MP [223], ce dernier point semble indiquer que le groupe phénol n'a pas d'impact sur la planéité de la molécule 3-MP contrairement au groupement méthyle dans

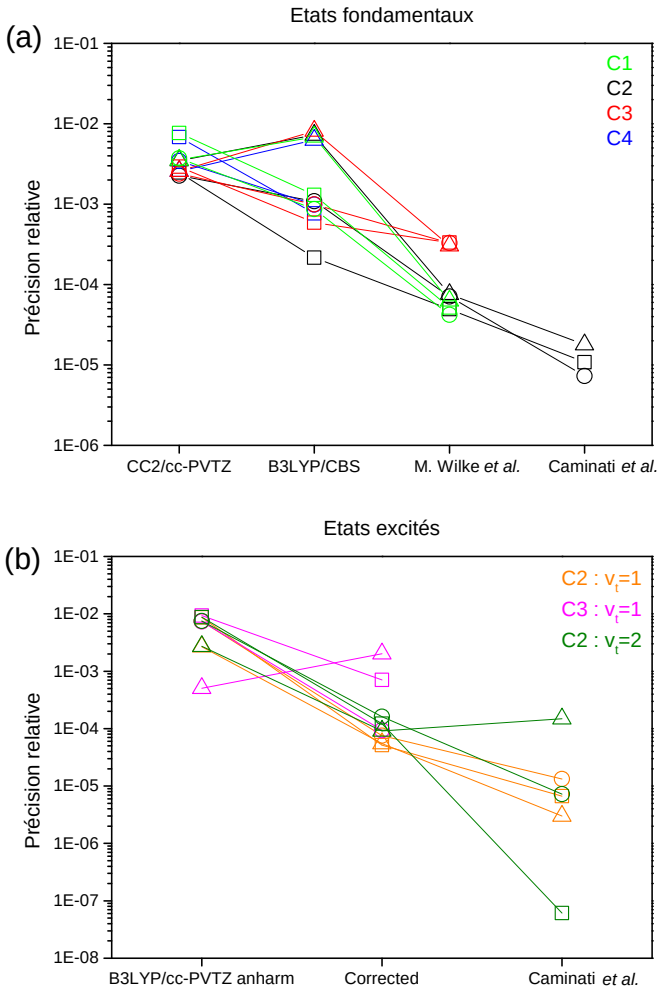



FIGURE 5.6 – Évolution de la précision relative $\delta = |\text{expérience}-\text{calcul}|/\text{expérience}$ des constantes rotationnelles pour l'état fondamental des quatre conformères en (a) et pour les états excités de $C2(0;0)$ et $C3(180;0)$ en (b). Les constantes de rotation A, B et C correspondent respectivement aux triangles, aux carrés et aux cercles. Dans la figure (a), les calculs de niveau théorique CC2/cc-PVTZ se réfèrent aux travaux de [217], les calculs B3LYP/CBS ont été effectués dans cette étude, M. Wilke *et al.* sont des valeurs expérimentales de de la référence [217], et Caminati *et al.* sont les valeurs expérimentales de la référence [219]. Dans la figure (b) les calculs anharmoniques B3LYP/cc-PVTZ ont été effectués dans cette étude, et les valeurs corrigées sont déterminées en appliquant aux constantes expérimentales de l'état fondamental le rapport $\frac{[A,B,C]^{v_b}_{ab\ \ initio}(Ci)}{[A,B,C]^{0}_{ab\ \ initio}(Ci)}$ obtenu par les calculs anharmoniques B3LYP/cc-PVTZ.

le méthylanisole où les défauts d'inertie sont significativement plus importants que ceux du méthoxyphénol [224, 225].

## 5.5 Conclusions

Le spectre millimétrique de rotation pure du 3-MP a été mesuré à température ambiante en utilisant la chaine de multiplication de fréquence du LPCA. Des calculs au niveau B3LYP/CBS et MP2/cc-PVQZ ont été réalisés dans le but d'analyser la flexibilité conformationnelle du 3-MP. En comparaison avec les travaux précédents [217, 218, 219], les analyses expérimentales et théoriques s'accordent dans l'observation de quatre conformères stables contribuants significativement au spectre de rotation du 3-MP à température ambiante, où le conformère ayant la plus basse énergie a le plus faible moment dipolaire et réciproquement, le conformère avec la plus haute énergie a le plus fort moment dipolaire. Les mesures millimétriques ont permis l'attribution de raies dans l'état fondamental au niveau de précision du kHz et de déterminer l'ensemble des constantes de distorsion centrifuge. En plus des attributions dans l'état fondamental, les transitions rotationnelles dans les états vibrationnellement excités associés au pliage hors plan du groupe methoxy ont pu être attribuées pour deux conformères. Alors que le degré de non-planéité ne semble pas sensible à la conformation et à l'isomérie du 3-MP, cette vibration hors plan contribue au défaut inertiel de la molécule. J'ai également contribué au lancement d'une étude similaire actuellement menée par Atef Jabri (postdoc LPCA) sur le 2-MP (guaiacol) et le 4-MP (méquinol). Cette étude permettra de mieux comprendre l'influence de l'isomérie sur le paysage conformationnel des composés méthoxy-aromatiques. Un résumé des premiers résultats de cette étude est présenté en annexe B.

# Conclusions générales

La spectroscopie moléculaire a bénéficié du progrès des spectromètres, notamment en terme de sélectivité et sensibilité, et de méthodes d'analyse et de calculs de chimie quantique toujours plus avancés. Désormais, la spectroscopie rotationnelle s'oriente vers l'analyse de systèmes moléculaires plus complexes caractérisés spectralement par une forte densité de raies. La congestion spectrale des espèces étudiées dans ma thèse s'explique non seulement par de faibles constantes rotationnelles mais aussi par la présence d'états vibrationnels excités à température ambiante, une forte richesse isotopique, un haut degré de splittings dus aux mouvements de grande amplitude ou encore par un paysage conformationnel complexe. Cette thèse illustre ainsi divers scénarii à travers les études du chlorure de thionyle, des nitrotoluènes et des méthoxyphénols.

Dans cette thèse, les algorithmes évolutionnaires ont été testés sur les spectres IRL du chlorure de thionyle d'intérêts défense, environnemental et industriel. Les limites de cette méthode ont été discutées et l'analyse complétée par une approche plus traditionnelle basée sur les diagrammes de Loomis-Wood [12]. Puis, les spectres des trois isomères du nitrotoluène ciblés pour leur intérêt défense pour la Direction Générale de l'Armement ont été mesurés en phase gazeuse et à température ambiante en utilisant des méthodes hautement sélectives, réversibles et non invasives. L'analyse à haute résolution des spectres micro-ondes et millimétriques du 3-nitrotoluène (3-NT) a été valorisé dans l'article [14] présenté en annexe C et les spectres des autres isomères (2-NT et 4-NT) sont en cours d'analyse. Les résultats expérimentaux portant sur la barrière de potentiel des 2-NT et 4-NT permettront d'étudier avec précision l'influence de l'isomérie sur la hauteur de la barrière de potentiel et de proposer des listes de raies pour leur détection future. Enfin, les méthoxyphénols ont été étudiés pour leur intérêt atmosphérique dans le cadre de mon financement par la région Haut-De-France. Le paysage conformationnel du 3-méthoxyphénol a été complétement étudié grâce aux calculs de chimie quantique et à l'analyse du spectre millimétrique mesuré à température ambiante [17]. L'étude des autres isomères du méthoxyphénol (2-MP et 4-MP) est également en cours ce qui permettra de discuter complètement du paysage conformationnel pour les différents isomères.

Mes travaux de thèse ont ouvert de nombreuses perspectives. J'ai pu développer de nouvelles collaborations au sein du laboratoire, notamment avec I. Kleiner de l'Université Paris-Est Créteil et avec W. L. Meerts de l'Université de Nimègue aux Pays-Bas et apporter de nouvelles compétences au sein du laboratoire comme l'étude de la rotation interne et l'utilisation des algorithmes évolutionnaires. Les algorithmes évolutionnaires maintenant installés sur le serveur de calculs CALCULCO pourront être utilisés dans de futurs travaux au sein du LPCA et pourront être améliorés en collaboration avec l'équipe OSME (Optimisation, Simulation, Modélisation Evolutionnaire) du LISIC de l'Université du Littoral Côte d'Opale spécialisée dans ce type d'algorithmes. L'étude des nitrotoluènes, le traitement des données utilisé et les améliorations instrumentales ont également ouvert le champs à l'étude de molécules faiblement volatiles présentant des spectres faiblement intenses et très denses. L'étude des nitrotoluènes est également un premier pas vers la détection d'explosifs, elle a permis de mettre en évidence les points forts et les lacunes de la spectroscopie de rotation pure. En plus d'être hautement sélectif, le développement d'un appareil portatif utilisant les technologies millimétriques devra donc satisfaire une grande sensibilité afin d'utiliser les listes de raies générées par l'étude en laboratoire de ces composés. Enfin, l'étude de molécules aromatiques oxygénées de type méthoxyphénols s'inscrivent parfaitement dans les thématiques atmosphériques du laboratoire en tant que précurseurs d'AOS issus de la combustion de feux de biomasse. L'observation de ce type de molécules dans l'atmophère permettra d'améliorer la compréhension des mécanismes de réaction dans l'atmosphère à partir des résultats obtenus en chambre de simulation [19].

# Bibliographie


[1] G. Herzberg. *Atomspektren und Atomstruktur. Eine Einführung für Chemiker, Physiker und Physikochemiker.* Steinkopf, Dresden/Leipzig, 1936.

[2] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules.* van Nostrand Reinhold, New York, 1950.

[3] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules.* van Nostrand, New York, 1945.

[4] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III, Electronic Spectra and Electronic Schedule.* Dunod, 1966.

[5] J. A. Hageman, R. Wehrens, R. de Gelder, W. L. Meerts, and L. M. C. Buydens. *J. Chem. Phys.*, 113(18) :7955–7962, 2000.

[6] W. L. Meerts, M. Schmitt, and G. C. Groenenboom. *Can. J. Phys.*, 82(6) :804–819, 2004.

[7] W. L. Meerts and M. Schmitt. *Phys. Scripta*, 73(1) :C47, 2005.

[8] W. L. Meerts and M. Schmitt. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 25(3) :353–406, 2006.

[9] J. Wilke, M. Wilke, W. L. Meerts, and M. Schmitt. *J. Chem. Phys*, 144 :044201, 2016.

[10] G. M. P. Just, P. Rupper, T. A. Miller, and W. L. Meerts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(18) :4773–4782, 2010.

[11] J. van Wijngaarden, D. Desmond, and W. L. Meerts. *J. Mol. Spectrosc.*, 315 :107–113, 2015.

[12] A. Roucou, G. Dhont, A. Cuisset, M.-A. Martin-Drumel, S. Thorwirth, D. Fontanari, and W. L. Meerts. *J. Chem. Phys.*, 147(5) :054303, 2017.

[13] T. J. Johnson, R. S. Disselkamp, Y.-F. Su, R. J. Fellows, M. L. Alexander, and C. J. Driver. *J. Phys. Chem. A*, 107(32) :6183–6190, 2003.

[14] A. Roucou, I. Kleiner, M. Goubet, S. Bteich, G. Mouret, R. Bocquet, F. Hindle, W. L. Meerts, and A. Cuisset. *Chem. Phys. Chem.*, 2018.

[15] F. C. De Lucia. *J. Mol. Spectrosc.*, 261(1) :1–17, 2010.

[16] H. Diez y Riega, R. Gunawidjaja, and H. Eilers. *J. Photochem. Photobio. A*, 268 :50–57, 2013.

[17] A. Roucou, D. Fontanari, G. Dhont, A. Jabri, C. Bray, G. Mouret, R. Bocquet, and A. Cuisset. *Chem. Phys. Chem.*, 19 :1–8, 2018.

[18] W. Ahmad, C. Coeur, A. Tomas, T. Fagniez, J.-B. Brubach, and A. Cuisset. *Appl. Optics*, 56(11) :E116–E122, 2017.

[19] A. Lauraguais, C. Coeur-Tourneur, A. Cassez, K. Deboudt, M. Fourmentin, and M. Choël. *Atmos. Environ.*, 86 :155–163, 2014.

[20] C. H. Townes and A. L. Schawlow. *Microwave Spectroscopy.* McGraw-Hill, New York, 1955.

[21] Albert Messiah. *Mécanique quantique.* Dunod, 1995.

[22] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique quantique. Tome I.* Hermann, 1973.

[23] H. W. Kroto. *Molecular Rotation Spectra.* John Wiley, London, 1975.

[24] J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics.* Benjamin Cummings Publishing, 1985.

[25] J.J. Sakurai. *Quantum Mechanics : Non-relativistic Theory, 3rd edition.* Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, Oxford, Vol. 3., 1985.

[26] Walter Gordy, Robert Lee Cook, et al. *Microwave molecular spectra.* Wiley, 1984.

[27] Quack M. Grabow, J.-U. and F. Merkt. *Handbook of high resolution spectroscopy.* John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

[28] John M. Brown and Alan Carrington. *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules.* Cambridge University Press, 2003.

[29] K. Yamada and M. Winnewisser. *Z. Naturforsch. A*, 31(2) :131–138, 1976.

[30] J. K. G. Watson. *J. Chem. Phys.*, 46(5) :1935–1949, 1967.

[31] J. K. G. Watson. *J. Mol. Spectrosc.*, 65(1) :123–133, 1977.

[32] C. Bray, A. Cuisset, F. Hindle, G. Mouret, R. Bocquet, and V. Boudon. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 203 :349–354, 2017.

[33] C. Puzzarini, J. F. Stanton, and J. Gauss. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 29(2) :273–367, 2010.

[34] H. B. G. Casimir. In *On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons*, pages 201–283. Springer, 1936.

[35] O. Pirali, M. Goubet, V. Boudon, L. D'accolti, C. Fusco, and C. Annese. *J. Mol. Spectrosc.*, 338 :6–14, 2017.

[36] R. D. Suenram, G. Y. Golubiatnikov, I. I. Leonov, J. T. Hougen, J. Ortigoso, I. Kleiner, and G. T. Fraser. *J. Mol. Spectrosc.*, 208(2) :188–193, 2001.

[37] P. F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules.* Oxford University Press, New York, 1995.

[38] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure II : Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.* Van Nostrand, Princeton, N.J., 1945.

[39] C. C. Lin and J. D. Swalen. *Rev. Mod. Phys.*, 31(4) :841, 1959.

[40] H. Dreizler. *Z. Naturforsch. A*, 16(12) :1354–1367, 1961.

[41] O. Baum, T. F. Giesen, and S. Schlemmer. *J. Mol. Spectrosc.*, 247(1) :25–29, 2008.

[42] S. Yu, J. C. Pearson, B. J. Drouin, K. Sung, O. Pirali, M. Vervloet, M.-A. Martin-Drumel, C. P. Endres, T. Shiraishi, K. Kobayashi, et al. *J. Chem. Phys.*, 133(17) :174317, 2010.

[43] V. V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczolkowski, H. Mäder, and J. T. Hougen. *J. Mol. Spectrosc.*, 259 :26–38, 2010.

[44] V. V. Ilyushin, R. Rizzato, L. Evangelisti, G. Feng, A. Maris, S. Melandri, and W. Caminati. *J. Mol. Spectrosc.*, 267 :186–190, 2011.

[45] D. R. Herschbach. *J. Chem. Phys.*, 31 :91–108, 1959.

[46] I. Kleiner. *J. Mol. Spectrosc.*, 260(1) :1–18, 2010.

[47] Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, E. Białkowska-Jaworska, and S.B. Charnley. *J. Mol. Spectrosc.*, 241(2) :220–229, 2007.

[48] A. Kraśnicki, L. Pszczółkowski, and Z. Kisiel. *J. Mol. Spectrosc.*, 260(1) :57–65, 2010.

[49] D. Gerhard, A. Hellweg, I. Merke, W. Stahl, M. Baudelet, D. Petitprez, and G. Wlodarczak. *J. Mol. Spectrosc.*, 220(2) :234–241, 2003.

[50] D. G. Burkhard and D. M. Dennison. *Phys. Rev.*, 84(3) :408, 1951.

[51] E. V. Ivash and D. M. Dennison. *J. Chem. Phys.*, 21(10) :1804–1816, 1953.

[52] K. T. Hecht and D. M. Dennison. *J. Chem. Phys.*, 26(1) :31–47, 1957.

[53] K. T. Hecht and D. M. Dennison. *J. Chem. Phys.*, 26(1) :48–69, 1957.

[54] D. Jelisavac, D. C. Gómez, H. Nguyen, L. Sutikdja, W. Stahl, and I. Kleiner. *J. Mol. Spectrosc.*, 257(2) :111–115, 2009.

[55] L. A. Pugh and R. K. Narahari. In *Molecular Spectroscopy : Modern Research, Volume II*, page 165, 1976.

[56] K.N. Rao. *Molecular Spectroscopy : Modern Research.* K.N. Rao Eds., 1985.

[57] F. Rohart, H. Mäder, and H.-W. Nicolaisen. *J. Chem. Phys.*, 101(8) :6475–6486, 1994.

[58] L. Galatry. *Phys. Rev.*, 122(4) :1218, 1961.

[59] M. Nelkin and A. Ghatak. *Phys. Rev.*, 135(1A) :A4, 1964.

[60] J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Lisak, O. V. Naumenko, L. S. Rothman, et al. *Pure Appl. Chem.*, 86(12) :1931–1943, 2014.

[61] M. Finch, A. Friss, A. Kustas, and J. Slavik. In *COSGC Space Research Symposium*, 2012.

[62] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, 76(5) :647, 1949.

[63] H. M. Pickett, R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, and H. S. P. Müller. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 60(5) :883–890, 1998.

[64] C. Favre, M. Carvajal, D. Field, J. K. Jørgensen, S. E. Bisschop, N. Brouillet, D. Despois, A. Baudry, I. Kleiner, E. A. Bergin, et al. *Astrophys. J. Suppl. S.*, 215(2) :25, 2014.

[65] V. V. Ilyushin, I. Kleiner, and F. J. Lovas. *J Phys. Chem. Ref. Data*, 37(1) :97–265, 2008.

[66] M. A. Mekhtiev, P. D. Godfrey, and J. T. Hougen. *J. Mol. Spectrosc.*, 194(2) :171–178, 1999.

[67] I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. V. Chance, et al. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 203 :3–69, 2017.

[68] The HITRAN Database : http ://www.cfa.harvard.edu/hitran.

[69] N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chédin, N. A. Scott, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, et al. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 112(15) :2395–2445, 2011.

[70] The GEISA Database : http ://cds-espri.ipsl.upmc.fr/geisa/.

[71] The JPL database : https ://spec.jpl.nasa.gov/.

[72] C. P. Endres, S. Schlemmer, P. Schilke, J. Stutzki, and H. S. P. Müller. *J. Mol. Spectrosc.*, 327 :95–104, 2016.

[73] The Cologne Database for Molecular Spectroscopy : https ://www.astro.uni-koeln.de/cdms.

[74] F. W. Loomis and R. W. Wood. *Phys. Rev.*, 32(1) :223–236, 1928.

[75] M. Born and R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 389(20) :457–484, 1927.

[76] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory.* Courier Corporation, 2012.

[77] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 23(2) :69, 1951.

[78] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864, 1964.

[79] C. Ochsenfeld, J. Kussmann, and D. S. Lambrecht. *Rev. Comp. Ch.*, 23 :1, 2007.

[80] R. J. Bartlett. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 32(1) :359–401, 1981.

[81] P. von Ragué Schleyer. *Encyclopedia of computational chemistry, vol. IV.* P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, and P. R. Schreiner (John Wiley, New York), 1998.

[82] C. Møller and M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46(7) :618, 1934.

[83] R. J. Bartlett. *J. Phys. Chem.-US*, 93(5) :1697–1708, 1989.

[84] R. J. Bartlett and J. F. Stanton. *Rev. Comp. Ch.*, 5 :65–169, 2007.

[85] R. J. Bartlett. *Modern Electronic Structure Theory.* D. R. Yarkony (World Scientific, Singapore), 1995.

[86] J. Gauss. *Encyclopedia of Computational Chemistry, vol. III.* P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, and P. R. Schreiner (John Wiley, New York), 1998.

[87] T. D. Crawford and H. F. Schaefer. *Rev. Comp. Ch.*, 14 :33–136, 2000.

[88] R. J. Bartlett and M. Musiał. *Rev. Mod. Phys.*, 79(1) :291, 2007.

[89] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision D.01. *Gaussian Inc. Wallingford CT*, 2009.

[90] voir https ://bse.pnl.gov/bse/portal.

[91] E. R. Davidson and D. Feller. *Chem. Rev.*, 86(4) :681–696, 1986.

[92] J. Almlöf and P. R. Taylor. Atomic natural orbital (ano) basis sets for quantum chemical calculations. In *Advances in Quantum Chemistry*, volume 22, pages 301–373. Elsevier, 1991.

[93] K. A. Peterson T. H. Dunning Jr and D. E. Woon. *Encyclopedia of Computational Chemistry.* P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, and P. R. Schreiner (John Wiley, Chichester), 1998.

[94] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 90(2) :1007–1023, 1989.

[95] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 100(4) :2975–2988, 1994.

[96] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, and L. Pszczółkowski. *J. Chem. Phys.*, 109(23) :10263–10272, 1998.

[97] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, and L. Pszczółkowski. *J. Mol. Spectrosc.*, 199(1) :5–12, 2000.

[98] W. Lodyga, M. Kreglewski, P. Pracna, and S. Urban. *J. Mol. Spectrosc.*, 243(2) :182–188, 2007.

[99] www.bruker.com/fr/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/opus-spectroscopy-software.html.

[100] W. Lodyga, P .Pracna, M. Kreglewski, Adam Mickiewicz University, LWW software, http ://www.lww.amu.edu.pl/features.htm.

[101] M. H. Pickett. *J. Mol. Spectrosc.*, 148(2) :371–377, 1991.

[102] spinv.pdf sur https ://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/calpgm/.

[103] H. M. Pickett. *J. Chem. Phys.*, 107(17) :6732–6735, 1997.

[104] A. J. Apponi, J. J. Hoy, D. T. Halfen, L. M. Ziurys, and M. A. Brewster. *Astrophys. J.*, 652(2) :1787, 2006.

[105] D. T. Petkie, T. M. Goyette, P. Helminger, H. M. Pickett, and F. C. De Lucia. *J. Mol. Spectrosc.*, 208(1) :121–135, 2001.

[106] références c060003 (Methyl Formate), c044003 (Acetaldehyde) et c075004 (Methyl Carbamate) sur https ://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/archive/.

[107] B. J. Drouin. *J. Mol. Spectrosc.*, 340 :1–15, 2017.

[108] H. Hartwig and H. Dreizler. *Z. Naturforsch. A*, 51(8) :923–932, 1996.

[109] N. Hansen, H. Mäder, and T. Bruhn. *Mol. Phys.*, 97(4) :587–595, 1999.

[110] R. Kannengießer, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, and I. Kleiner. *J. Phys. Chem. A*, 120(23) :3992–3997, 2016.

[111] V. V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczólkowski, H. Mäder, and J. T. Hougen. *J. Mol. Spectrosc.*, 259(1) :26–38, 2010.

[112] V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, Z. Kisiel, and L. Pszczółkowski. *J. Mol. Spectrosc.*, 339 :31–39, 2017.

[113] V. V. Ilyushin. *J. Mol. Spectrosc.*, 345 :64–69, 2018.

[114] O. Zakharenko. Spectroscopie thz de molécules atmosphériques. application à l'étude de composés organiques volatils. Ph. D. thesis of the University Lille 1, page 176, 2016.

[115] J. T. Hougen, I. Kleiner, and M. Godefroid. *J. Mol. Spectrosc.*, 163(2) :559–586, 1994.

[116] C. M. Western and B. E. Billinghurst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(16) :10222–10226, 2017.

[117] A. Gawelcyk A. Ostenmeier and N. Hansen. *Problem Solving from Nature PPSN III.* ed. Y. Davidor, H.-P. Schwefel, and R. Männer, Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.

[118] Nikolaus Hansen. The cma evolution strategy : a comparing review. In *Towards a new evolutionary computation*, pages 75–102. Springer, 2006.

[119] N. Hansen and A. Ostermeier. *Evol. Comput.*, 9(2) :159–195, 2001.

[120] Nikolaus Hansen and Stefan Kern. In *International Conference on Parallel Problem Solving from Nature*, pages 282–291. Springer, 2004.

[121] R. Wehrens, E. Pretsch, and L. M. C. Buydens. *Anal. Chim. Acta*, 388(3) :265–271, 1999.

[122] G. Mouret, F. Hindle, A. Cuisset, C. Yang, R. Bocquet, M. Lours, and D. Rovera. *Opt. Express*, 17(24) :22031–22040, 2009.

[123] F. Hindle, G. Mouret, S. Eliet, M. Guinet, A. Cuisset, R. Bocquet, T. Yasui, and D. Rovera. *Appl. Phys. B*, 104(4) :763, 2011.

[124] G. Mouret, M. Guinet, A. Cuisset, L. Croize, S. Eliet, R. Bocquet, and F. Hindle. *IEEE Sens. J.*, 13(1) :133–138, 2013.

[125] F. Hindle, C. Bray, K. Hickson, D. Fontanari, M. Mouelhi, A. Cuisset, G. Mouret, and R. Bocquet. *J. Infrared Millim. Te.*, 39(1) :105–119, 2018.

[126] M. Tudorie, L. H. Coudert, T. R. Huet, D. Jegouso, and G. Sedes. *J. Chem. Phys.*, 134(7) :074314, 2011.

[127] J.-U. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler. *Rev. Sci. Instrum.*, 67(12) :4072–4084, 1996.

[128] T. J. Balle and W. H. Flygare. *Rev. Sci. Instrum.*, 52(1) :33–45, 1981.

[129] J. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler. *Rev. Sci. Instrum.*, 67(12) :4072–4084, 1996.

[130] S. Kassi, D. Petitprez, and G. Wlodarczak. *J. Mol. Struct.*, 517 :375–386, 2000.

[131] http ://www.phlam.univ-lille1.fr/spip.php ?article763.

[132] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules : Revised and Enlarged Edition.* Elsevier, 2004.

[133] I. I. Rabi. *Phys. Rev.*, 51(8) :652, 1937.

[134] A. M. Daly, L. Kolesnikova, S. Mata, and J. L. Alonso. *J. Mol. Spectrosc.*, 306 :11–18, 2014.

[135] L. Dore. *J. Mol. Spectrosc.*, 221(1) :93–98, 2003.

[136] R. Karplus. *Phys. Rev.*, 73(9) :1027, 1948.

[137] G. Cazzoli and L. Dore. *J. Mol. Spectrosc.*, 141(1) :49–58, 1990.

[138] J. Reid and D. Labrie. *Appl. Phys. B*, 26(3) :203–210, 1981.

[139] G. Cazzoli and C. Puzzarini. *J. Mol. Spectrosc.*, 240(2) :153–163, 2006.

[140] V. P. Kochanov, S. P. Belov, and G. Y. Golubiatnikov. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 149 :146–157, 2014.

[141] R. S. Winton and W. Gordy. *Phys. Lett. A*, 32(4) :219–220, 1970.

[142] G. Y. Golubiatnikov, S. P. Belov, I. I. Leonov, A. F. Andriyanov, I. I. Zinchenko, A. V. Lapinov, V. N. Markov, A. P. Shkaev, and A. Guarnieri. *Radiophys. Quantum. El.*, 56(8-9) :599–609, 2014.

[143] Raymond Sheridan Winton II (supervisor : W. Gordy. Observations and applications of the lamb-dip in millimeter-wave molecular-spectroscopy. Ph. D. thesis, department of Physics, Duke University, Durham, United States of America, pages 76-91, 1972.

[144] M.-A. Martin-Drumel, F. Hindle, G. Mouret, A. Cuisset, and J. Cernicharo. *Astrophys. J.*, 799(2) :115, 2015.

[145] J.-B. Brubach, L. Manceron, M. Rouzieres, O. Pirali, D. Balcon, F. K. Tchana, V. Boudon, M. Tudorie, T. Huet, A. Cuisset, et al. In *AIP Conf. Proc.*, volume 1214, pages 81–84. AIP, 2010.

[146] D. Jacquemart, L. Gomez, N. Lacome, J.-Y. Mandin, O. Pirali, and P. Roy. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 111(9) :1223–1233, 2010.

[147] Peter R Griffiths and James A De Haseth. *Fourier transform infrared spectrometry*, volume 171. John Wiley & Sons, 2007.

[148] V.-M. Horneman, R. Anttila, S. Alanko, and J. Pietilä. *J. Mol. Spectrosc.*, 234(2) :238–254, 2005.

[149] F. Matsushima, H. Odashima, T. Iwasaki, S. Tsunekawa, and K. Takagi. *J. Mol. Struct.*, 352 :371–378, 1995.

[150] L. A. Corio, T. S. Ziolkowski, J. K. Walker, W. B. Jones, and T. Belisle. *J. Air Waste Manage., Pittsburgh, PA 15222(USA)*, 1996.

[151] C. Y. Lee and M. S. Strano. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(5) :1766–1773, 2008.

[152] M.-A. Martin-Drumel, G. Mouret, O. Pirali, and A. Cuisset. *J. Mol. Spectrosc.*, 315 :30–36, 2015.

[153] A. P. Uthman, P. J. Demlein, T. D. Allston, M. C. Withiam, M. J. McClements, and G. A. Takacs. *J. Phys. Chem.-US*, 82(20) :2252–2257, 1978.

[154] D. E. Martz and R. T. Lagemann. *J. Chem. Phys.*, 22(7) :1193–1195, 1954.

[155] M.-A. Martin-Drumel, A. Roucou, G. G. Brown, S. Thorwirth, O. Pirali, G. Mouret, F. Hindle, M. C. McCarthy, and A. Cuisset. *J. Chem. Phys.*, 144(8) :084305, 2016.

[156] I. Merke and H. Dreizler. *Z. Naturforsch. A*, 47(11) :1150–1152, 1992.

[157] A. Dubrulle and D. Boucher. *CR Acad. Sci. B Phys.*, 274(26) :1426, 1972.

[158] H. S. P. Müller and M. C. L. Gerry. *J Chem. Soc. Faraday T.*, 90(23) :3473–3481, 1994.

[159] J. Burie, J.-L. Destombe, A. Dubrulle, and G. Journel. *CR Acad. Sci. B Phys.*, 267(1) :48, 1968.

[160] G. Journel. PhD thesis. Ph. D. thesis of the University of Lille, 1969.

[161] Sigma-Aldrich, Thionyl chloride, reagent grade, 97%, reference 320536. (2016).

[162] W. J. Lafferty, J.-M. Flaud, R. L. Sams, and E. H. Abib Ngom. *J. Mol. Spectrosc.*, 252(1) :72–76, 2008.

[163] Documentation de SPFIT et SPCAT, section "Format of the `.par` file and `.var` files", https ://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/calpgm/spinv.pdf.

[164] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon. *Chem. Phys. Lett.*, 157(6) :479–483, 1989.

[165] G. W. Harter. *Comput. Phys. Rep.*, 8(6) :319–394, 1988.

[166] D. A. Sadovskii and B. I. Zhilinskii. *Mol. Phys.*, 65(1) :109–128, 1988.

[167] G. Dhont, D. Sadovskii, B. Zhilinskii, and V. Boudon. *J. Mol. Spectrosc.*, 201(1) :95–108, 2000.

[168] H. Östmark, S. Wallin, and H. G. Ang. *Propell. Explos. Pyrot.*, 37(1) :12–23, 2012.

[169] D. S. Moore. *Rev. Sci. Instrum.*, 75(8) :2499–2512, 2004.

[170] A. R. Krause, C. Van Neste, L. Senesac, T. Thundat, and E. Finot. *J. Appl. Phys.*, 103(9) :094906, 2008.

[171] M. Snels, T. Venezia, and L. Belfiore. *Chem. Phys. Lett.*, 489(1) :134–140, 2010.

[172] R. Prasad, R. Prasad, G. Bhar, and S. Thakur. *Spectrochim. Acta A*, 58(14) :3093–3102, 2002.

[173] A. G. Mercado, J. A. Janni, and B. Gilbert. *SPIE Proc.*, 2511 :142–152, 1995.

[174] D. Wu, J. P. Singh, F. Y. Yueh, and D. L. Monts. *Appl. Optics*, 35(21) :3998–4003, 1996.

[175] C. Mullen, A. Irwin, B. V. Pond, D. L. Huestis, M. J. Coggiola, and H. Oser. *Anal. Chem.*, 78(11) :3807–3814, 2006.

[176] R. G. Ewing and C. J. Miller. *Field Anal. Chem. Tech.*, 5(5) :215–221, 2001.

[177] S. Moore, M. Schantz, and W. MacCrehan. *Propell. Explos. Pyrot.*, 35(6) :540–549, 2010.

[178] J. A. Widegren and T. J. Bruno. *J. Chem. Eng. Data*, 55(1) :159–164, 2009.

[179] A. Cuisset, S. Gruet, O. Pirali, T. Chamaillé, and G. Mouret. *Spectroc. Acta A*, 132 :838–845, 2014.

[180] V. V. Ilyushin, E. Alekseev, S. Dyubko, I. Kleiner, and J. T. Hougen. *J. Mol. Spectrosc.*, 227(2) :115–139, 2004.

[181] R. J. Foltynowicz, R. E. Allman, and E. Zuckerman. *Chem. Phys. Lett.*, 431(1) :34–38, 2006.

[182] A. Cuisset, M. A. Martin-Drumel, F. Hindle, G. Mouret, and D. A. Sadovskii. *Chem. Phys. Lett.*, 586 :10–15, 2013.

[183] O. Pirali, Z. Kisiel, M. Goubet, S. Gruet, M. A. Martin-Drumel, A. Cuisset, F. Hindle, and G. Mouret. *J. Chem. Phys.*, 142 :104310, 2015.

[184] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr, and R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 96(9) :6796–6806, 1992.

[185] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 101(10) :8877–8893, 1994.

[186] V. Barone. *J. Chem. Phys.*, 122(1) :014108, 2005.

[187] M. Biczysko, P. Panek, G. Scalmani, J. Bloino, and V. Barone. *J. Chem. Theory Comput.*, 6(7) :2115–2125, 2010.

[188] S. Grimme and M. Steinmetz. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :16031–16042, 2013.

[189] M. Goubet, P. Soulard, O. Pirali, P. Asselin, F. Real, S. Gruet, T. R. Huet, P. Roy, and R. Georges. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 :7477–7488, 2015.

[190] N. W. Larsen. *J. Mol. Struct.*, 963 :100–105, 2010.

[191] http ://nqcc.wcbailey.net/.

[192] W. C. Bailey. *Chem. Phys.*, 252 :57–66, 2000.

[193] M. Goubet, R. A. Motiyenko, L. Margulès, and J.-C. Guillemin. *J. Phys. Chem. A*, 116(22) :5405–5409, 2012.

[194] A. C. Legon. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 38(18) :2686–2714, 1999.

[195] A. P. Cox, S. Waring, and K. Morgenstern. *Nature Phys. Science*, 229 :22–23, 1971.

[196] J.-U. Grabow. *Handbook of high-resolution spectroscopy, Vol. 2.* John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

[197] A. Jabri. Spectroscopie à haute résolution de molécules organiques d'intérêt astrophysique et atmosphérique contenant un ou deux rotateurs internes. Ph. D. thesis of the Sorbonne Paris Cité university, page 231, 2016.

[198] I. Kleiner, J. T. Hougen, J. U. Grabow, S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, and J. Cosléou. *J. Mol. Spectrosc.*, 179 :41–60, 1996.

[199] G. Myszkiewicz, W. L. Meerts, C. Ratzer, and M. Schmitt. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23a :68–76, 1968.

[200] J. A. Ruiz-Santoyo, J. Wilke, M. Wilke, J. T. Yi, D. W. Pratt, M. Schmitt, and L. Alvarez-Valtierra. *J. Chem. Phys.*, 144 :044303, 2016.

[201] C. Thomsen and H. Dreizler. *Z. Naturforsch.*, 56 :635–640, 2001.

[202] Z. Kisiel, E. Bialkowska-Jaworska, L. Pszczolkowski, H. Mäder, and J. T. Hougen. *J. Mol. Spectrosc.*, 227 :109–113, 2004.

[203] A. Welzel, A. Hellweg, I. Merke, and W. Stahl. *J. Mol. Spectrosc.*, 215(1) :58–65, 2002.

[204] H. D. Rudolph and A. Trinkaus. *Z. Naturforsch. A*, 23(1) :68–76, 1968.

[205] J. Susskind. *J. Chem. Phys.*, 53(6) :2492–2501, 1970.

[206] K. Okuyama, N. Mikami, and M. Ito. *Laser Chem.*, 7 :197–211, 1987.

[207] G. Myszkiewicz, W. L. Meerts, C. Ratzer, and M. Schmitt. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(10) :2142–2150, 2005.

[208] K. Okuyama, N. Mikami, and M. Ito. *J. Phys. Chem.-US*, 89(26) :5617–5625, 1985.

[209] X.-Q. Tan and D. W. Pratt. *J. Chem. Phys.*, 100(10) :7061–7067, 1994.

[210] P. N. Ghosh. *J. Mol. Spectrosc.*, 138(2) :505–520, 1989.

[211] Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, *printing processes and printing inks, carbon black and some nitro compounds ; vol. 65*, iarc press, 1996.

[212] M. A. Koshelev, A. I. Tsvetkov, M. V. Morozkin, M. Y. Glyavin, and M. Y. Tretyakov. *J. Mol. Spectrosc.*, 331 :9–16, 2017.

[213] R. Braakman and G. A. Blake. *J. Appl. Phys.*, 109(6) :063102, 2011.

[214] T. Osborn, W. A. Burns, J. Green, and S. W. Reeve. *Spectroscopy*, 26(1) :34–45, 2011.

[215] A. Cuisset, C. Coeur, G. Mouret, W. Ahmad, A. Tomas, and O. Pirali. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 179 :51–58, 2016.

[216] J. A. Ruiz-Santoyo, M. Rodriguez-Matus, J. L. Cabellos, J. T. Yi, D. W. Pratt, M. Schmitt, G. Merino, and L. Álvarez-Valtierra. *J. Chem. Phys.*, 143(9), 2015.

[217] M. Wilke, M. Schneider, J. Wilke, J.A. Ruiz-Santoyo, J.J. Campos-Amador, M.E. Gonzalez-Medina, L. Alvarez-Valtierra, and M. Schmitt. *J. Mol. Struct.*, 1140 :59–66, 2017.

[218] S. Ullrich, W. D. Geppert, C. E. H. Dessent, and K. Müller-Dethlefs. *J. Phys. Chem. A*, 104(51) :11864–11869, 2000.

[219] W. Caminati, S. Melandri, and L. B. Favero. *J. Mol. Spectrosc.*, 161(2) :427–434, 1993.

[220] J. L. Neill, B. J. Harris, A. L. Steber, K. O. Douglass, D. F. Plusquellic, and B. H. Pate. *Opt. Express*, 21(17) :19743–19749, 2013.

[221] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian˜16 Revision A.03, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.

[222] T. Oka. *J. Mol. Struct.*, 352 :225–233, 1995.

[223] B. Reinhold, I. A. Finneran, and S. T. Shipman. *J. Molec. Spectrosc.*, 270 :89–97, 2011.

[224] L. Alvarez-Valtierra, J. T. Yi, and D. W. Pratt. *J. Phys. Chem. B*, 110 :19914–19922, 2006.

[225] L.Ferres, H. Mouhib, W. Stahl, and H. V. L. Nguyen. *Chem. Phys. Chem.*, 18(14) :1855–1859, 2017.

[226] P. Asselin, P. Soulard, B. Madebène, M. Goubet, T. R. Huet, R. Georges, O. Pirali, and P. Roy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(10) :4797–4806, 2014.

[227] J. A. Ruiz-Santoyo, M. Rodríguez-Matus, J. L. Cabellos, J. T. Yi, D. W. Pratt, M. Schmitt, G. Merino, and L. Álvarez-Valtierra. *J. Chem. Phys.*, 143(9) :094301, 2015.

# Table des figures


1.1 Représentation des niveaux d'énergie $J_{K_aK_c}$ d'une toupie asymétrique jusque $J = 3$ en fonction de $\kappa$ [27]. . . . . 23

1.2 Représentation des niveaux d'énergie $J_{K_aK_c}$ d'une toupie asymétrique avec un exemple pour chaque type de transition (type a, type b, type c) et pour $\Delta J = +1$ et $\Delta J = 0$. . . . . 24

1.3 Spectres synthétiques d'une toupie asymétrique proche prolate obtenus à partir de trois ensembles de constantes rotationnelles pour des transitions de type a, b ou c. Tous les spectres sont calculés avec $\mu_g = 5D$ $(g = a, b, c)$, à $T = 293K$ et pour $J_{max} = 200$. . . . . 25

1.4 Représentation des niveaux d'énergie hyperfins pour un spin nucléaire $I = 1$. Les transitions hyperfines possibles sont données pour deux transitions $\Delta J = +1$ et $\Delta J = 0$, respectivement $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ et $2_{21} \leftarrow 2_{11}$ . . . . . 28

1.5 Simulation de trois spectres rovibrationnels synthétiques d'une toupie asymétrique proche prolate à partir des constantes rotationnelles de la bande $\nu_5$ de $SOCl_2$ contenant des transitions de type a, b ou c. . . . . 32

1.6 Représentation d'une barrière de potentiel $V_3$ et ses niveaux d'énergie de rotation internes associés. Les nombres quantiques de torsion $v_t$ et les sous-niveaux désignés par leur symétrie sous le groupe $C_3$ (A ou E) sont associés à une barrière haute (rotateur oscillant) et indiqués sur l'ordonnée de droite. Les nombres quantiques $m$ associés à une barrière basse (rotateur libre) sont indiqué sur l'ordonnée de gauche. . . . . 34

1.7 Représentation de transitions rotationnelles, la rotation interne en symétrie A $(\sigma = 0)$ ou E $(\sigma = \pm 1)$. . . . . 39

1.8 Différentes configurations de population dans un système à deux niveaux et leur type de transitions observables (crédit : J. Brown and A. Carrington, Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecule, 2003) . . . . . 40

1.9 Profils de raie Gaussien, Lorentzien et Voigt (crédit : M. Finch *et al.* [61]). . 42

1.10 Vue d'ensemble des méthodes de chimie quantique en termes de précision et d'applicabilité [33]. . . . . 49
1.11 Interface graphique de ACSP/SVIEW pour le 2-Nitrotoluène enregistré en modulation 2F dans la région 181950-182350 MHz. . . . . 51
1.12 Diagramme de Loomis-Wood pour la branche ${}^{q}R(1)$ de bande $\nu_5$ de ${}^{32}S^{16}O^{35}Cl_2$. 52
1.13 Interface graphique de LWWa pour la bande $\nu_5$ du chlorure de thionyle (toupie asymétrique proche prolate) enregistrée dans l'infrarouge lointain sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Le diagramme de Loomis-Wood sélectionné correspond à une branche ${}^{q}P(4)$. . . . . 53
1.14 Fonctionnement de SPCAT. . . . . 57
1.15 Fonctionnement de SPFIT . . . . . 58
1.16 Étapes de l'AE dans le programme ga . . . . . 66
1.17 Croisement à deux points entre deux chromosomes composés de huit gènes menant à deux nouveaux chromosomes. La mutation intervient aléatoirement (bleu). . . . . 68
1.18 Convergence de l'algorithme évolutionnaire pour un spectre synthétique en fonction de la taille de la population (p), de la probabilité de mutation (m) et du taux d'élitisme (e). L'ordonnée représente la fonction de coût du meilleur individu de la population (crédit : W. L. Meerts [6]). . . . . 69

2.1 Spectre électromagnétique de la gamme micro-onde au visible. Différents types de transitions moléculaires sont attendues selon les fréquences sondées. . . . 72
2.2 Le spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) du PhLAM. . . . . 74
2.3 Processus d'émission moléculaire du spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) du PhLAM (crédit : M.-A. Martin-Drumel) . . . . . 75
2.4 Cavité Fabry-Pérot (FP) du spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) du PhLAM (crédit : laboratoire PhLAM) . . . . . 76
2.5 Transitions hyperfines ($F' \leftarrow F''$) de la transition rotationnelle $7_{07} \rightarrow 6_{06}$ (espèce A) mesurée à l'aide du spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) du PhLAM pour le 3-Nitrotoluène, 50 scans sont co-additionnés dans cet exemple. . . . . 77
2.6 Chaine de multiplication de fréquence du LPCA. . . . . 78
2.7 (a) spectromètre à chaine de multiplication de fréquence du LPCA en double passage, (b) grille de polarisation et (c) miroir "rooftop" orienté à 45°. . . . . 79
2.8 Configurations en (a) simple et (b) double passage du spectromètre submillimétrique du LPCA. . . . . 80

2.9 Comparaison du spectre du 3-NT enregistré en modulation 2F avec le bolomètre InSb (4K) et la diode Schottky à 105 GHz. Les spectres présentés ont été enregistrés avec une constante de temps de 200 ms et traités par filtre à Transformée de Fourier pour éliminer la ligne de base (le traitement sera expliqué en section 2.3.5). . . . . 81

2.10 Mesure du spectre du 3-NT avec le bolomètre InSb pour différentes constantes de temps $\tau = 0.05$, $\tau = 0.02$ et $\tau = 0.01s$ et un temps d'attente $4\tau$. . . . . 82

2.11 Comparaison du signal d'absorption et de ses dérivées première et seconde centrés autour de $\nu_0$. . . . . 86

2.12 Différentes raies d'absorption $J'_{K'} \leftarrow J''_{K''}$ de l'acétonitrile dans l'état fondamental ((a) : $18_7 \leftarrow 17_7$ ; (b) : $18_3 \leftarrow 17_3$) et l'état excité $v_8$=1 de pliage CCN ((c) : $18_5 \leftarrow 17_5$) enregistrées en modulation d'amplitude (en noir) et en modulation de fréquence 2F (en bleu). Les effets de ligne résiduels n'ont pas été traités, ce qui explique les variations enregistrées en AM. . . . . 86

2.13 Comparaison d'une raie de l'eau enregistrée en simple passage (S/B=85) et en double passage (S/B=297). . . . . 87

2.14 Effet Lamb-Dip d'une raie de l'eau enregistrée en double passage à 3 $\mu$bar. La profondeur de modulation $\delta\nu$ est ajustée afin d'observer la raie d'absorption sous un élargissement Doppler ayant une pleine largeur à mi-hauteur de 600 kHz ($\delta\nu = 2kHz$) ou la raie du Lamb-Dip de pleine largeur à mi-hauteur de 47 kHz ($\delta\nu = 30kHz$). . . . . 88

2.15 Comparaison entre un enregistrement de 100 MHz (27 minutes d'acquisition) et la moyenne de 39 spectres moyennés enregistrés (18 heures d'acquisition) avec un pas de 25 kHz et une constante de temps de 100 ms. . . . . 89

2.16 Traitement de la ligne de base pour le spectre du 3-Méthoxyphénol. . . . . 91

2.17 Spectromètre d'émission millimétrique à dérive de fréquence du LPCA. . . . 92

2.18 Schémas de montage du spectromètre à dérive de fréquence millimétrique à transformée de Fourier du LPCA. . . . . 93

2.19 (a) Spectromètre à transformée de Fourier de la ligne AILES et (b) représentation schématique de la cellule d'absorption multipassage de la ligne AILES. . . . 94

2.20 Gain en S/N pour la source synchrotron par rapport à une source globar (crédit : S. GRUET). . . . . 95

3.1 Représentation de $SOCl_2$ dans le repère d'inertie. . . . . 100

3.2 Modes de vibration de $SOCl_2$. . . . . 101

3.3 Spectre expérimental de $SOCl_2$ (noir), spectre de la bande $\nu_2$ de $SO_2$ simulé à partir des constantes moléculaires de Lafferty *et al.* [162] (rouge), et spectres calculés après analyse des bandes $\nu_2$ et $\nu_5$ des isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ (bleu) et $[32, 16, 35, 37]$ (rose). . . . . 103

3.4 Spectre synthétique (a) avant et (b) après préparation pour l'optimisation globale via les AEs. . . . . 105

3.5 Évolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour l'optimisation sur un spectre synthétique. . . . . 105

3.6 (a) Spectre synthétique (noir) et spectres calculés à partir de l'optimisation par AEs pour les deux isotopologues les plus abondants $[32, 16, 35, 35]$ (bleu) et $[32, 16, 35, 37]$ (rose). (b) Partie de la branche $P$. (c) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 37]$. (d) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 35]$. (e) Partie de la branche $R$. . . . . 106

3.7 Spectre de la bande $\nu_5$ (a) avant et (b) après préparation pour l'optimisation globale via les AEs. . . . . 107

3.8 Spectre de la bande $\nu_2$ (a) avant et (b) après préparation pour l'optimisation globale via les AEs. . . . . 107

3.9 Évolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour la bande $\nu_5$ de $[32, 16, 35, 35]$. . . . . 109

3.10 Evolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour la bande $\nu_2$ de $[32, 16, 35, 35]$. . . . . 110

3.11 Diagrammes de Loomis-Wood des branches ${}^qP(3)$ (triangles magenta à gauche) et ${}^qR(3)$ (triangles oranges à droite) pour chaque étape de l'analyse de l'isotopologue principal $[32, 16, 35, 35]$ de la bande $\nu_5$. Les triangles noirs correspondent aux transitions attribuées de $[32, 16, 35, 35]$ et les triangles vides aux transitions non attribuées. (a) et (b) sont créés à partir des constantes rotationnelles estimées par les équations 3.1 et 3.2, (c) et (d) donnent les diagrammes après l'étape d'optimisation globale des AEs et (e) et (f) sont créés à partir des constantes moléculaires expérimentales après l'analyse raie-par-raie finale. . 112

3.12 Evolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour la bande $\nu_5$ de $[32, 16, 35, 37]$. . . . . 114

3.13 Evolution de la fonction de coût du meilleur individu de chaque génération pour la bande $\nu_2$ de $[32, 16, 35, 37]$. . . . . 114

3.14 (a) Spectre expérimental (noir) et spectres calculés de la bande $\nu_5$ pour les deux isotopologues les plus abondants $[32, 16, 35, 35]$ (bleu) et $[32, 16, 35, 37]$ (rose). Le spectre rouge est le spectre global simulé pour les deux isotopologues. (b) Partie de la branche $P$. (c) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 37]$. (d) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 35]$. (e) Partie de la branche $R$. . . . 117

3.15 (a) Spectre expérimental (noir) et spectres calculés de la bande $\nu_2$ band pour les deux isotopologues les plus abondants $[32, 16, 35, 35]$ (bleu) et $[32, 16, 35, 37]$ (rose). Le spectre rouge est le spectre global simulé pour les deux isotopologues. (b) Partie de la branche $P$. (c) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 37]$. (d) Partie de la branche $Q$ pour $[32, 16, 35, 35]$. (e) Partie de la branche $R$. . . . 118

3.16 Évolution de la précision relative $\delta = |\text{expérience} - \text{calcul}|/\text{expérience}$ à chaque étape de l'analyse : calculé au niveau MP2/6-311++G(3df,3pd), estimé à partir de l'équation 3.1, affinée à partir l'équation 3.3, observé (à partir de l'intensité maximale de la branche Q dans le spectre expérimental) et obtenu par les EAs. $\delta$ est calculé pour chaque paramètre optimisé EA : constantes de rotation $A$, $B$, $C$ et centres de bandes rovibrationnelles : (a) pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 35]$ de $v_5 = 1$, (b) pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 35]$ de $v_2 = 1$, (c) pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 37]$ de $v_5 = 1$, (d) pour les constantes de rotation de $[32, 16, 35, 37]$ de $v_2 = 1$, (e) pour le centre de la bande des deux isotopologues de $v_5 = 1$ et (f) pour le centre de la bande des deux isotopologues de $v_2 = 1$. . . . . 120

3.17 (a) Spectre submillimétrique expérimental du chlorure de thionyle (en noir) et toutes les contributions individuelles expérimentales considérées dans l'analyse. (b) Comparaison entre le spectre expérimental (en noir), la simulation théorique globale (en rouge) et les contributions individuelles (la couleur de chaque contribution est en accord avec la figure (a)). Les triangles sur le spectre bâton 273.5-274.5 GHz permettent d'identifier les nouvelles attributions de cette étude. . . . . 124

3.18 Énergies rovibrationnelles calculées pour l'état fondamental et les bandes de rovibration $\nu_2$, $\nu_3$, $\nu_4$, $\nu_5$ et $\nu_6$ de $[32, 16, 35, 35]$ pour $J_{max} = 80$. Pour plus de visibilité, nous n'avons pas tracé les énergies rovibrationnelles $E$ mais les énergies réduites $E - B^{(v)} J\,(J+1)$. Chaque bande est calculée à partir de sa propre constante de rotation effective $B^{(v)}$. Les niveaux rouges correspondent aux niveaux d'énergie impliqués dans des transitions attribuées. Les courbes représentent l'énergie des axes de rotation stationnaires classiques (équilibres relatifs). Les deux niveaux verts représentent les niveaux d'énergie des bandes de combinaison $\nu_4 + \nu_6$ (474.017 cm$^{-1}$) et harmonique 2 $\nu_4$ (387.023 cm$^{-1}$) calculées au niveau anharmonique MP2/6-311++G(3df,3pd) [152]. . . . . 127

4.1 Géométrie à l'équilibre du 3-nitrotoluène dans le système d'axes principaux optimisée au niveau MP2/cc-pVQZ. . . . . 135

4.2 Géométrie à l'équilibre du 2-nitrotoluène dans le système d'axes principaux optimisée au niveau MP2/cc-pVQZ : (a) dans le plan (a,b) et (b) incliné pour observer la torsion du $NO_2$. . . . . 136

4.3 Géométrie à l'équilibre du 4-nitrotoluène dans le système d'axes principaux optimisée au niveau MP2/cc-pVQZ. . . . . 136

4.4 Spectre expérimental de transitions micro-ondes du 3-NT de type $^{a}$R ($7_{07} \rightarrow 6_{06}$, 50 scans co-additionnés pour les espèces A et E) et de type $^{b}$R ($8_{08} \rightarrow 7_{17}$, 300 et 1000 scans co-additionés pour les espèces A et E, respectivement). Les structures hyperfines du couplage nucléaire quadrupolaire de $^{14}$N sont clairement observées ($F' \leftarrow F''$). . . . . 138

4.5 Différentes transitions micro-ondes du 2-NT de type $^{a}$R et de type $^{b}$R. Des structure complexes sont observées mélangeant la structure hyperfine de couplage nucléaire quadrupolaire de $^{14}$N et les dédoublements A-E. . . . . 139

4.6 Différentes transitions micro-ondes du 4-NT de type $^{a}$R, la structure hyperfine de couplage nucléaire quadrupolaire de $^{14}$N présente trois composantes dont deux non résolues et les dédoublements A-E sont bien résolus. . . . . 140

4.7 Traitement de la ligne de base pour le spectre du 3-nitrotoluène. . . . . 142

4.8 Traitement de la ligne de base pour le spectre du 2-nitrotoluène et comparaison avec le spectre simulé des espèces A. . . . . 144

4.9 Traitement de la ligne de base pour le spectre du 4-nitrotoluène et comparaison avec le spectre simulé des espèces A. . . . . 144

4.10 Représentations du potentiel de rotation interne du groupe méthyle des 3-NT, 2-NT et 4-NT à partir des hauteurs de barrière $V_3$ et $V_6$ calculées *ab initio*. . 147

4.11 Le spectre expérimental millimétrique du 3-NT est comparé au spectre calculé après ajustement des données micro-ondes et millimétriques. (a) est le spectre expérimental 70 – 110 GHz (noir) et (b) est le spectre global simulé pour les états $v_t = 0$ et $v_t = 1$ (orange). Quelques motifs de raies caractéristiques du 3-NT sont présentés dans (c), (d) et (e) : les contributions individuelles des espèces A et E de $v_t = 0$ (rouge et bleu, respectivement) et $v_t = 1$ (rose et vert, respectivement). Toutes les artefacts intenses saturés de (a) sont dues aux effets décrits dans la section 4.2.2 (voir section 4.2.2). . . . . 153

4.12 Potentiel de rotation interne triplement dégénéré du groupe méthyle calculé à partir des valeurs expérimentales de $V_3$ et $V_6$ selon l'angle de torsion (axe des abscisses inférieur). Les niveaux d'énergie des espèces A et E dans l'état fondamental sont présentés en noir et en rouge, respectivement, jusqu'à J=10 (axe des abscisses supérieur). . . . . 160

4.13 Variation des écarts entre les transitions d'espèces A et E rotationnelles dans l'état fondamental jusqu'à $J = 60$ et $K_a = 13$. Différentes séries sont présentées pour les branches $R$ : (a) transitions de type a pour $K'_c = J' - K'_a + 1$ et $K''_c = J'' - K''_a + 1$, (b) transitions de type a pour $K'_c = J' - K'_a$ et $K''_c = J''e - K''_a$, (c) transitions de type b pour $K'_c = J' - K'_a + 1$ et $K''_c = J'' - K''_a$, et (d) transitions de type b pour $K'_c = J' - K'_a$ et $K''_c = J'' - K''_a + 1$. Les écarts entre espèces A et E minimaux et maximaux montrent une certaine linéarité indiquée par les droites rouges et noires, respectivement. . . . . 161

4.14 Variation des écarts A-E pour les transitions de type a pour $K'_c = J' - K'_a + 1$ et $K''_c = J'' - K''_a + 1$ dans l'état fondamental jusqu'à $K_a = 11$ en fonction de $K_a/J$. . . . . 162

4.15 Variation des écarts entre les transitions d'espèces A et E rotationnelles dans l'état fondamental jusqu'à $J = 79$ et $K_a = 21$. Les séries sont présentées pour les branches $R$ de transitions de type a pour $K'_c = J' - K'_a + 1$ et $K''_c = J'' - K''_a + 1$. 164

4.16 Niveaux d'énergie réduite $E - B^{(v)}J(J+1)$ en fonction de $J(J+1)$ calculés à partir de l'ajustement global des données avec BELGI-$C_s$-hyperfine. Les niveaux d'énergie en noir appartiennent sont impliqués dans les transitions expérimentales attribuées . . . . . 165

4.17 Énergies de rotation calculées dans l'état $v_t = 0$ (points liés en rouge) et l'état $v_t = 1$ (points liés en bleu) jusqu'à $J = 63$. Les énergies réduites $E - B^{(v)}J(J+1)$ ont été utilisées à la place de $E$ pour plus de visibilité. Les points noirs appartiennent aux niveaux d'énergie réduits impliqués dans les transitions expérimentales attribuées et les labels correspondent aux valeurs de $K_a$. Trois parties sont présentées : (a) analyse micro-onde de $v_t = 0$, (b) analyse millimétrique de $v_t = 0$ et (c) analyse millimétrique de $v_t = 0$ et $v_t = 1$. Les espèces A (graphiques du bas) et E (graphiques du haut) sont présentées séparément. . . . . 166

4.18 Portions du spectre expérimental millimétrique du 2-NT et du 4-NT comparées au spectre calculé après ajustement préliminaire des espèces A de l'état fondamental. (a) est le spectre expérimental 165 – 215 GHz (noir) et (b) est le spectre global simulé pour les espèces A de l'état fondamental ($v_t = 0$) (orange). Quelques motifs de raies caractéristiques sont présentés dans (c), (d) et (e) avec le même code couleur que (a) et (b). Les spectres bâtons utilisés pour simuler le spectre calculé à partir de l'ajustement des espèces A dans l'état fondamental est également représenté (en noir). . . . . 170

4.19 Comparaison des spectres du 2-NT, 3-NT et 4-NT dans la gamme 175.5-176 GHz. . . . . 174

5.1 Profils de concentration du 2-méthoxyphénol en présence du radical OH (conditions initiales : 4715$\mu$g.m$^{-3}$ guaiacol et $2.4 \times 10^6$ OH.cm$^{-3}$) et distribution en nombre (a) et en volume (b) des AOS produits au cours du temps (mesures SMPS). Les points gris représentent les concentrations de 2-MP mesurées par GC-FID et les courbes grises correspondent à l'ajustement exponentiel sur les concentrations expérimentales de 2-MP. (source : Lauraguais *et al.* [19]). . . 178

5.2 (a) le spectre d'absorption du 3-MP mesuré en modulation de fréquence 2F à l'aide du spectromètre à chaine de multiplication de fréquence du LPCA et (b) le spectre d'émission stimulée du 3-MP mesuré avec le spectromètre à dérive de fréquence du LPCA. . . . . 181

5.3 (a) Surface d'énergie potentielle décrivant le paysage conformationel du 3-MP calculée avec un pas de 5° au niveau B3LYP/6-311++G(d,p). Les minima locaux et points selles sont marqués par des points rouges et des croix vertes, respectivement. (b) géométries des quatre conformères stables de 3-MP optimisés au niveau MP2/cc-pVQZ représentées dans le plan d'inertie ab avec le vecteur de moment dipolaire permanent (flèche bleue). . . . . 183

5.4 Le spectre expérimental millimétrique du 3-MP (en noir) est comparé à deux simulations de spectres : le premier (en bleu) inclut l'état fondamental de $C1(180;180)$, $C2(0;0)$ et $C3(180;0)$ observés dans d'autres gammes de fréquences dans des études précédentes ; le second (en rouge) inclut les contributions précédentes et l'état fondamental de $C4(0;180)$ et les états excités de pliage de $C2(0;0)$ et $C3(180;0)$. Une section de 15 GHz (a) est agrandie dans une fenêtre de 1.5 GHz (b), elle-même agrandie dans une section de 0.3 GHz (c), montrant ainsi la densité de raies d'absorption observées. . . . . 185

5.5 (a) Le spectre millimétrique (70 - 110 GHz) en noir est comparé avec les spectres ajustés de chaque conformère dans l'état fondamental et dans les états excités de vibration ($v_b = 1, 2$). (b) et (c) sont des agrandissements de 300 MHz dans les régions 94350 et 103150 MHz, respectivement, chaque contribution est identifié avec le même code couleur que (a). . . . . 189

5.6 Évolution de la précision relative $\delta = |\text{expérience} - \text{calcul}|/\text{expérience}$ des constantes rotationnelles pour l'état fondamental des quatre conformères en (a) et pour les états excités de $C2(0;0)$ et $C3(180;0)$ en (b). Les constantes de rotation A, B et C correspondent respectivement aux triangles, aux carrés et aux cercles. Dans la figure (a), les calculs de niveau théorique CC2/cc-PVTZ se réfèrent aux travaux de [217], les calculs B3LYP/CBS ont été effectués dans cette étude, M. Wilke *et al.* sont des valeurs expérimentales de de la référence [217], et Caminati *et al.* sont les valeurs expérimentales de la référence [219]. Dans la figure (b) les calculs anharmoniques B3LYP/cc-PVTZ ont été effectués dans cette étude, et les valeurs corrigées sont déterminées en appliquant aux constantes expérimentales de l'état fondamental le rapport $\frac{[A,B,C]^{v_b}_{ab\ initio}(Ci)}{[A,B,C]^{0}_{ab\ initio}(Ci)}$ obtenu par les calculs anharmoniques B3LYP/cc-PVTZ. . . . . 190

A.1 Vue schématique du montage jet-AILES (crédit : P. Asselin *et al.* [226]) . . . 228

A.2 (a) fente du jet moléculaire et (b) montage jet-AILES. . . . . 228

A.3 Mesures du spectre IRM du 3-MP en variant le débit du gaz porteur (Argon) en slm (litre standard par minute). . . . . 229

A.4 Comparaison du spectre mesuré à température ambiante dans l'étude IRL/IRM [215] (en noir) avec les spectres mesurés en jet-moléculaire avec l'Hélium (en rouge) ou l'Argon (en bleu) comme gaz porteur. Les figures (a), (b) et (c) sont les spectres mesurés dans l'IRL (200-600 cm$^{-1}$) pour les 2-MP, 3-MP et 4-MP, respectivement. Les figures (e), (f) et (g) sont les spectres mesurés dans l'IRM (900-1700 cm$^{-1}$) pour les 2-MP, 3-MP et 4-MP, respectivement. . . . . 230

A.5 Comparaison entre le spectre IRM du 3-MP mesuré en jet moléculaire et les calculs B3LYP/6311++g(3df,2pd) anharmoniques de chaque isomère : (180 ;0) en rouge, (180 ;180) en vert, (0 ;180) en bleu et (0 ;0) en rose. Les fréquences utilisées sont calculées au niveau anharmonique et les intensités au niveau harmonique . . . . . 231

B.1 Spectres millimétriques des méthoxyphénols (3-MP, 2-MP et 4-MP) mesurés dans la gamme 201-202 GHz avec le spectromètre à dérive de fréquence du LPCA. . . . . 234

B.2 (a) géométrie du 2-MP stabilisée par la liaison hydrogène optimisée au niveau B3LYP/cc-pVTZ et représentée dans le plan d'inertie ab avec le vecteur de moment dipolaire permanent (flèche bleue). (b) Surface d'énergie potentielle décrivant le paysage conformationel du 2-MP calculée avec un pas de 5° au niveau B3LYP/6-311++G(d,p). . . . . 235

B.3 (a) géométries des conformères stables (-cis et -trans) du 4-MP optimisées au niveau B3LYP/cc-pVTZ et représentées dans le plan d'inertie ab avec le vecteur de moment dipolaire permanent (flèche bleue). (b) Surface d'énergie potentielle décrivant le paysage conformationel du 4-MP calculée avec un pas de 5° au niveau B3LYP/6-311++G(d,p). . . . . 235

B.4 (a) : Spectre millimétrique mesuré dans la gamme 260–275 GHz avec le spectromètre à multiplication de fréquence (en noir) comparé aux spectres calculés dans l'état fondamental de vibration (en bleu) et les états de vibration excités $v_{45} = 1$ (en rouge), $v_{45} = 2$ (en vert) et $v_{44} = 1$ (en orange). (b) : agrandissement de (a) dans la gamme 271850–272125 MHz avec le même code couleurs, les transitions attribuées sont indiquées par des flèches (crédit : A. Jabri *et al.* prochainement soumis dans *Phys. Chem. Phys. Chem.*). . . . . 236

# Liste des tableaux

1.1 Différentes représentations pour associant les axes a, b et c aux axes x, y et z. Les indices $r$ et $l$ correspondent au trièdre dextrogyre ou lévogyre, respectivement. . . . . 20

1.2 Règles de sélection de la toupie asymétrique . . . . . 24

1.3 Règles de sélection hyperfines et leur dépendance en intensité (référence [20]). 28

1.4 Description des profils de raie naturel, Gaussien, Lorentzien et Voigt[56, 28]. 43

1.5 Caractérisation de certains ensembles de bases standards en termes de nombre et de types de fonctions de bases impliquées pour l'atome d'Hydrogène, la deuxième et la troisième ligne du tableau périodique. . . . . 50

1.6 Ensemble des valeurs de $dK_{c,up}$, $dK_{c,down}$, $\Delta K_a$ et $\Delta J$ possibles et le type de transition a, b ou c associé dans le cas d'une toupie asymétrique proche prolate. $dK_c = 0$ correspond à $K_c = J - K_a$ et $dK_c = 1$ à $K_c = J - K_a + 1$. Chaque association peut-être utilisée pour générer un diagramme de Loomis-Wood pour une valeur de $K_a$ donnée. Certaines associations mènent à la règle de sélection interdite $\Delta K_a$ et $\Delta K_c$ pairs ("interdite"). . . . . 54

1.7 Ensemble des valeurs de $dK_{a,up}$, $dK_{a,down}$, $\Delta K_c$ et $\Delta J$ possibles et le type de transition a, b ou c associé dans le cas d'une toupie asymétrique proche oblate. $dK_a = 0$ correspond à $K_a = J - K_a$ et $dK_a = 1$ à $K_a = J - K_c + 1$. Chaque association peut-être utilisée pour générer un diagramme de Loomis-Wood pour une valeur de $K_c$ donnée. Certaines associations mènent à la règle de sélection interdite $\Delta K_a$ et $\Delta K_c$ pairs ("interdite"). . . . . 55

1.8 Paramètres moléculaires implémentés dans BELGI-$C_s$-hyperfine pour traiter le couplage de torsion-rotation dans le système RAM d'une toupie asymétrique appartenant au groupe de permutation inversion $G_6$ isomophe à $C_{3v}$ [46]. La liste non exhautive des paramètres est donnée jusqu'à l'ordre 4 : les paramètres en noir sont liés à la rotation de la molécule, ceux en rouge sont liés à l'interaction nucléaire quadrupolaire, ceux en bleu à l'étude de la rotation interne dans l'état fondamental et ceux en magenta sont à considérer dans l'étude de la rotation interne dans les états excités de torsion ($v_t \geq 1$). . . . . 60

1.9 Comparaison des programmes traitant de la rotation interne en terme d'applicabilité. . . . . 62

3.1 Abondances naturelles relative et absolues des isotopologues de $[S, O, Cl, Cl]$. 100

3.2 Fréquences et intensités des modes fondamentaux de vibration de l'isotopologue principal $[32, 16, 35, 35]$ calculés avec Gaussian 09 [89] au niveau harmonique et anharmonique MP2/6-311++G(3df,3pd) [152] et fréquences expérimentales issue de l'analyse des spectres. La distribution de Boltzmann $(N_i/N)_{anharm}$ est calculée à 293K à partir des énergies anharmoniques $E_{anharm}$. L'incertitude entre parenthèses correspond aux dernières décimales. . . . . 101

3.3 Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'étude du spectre synthétique. 104

3.4 Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 35]$ de la bande $\nu_5$. . . . . 109

3.5 Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 35]$ de la bande $\nu_2$. . . . . 110

3.6 Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 37]$ de la bande $\nu_5$. . . . . 113

3.7 Paramètres libérés et leur intervalle de liberté pour l'isotopologue $[32, 16, 35, 37]$ de la bande $\nu_2$. . . . . 114

3.8 Paramètres ajustés dans l'analyse IRL de la bande $\nu_5$ pour les deux isotopologues $[32, 16, 35, 35]$ et $[32, 16, 35, 37]$. Les incertitudes $1\sigma$ [163] sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le nombre $N$ d'attributions expérimentales, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$ et les déviations standard IR sont indiquées. Tous les paramètres sont donnés en MHz à l'exception des centres de bande et des déviations standards. . . . . 115

3.9 Paramètres ajustés dans l'analyse IRL de la bande $\nu_2$ pour les deux isotopologues [32, 16, 35, 35] et [32, 16, 35, 37]. Les incertitudes $1\sigma$ [163] sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le nombre $N$ d'attributions expérimentales, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$ et les déviations standard IR sont indiquées. Tous les paramètres sont donnés en MHz à l'exception des centres de bande et des déviations standards. . . . . 116

3.10 Constantes d'interaction rotation-vibration *ab initio* $\alpha_i$ calculées au niveau CCSD(T)/cc-pV(Q+$d$)Z à l'aide du programme $\mathrm{C_{FOUR}}$. Les constantes de rotation associées à chaque état $v_i = 1$ excité des isotopologues [32, 16, 35, 35] et [32, 16, 35, 37] ont été calculées en MHz en soustrayant les valeurs $\alpha$ des valeurs GS expérimentales :$A_i = A_0^{exp.} - \alpha_i$. . . . . 121

3.11 Modes de vibration harmonique et anharmonique des isotopologues [32, 16, 35, 35] et [32, 16, 35, 37] calculés avec le programme $\mathrm{C_{FOUR}}$ au niveau CCSD(T)/cc-pV(T+$d$)Z. . . . . 122

3.12 Résumé des paramètres ajustés à partir des données rotationnelles et rovibrationnelles de [32, 16, 35, 35]. Les incertitudes $1\sigma$ [163] sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le nombre $N$ d'attributions expérimentales, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$ et les déviations standard IR sont indiquées. Tous les paramètres sont donnés en MHz à l'exception des centres de bande et des déviations standards. . . . . 123

3.13 Origine des données utilisées dans l'ajustement global. . . . . 125

3.14 Résumé des paramètres de l'ajustement global à partir de l'ensemble des données rotationnelles et rovibrationnelles de la table 3.13, les valeurs entre crochets ont été reliées aux valeurs de l'état fondamental dans l'ajustement. Les incertitudes $1\sigma$ [163] sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le nombre $N$ d'attributions expérimentales, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$ et les différentes déviations standard sont indiquées. Tous les paramètres (sauf indication contraire) sont donnés en MHz. Pour $\nu_4$, le centre de bande de l'isotopologue [32, 16, 35, 35] a été fixé sur la valeur anharmonique MP2/6-311++G(3df,3pd). Enfin, il n'a pas été possible d'identifier l'isotopologue [32, 16, 35, 37] dans le spectre submillimétrique, c'est pourquoi aucun paramètre n'est indiqué. . . . . 126

4.1 Pression de vapeur en Pa des nitrotoluènes (NT) [178], dinitrotoluènes (DNT) [168] et trinitrotoluène (TNT) [168] à différentes températures (de 10 à 30 °C). 133

4.2 Calculs de chimie quantique du 3-NT au niveau de théorie MP2 et B98 dans l'ensemble de bases cc-pVXZ (X=D,T,Q) pour les constantes rotationnelles, les constantes de distorsion centrifuge, les constantes de couplage nucléaire quadrupolaire, les composantes de moment dipolaire électrique et les constantes de couplage avec la rotation interne. Les constantes rotationnelles et la hauteur de barrière de potentiel $V_3$ ont été calculées à la limite CBS, les constantes rotationnelles hybrides corrigées par les équations de Herschbach sont également indiquées. . . . . 148

4.3 Calculs de chimie quantique pour le 2-NT au niveau de théorie MP2 et B98 dans l'ensemble de bases cc-pVXZ (X=D,T,Q) pour les constantes rotationnelles, les constantes de distorsion centrifuge, les constantes de couplage nucléaire quadrupolaire, les composantes de moment dipolaire électrique et les constantes de couplage avec la rotation interne. Les constantes rotationnelles et la hauteur de barrière de potentiel $V_3$ ont été calculées à la limite CBS, les constantes rotationnelles hybrides corrigées par les équations de Herschbach sont également indiquées. . . . . 149

4.4 Calculs de chimie quantique pour le 4-NT au niveau de théorie MP2 et B98 dans l'ensemble de bases cc-pVXZ (X=D,T,Q) pour les constantes rotationnelles, les constantes de distorsion centrifuge, les constantes de couplage nucléaire quadrupolaire, les composantes de moment dipolaire électrique et les constantes de couplage avec la rotation interne. Les constantes rotationnelles et la hauteur de barrière de potentiel $V_3$ ont été calculées à la limite CBS, les constantes rotationnelles hybrides corrigées par les équations de Herschbach sont également indiquées. . . . . 150

4.5 Paramètres de rotation-torsion du 3-nitrotoluène ajustés le système d'axes RAM pour les espèces A et E avec le code BELGI-$C_s$-hyperfine avec les données micro-onde de $v_t = 0$, avec les données micro-onde et millimétriques de $v_t = 0$ et pour l'ajustement global des données micro-onde et millimétriques des états $v_t = 0,\ 1$. La déviation standard adimentionnée ($\sigma_W$) et le nombre de transitions ajustées $N$ sotn également indiqués. . . . . 154

4.6 Paramètres de rotation et de torsion-rotation du 3-NT ajustés avec le code BELGI-$C_s$-hyperfine, convertis dans le système PAM et comparés aux valeurs calculées (voir section 4.2.3). Toutes les constantes se réfèrent au système PAM et la précision sur les paramètres moléculaires est donnée entre parenthèses sur les dernières décimales, la déviation standard adimensionnée est également indiquée. . . . . 156

4.7 Nombre $N$ de transitions différentes ajustées, valeurs maximales du nombre quantique $J''max$, de $K''_{a,\ max}$ et déviation standard ($\sigma$) de chaque état ($v_t = 0, 1$) et chaque symétrie (espèces A et E). . . . . 156

4.8 Nombre d'ondes des états de torsion excités inférieurs à 100 $cm^{-1}$ prédits par BELGI-$C_s$-hyperfines ($J = K = 0$) et calculs harmonique au niveau MP2/cc-pVQZ et B98/cc-pVQZ. Partie supérieure : positions des états de torsion excités par le méthyle $v_t = 1$ et $v_t = 2$. Partie inférieure : positions des états de torsion excités de torsion du groupe nitro $v_{t_{NO_2}} = 1$ et $v_{t_{NO_2}} = 2$. . . . . 157

4.9 Constantes de couplage nucléaire quadrupolaire ajustées et calculées $\chi_{i,j}$ dans le système d'axes principaux ($i, j = a, b, c$), leur déviation standard sur les dernières décimales, constantes $\chi_{i,j}$ diagonalisées dans le système d'axes principaux du noyau $^{14}N$ ($i, j = x, y, z$), paramètre d'asymétrie $\eta$ et angle $\alpha$ entre les axes $a$ et $z$ calculés pour chaque ensemble de paramètres avec leur incertitude sur les dernières décimales calculée par la méthode de propagation des erreurs. . . . . 159

4.10 Paramètres de rotation pure de l'analyse préliminaire du spectre millimétrique du 2-NT ajustés avec SPFIT et comparés aux valeurs calculées avec les méthodes de chimie quantique (voir section 4.2.3). Toutes les constantes se réfèrent au système PAM et la déviation standard sur les paramètres moléculaires est donnée entre parenthèses sur les dernières décimales. . . . . 168

4.11 Paramètres de rotation pure de l'analyse préliminaire du spectre millimétrique du 4-NT ajustés avec SPFIT et comparés aux valeurs calculées avec les méthodes de chimie quantique (voir section 4.2.3). Toutes les constantes se réfèrent au système PAM et la déviation standard sur les paramètres moléculaires est donnée entre parenthèses sur les dernières décimales. . . . . 169

4.12 Constantes de barrière de rotation interne de dérivés du toluène monosubstitués dans leur forme ortho, méta et para. Le défaut d'inertie est obtenu par $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$. . . . . 172

5.1 Paramètres calculés et expérimentaux de l'état fondamental pour les quatre conformères du 3-MP : énergies relatives $\Delta E$, populations calculées et semi-expérimentales à T=298.15K, défauts d'inertie $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$ et coordonées polaires ($\mu; \theta$) du vecteur moment dipolaire permanent. . . . . 184

5.2 Résumé des paramètres ajustés de l'état fondamental, les incertitudes $1\sigma$ sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Dans la deuxième partie de la table sont indiqués : le nombre d'attributions $N$ de l'ajustement, les valeurs maximales de $J''_{\max}$ et $K''_{a\ \max}$, les déviations standards et les déviations standard adimensionnées. . . . . 186

5.3 Première partie : résumé des paramètres ajustés dans les états excités de pliage $v_b = 1$ et $v_b = 2$ comparés aux calculs B3LYP/cc-pVTZ anharmoniques. Les incertitudes $1\sigma$ sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le défaut d'inertie est obtenu par $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$. Deuxième partie : le nombre $N$ d'attributions dans l'ajustement, les valeurs maximales du nombre quantique $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$, et les déviations standard avec et sans unité. . 187

B.1 Résumé des paramètres ajustés dans l'état fondamental des 2-MP et 4-MP comparés aux résultats de Ruiz-Santoyo *et al.* [227]. Les incertitudes $1\sigma$ sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le défaut d'inertie $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$, le nombre $N$ d'attributions de type a et de type b dans l'ajustement, les valeurs de $J''_{\max}$ et $K''_{\max}$, et les déviations standard avec et sans unité (voir équations 1.84 et 1.85) sont indiqués. . . . . 237

B.2 Première partie : résumé des paramètres issus de l'analyse des états de vibration excités du 2-MP de torsion du $CH_3$ ($v_{44} = 1$) et de pliage hors plan du $OCH_3$ ($v_{45} = 1$ et $v_{45} = 2$) comparés aux valeurs calculées au niveau de théorie B3LYP/cc-pVTZ. Les incertitudes $1\sigma$ sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Deuxième partie : le défaut d'inertie $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$, le nombre $N$ d'attributions de type a et de type b dans l'ajustement, les valeurs maximales du nombre quantique $J''_{\max}$ et de $K''_{a\ \max}$, et les déviations standard avec et sans unité (voir équations 1.84 et 1.85) sont indiqués. . . . . 237

# Annexes

# Annexe A

# Spectroscopie rovibrationelle des méthoxyphénols à basse température avec le dispositif Jet-AILES : résultats préliminaires

## Montage Jet-AILES

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'opportunité de participer pendant deux semaines à un projet jet-AILES au synchrotron SOLEIL où il s'agissait d'étudier la possibilité de résoude la structure rovibrationnelle des MP à basse température. Le montage jet-AILES a été développé en collaboration entre l'institut de Physique de Rennes, les laboratoires PhLAM, MONARIS et la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Le dispositif s'adapte au spectromètre de la ligne AILES (voir figure A.1) et s'utilise à la place de la cellule multipassage [226]. L'ensemble est composé d'un système de pompage permettant un grand débit connecté à une chambre d'expansion (figure A.2 (b)), d'une fente de 6 cm chauffée par laquelle le jet moléculaire s'écoule (figure A.2 (a)) et de plusieurs débitmètres qui permettent le contrôle du flux de gaz porteur et de produit. On note qu'à la différence des autres spectromètres utilisés, cette méthode entraîne une grande consommation de produit (plusieurs litres par jour).

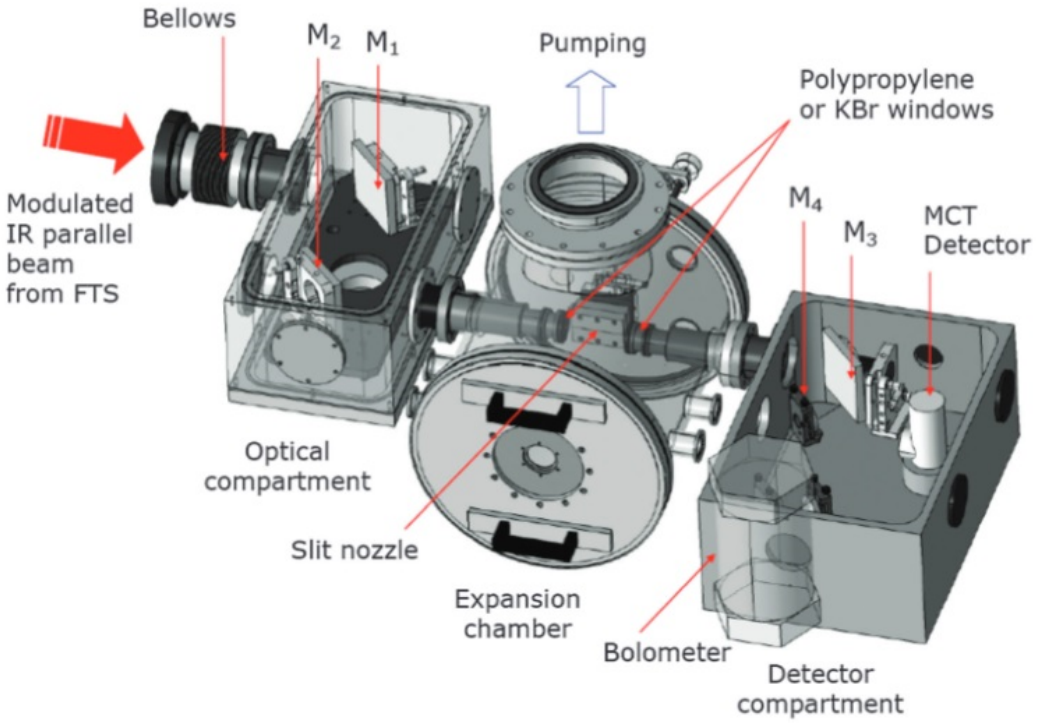



FIGURE A.1 – Vue schématique du montage jet-AILES (crédit : P. Asselin *et al.* [226])

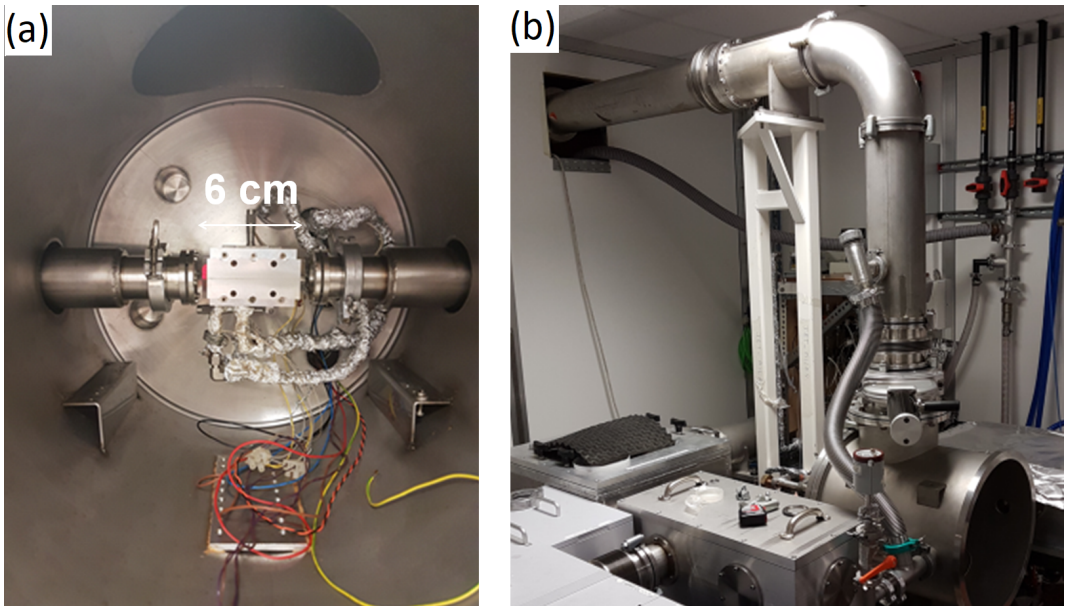



FIGURE A.2 – (a) fente du jet moléculaire et (b) montage jet-AILES.

# Spectres IRL et IRM

Les spectres IRL et IRM des 2-MP, 3-MP et 4-MP ont été enregistrés en utilisant l'Argon et l'Hélium comme gaz porteur. Comme le montre la figure A.4, le refroidissement est sensiblement équivalent avec l'Hélium et l'Argon. La pression du gaz porteur a également été ajustée sur le 3-MP en variant la pression de 5 à 30 slm (litre standard par minute, unité de débit volumétrique d'un gaz corrigée dans les conditions standard de température et de pression). L'augmentation de la pression en Argon réduit la résolution des branches Q en raison de la formation de complexes d'Argon (voir figure A.3). Bien qu'il n'ait pas été possible de résoudre les structures rovibrationnelles, les branches Q des trois isomères ont pu être résolues (voir figure A.4). Néanmoins, les modes de vibrations de chaque isomère du méthoxyphénol pourront être attribués afin de compléter l'étude IRL/IRM à température ambiante moins résolue [215] et distinguer les conformères.

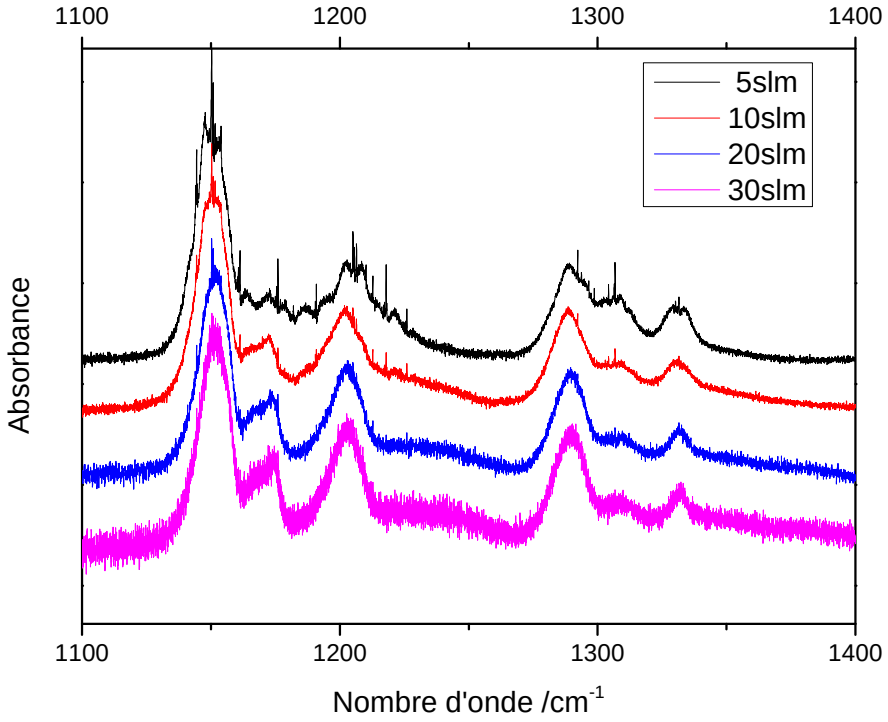



FIGURE A.3 – Mesures du spectre IRM du 3-MP en variant le débit du gaz porteur (Argon) en slm (litre standard par minute).

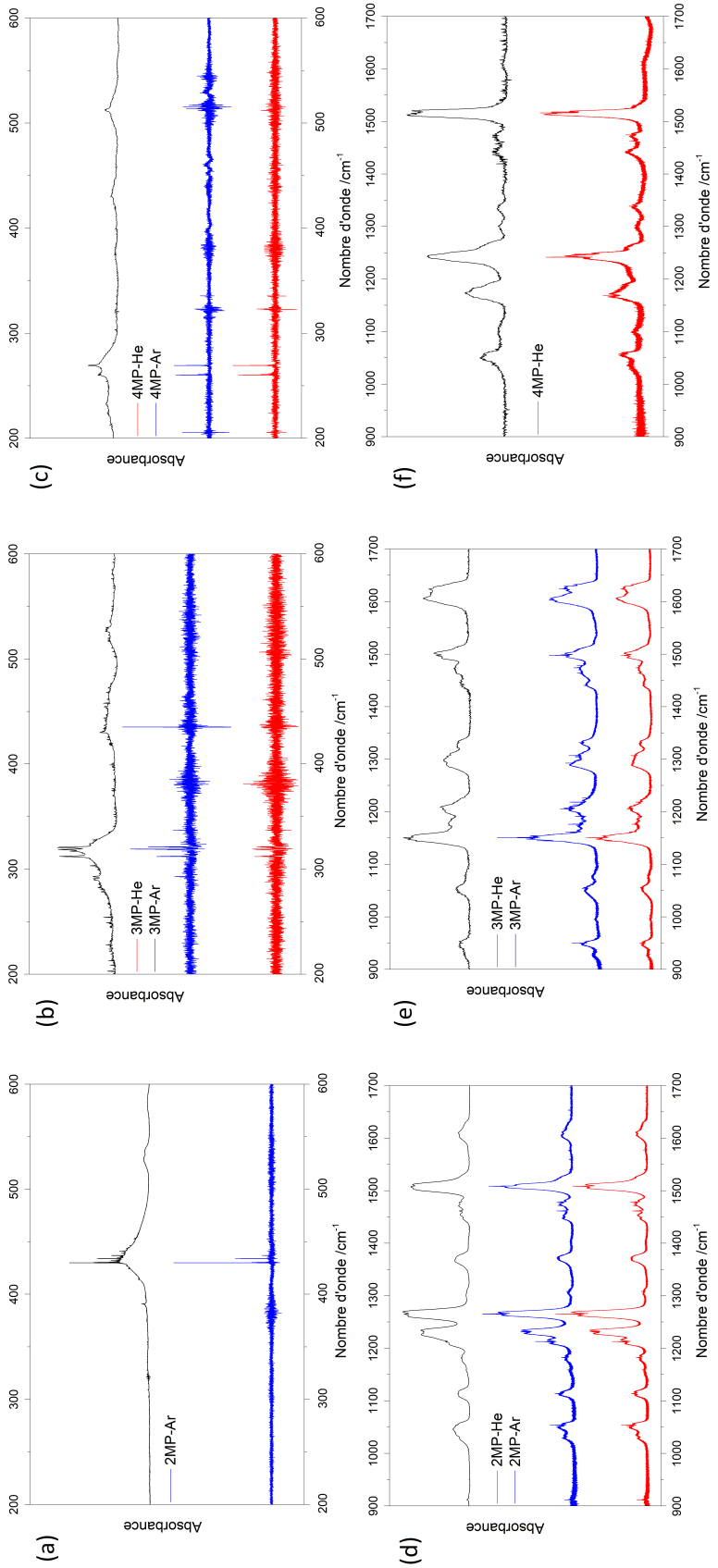



FIGURE A.4 – Comparaison du spectre mesuré à température ambiante dans l'étude IRL/IRM [215] (en noir) avec les spectres mesurés en jet-moléculaire avec l'Hélium (en rouge) ou l'Argon (en bleu) comme gaz porteur. Les figures (a), (b) et (c) sont les spectres mesurés dans l'IRL (200-600 $cm^{-1}$) pour les 2-MP, 3-MP et 4-MP, respectivement. Les figures (e), (f) et (g) sont les spectres mesurés dans l'IRM (900-1700 $cm^{-1}$) pour les 2-MP, 3-MP et 4-MP, respectivement.

Les calculs de chimie quantique ont été menés au niveau anharmoniques B3LYP/6311++g(3df,2pd) et le travail d'analyse est en cours. Une comparaison entre le spectre expérimental et les modes de vibrations calculées des conformères du 3-MP est donné en figure A.5.

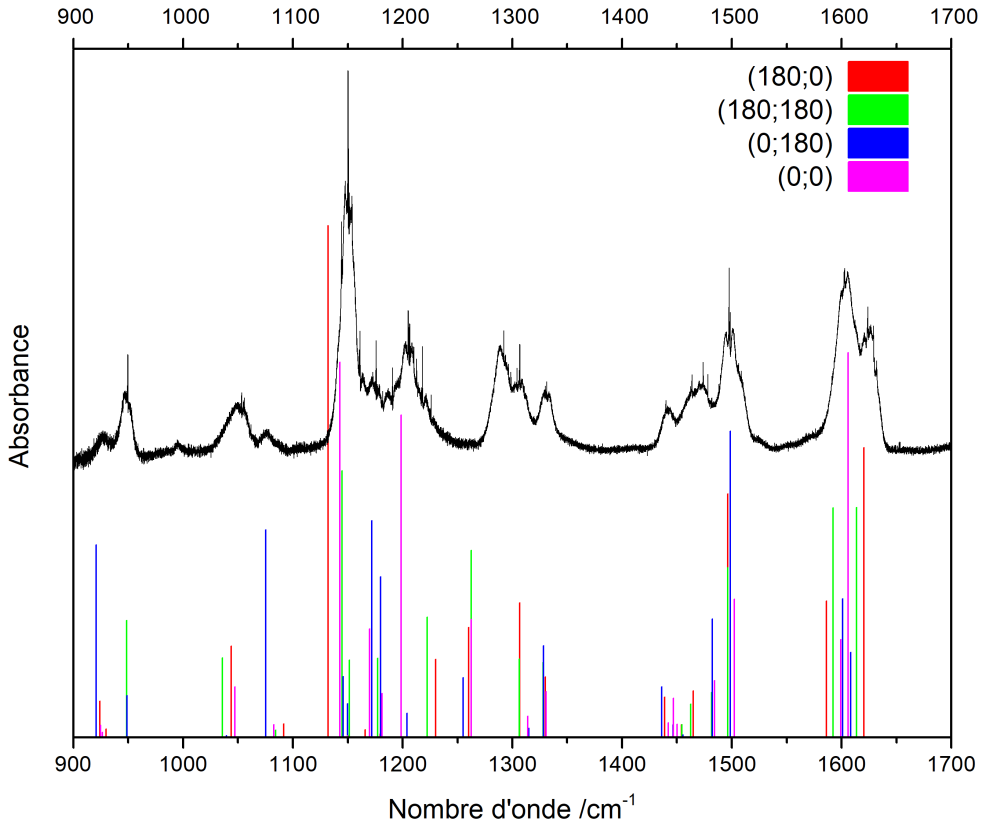



FIGURE A.5 – Comparaison entre le spectre IRM du 3-MP mesuré en jet moléculaire et les calculs B3LYP/6311++g(3df,2pd) anharmoniques de chaque isomère : (180 ;0) en rouge, (180 ;180) en vert, (0 ;180) en bleu et (0 ;0) en rose. Les fréquences utilisées sont calculées au niveau anharmonique et les intensités au niveau harmonique

# Annexe B

# Spectroscopie rotationnelle du guaiacol (2-MP) et du méquinol (4-MP) : résultats préliminaires

## Mesures expérimentales dans la région millimétrique

Tout comme pour le 3-MP, les isomères 2-MP et 4-MP conditionnés par AlphaAesar (Thermo Fischer Scientific) avec une pureté supérieure à 98% ont été purifiés de traces identifiées de méthanol par un pompage continu sur l'échantillon. Les spectres de rotation pure ont été mesurés à température ambiante au LPCA en utilisant le spectromètre d'absorption à chaîne de multiplication de fréquence en modulation de fréquence (70-330 GHz) et le spectromètre d'émission millimétrique à dérive de fréquence CP-FTmm (190-210 GHz).
Pour les mesures avec le spectromètre à chaine de mutliplication, la détection bolomètrique (InSB) a été utilisée et un flux de 9$\mu$bar a été maintenu à travers la cellule en double passage. Des constantes de temps de 50 ms à 200 ms ont été utilisées avec un pas en fréquence de 100 kHz et une fréquence de modulation de 13 kHz. Comme pour les autres espèces étudiées dans cette thèse, de fortes variations de la ligne de base ont pu être éliminées à l'aide d'un filtre FFT passe bas. La précision expérimentale a été estimée à 70 kHz à partir de l'équation 2.37. Pour les mesures avec le spectromètre à dérive de fréquence, les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites pour le 3-MP dans la section 5.2. Une comparaison des spectres obtenus pour les trois isomères avec le spectromètre à dérive de fréquence millimétrique est présentée en figure B.1.

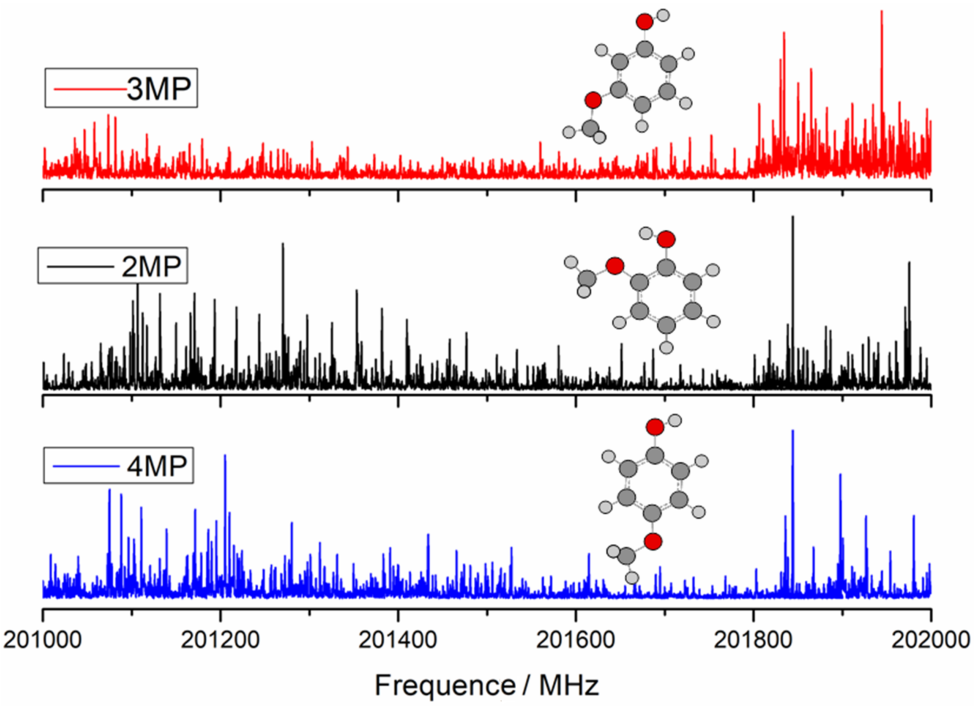



FIGURE B.1 – Spectres millimétriques des méthoxyphénols (3-MP, 2-MP et 4-MP) mesurés dans la gamme 201-202 GHz avec le spectromètre à dérive de fréquence du LPCA.

## Calculs de chimie quantique

Les structures à l'équilibre des conformères stables des 2-MP et 4-MP calculées au niveau de théorie B3LYP/cc-pVTZ sont présentées dans les figures B.2 et B.3. Les surfaces d'énergie potentielle (PES) sont également représentées dans l'état fondamental en fonction des angles diédraux des groupes –OH et –$OCH_3$ par rapport au groupe benzène. Celles-ci ont été construites de la même façon que pour le 3-MP, avec un pas de 5° au niveau de théorie B3LYP/6-311++G(d,p).

Deux conformères stables ont été identifiés (-cis et -trans) pour le 4-MP (figure B.3). Néanmoins le moment dipolaire permanent très faible du conformère -trans ($\mu \simeq 0.5$D) est défavorable à son observation. Ce qui n'est pas le cas du conformère -cis ($\mu_b \simeq 2.4$D). Pour le 2-MP, un seul conformère a été identifié en raison de la stabilisation par la liaison hydrogène intramoléculaire entre les groupes –OH et –$OCH_3$, les projections du moment dipolaire permanent selon $a$ et $b$ ont été calculées à $\mu_a \simeq -2.05$D et $\mu_b \simeq -1.82$D, respectivement.

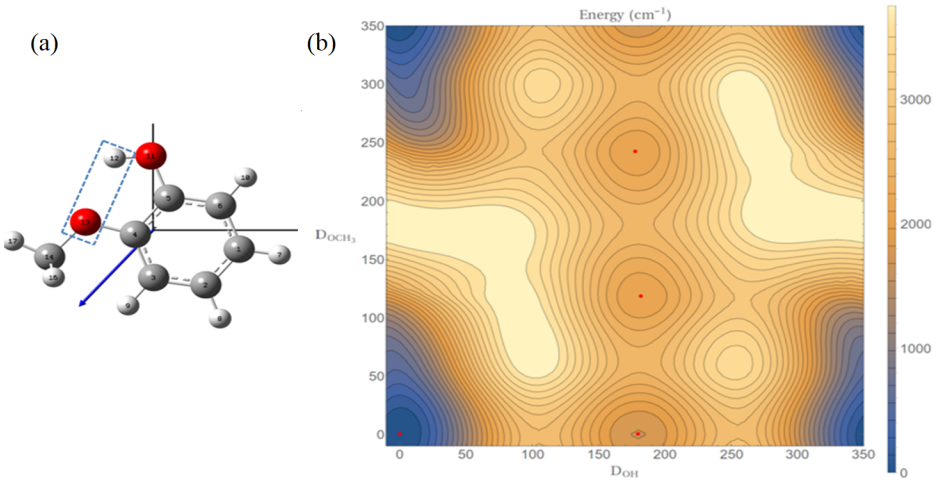



FIGURE B.2 – (a) géométrie du 2-MP stabilisée par la liaison hydrogène optimisée au niveau B3LYP/cc-pVTZ et représentée dans le plan d'inertie ab avec le vecteur de moment dipolaire permanent (flèche bleue). (b) Surface d'énergie potentielle décrivant le paysage conformationel du 2-MP calculée avec un pas de 5° au niveau B3LYP/6-311++G(d,p).

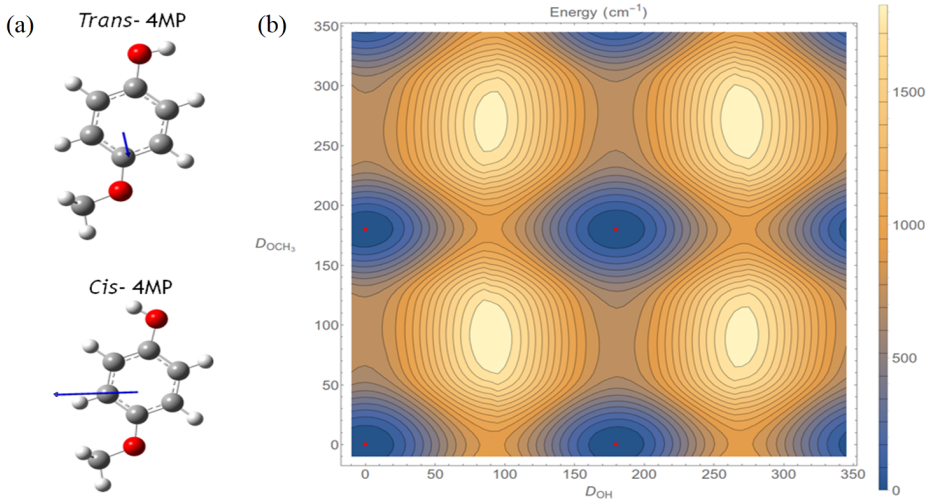



FIGURE B.3 – (a) géométries des conformères stables (-cis et -trans) du 4-MP optimisées au niveau B3LYP/cc-pVTZ et représentées dans le plan d'inertie ab avec le vecteur de moment dipolaire permanent (flèche bleue). (b) Surface d'énergie potentielle décrivant le paysage conformationel du 4-MP calculée avec un pas de 5° au niveau B3LYP/6-311++G(d,p).

## Analyse préliminaire des spectres

Les spectres millimétriques des 2-MP et 4-MP ont été analysés dans leur état fondamental de vibration à partir des constantes rotationnelles obtenues en spectroscopie rovibronique par Ruiz-Santoyo *et al.* dans l'UV [227] (voir figure B.4). Notre étude a permis une amélioration de la précision sur les constantes rotationnelles ainsi que la détermination des constantes de distorsion centrifuge à l'ordre quartique (voir table B.1). Pour le 4-MP, seul le conformère -cis a été identifié dans l'état fondamental, le conformère -trans n'a pas été identifié à ce jour. Concernant le seul conformère stable du 2-MP, plusieurs structures rotationnelles dans les modes de vibration basse fréquence ont également été identifiées dans le spectre millimétrique mesuré à température ambiante, en particulier dans les états excités $v_{44}$ de torsion –$CH_3$ et $v_{45}$ de pliage hors plan du groupe –$OCH_3$. Bien que les valeurs des constantes rotationnelles dans les différents états vibrationnels soient très proches, le calcul des défauts d'inertie $\Delta I''$ a permis de discerner sans ambiguïté l'état fondamental, les états vibrationnels simplement excités et l'état vibrationnel doublement excité (voir table B.2).

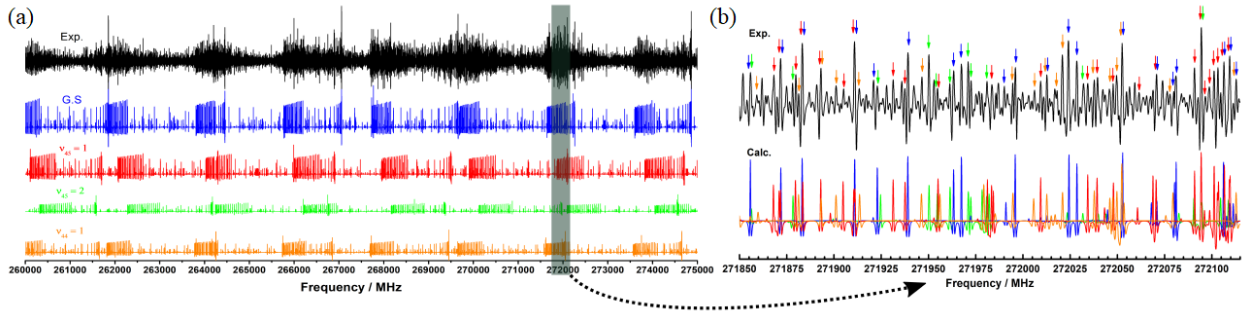



FIGURE B.4 – (a) : Spectre millimétrique mesuré dans la gamme 260–275 GHz avec le spectromètre à multiplication de fréquence (en noir) comparé aux spectres calculés dans l'état fondamental de vibration (en bleu) et les états de vibration excités $v_{45} = 1$ (en rouge), $v_{45} = 2$ (en vert) et $v_{44} = 1$ (en orange). (b) : agrandissement de (a) dans la gamme 271850–272125 MHz avec le même code couleurs, les transitions attribuées sont indiquées par des flèches (crédit : A. Jabri *et al.* prochainement soumis dans *Phys. Chem. Phys. Chem.*).

Table B.1 – Résumé des paramètres ajustés dans l'état fondamental des 2-MP et 4-MP comparés aux résultats de Ruiz-Santoyo *et al.* [227]. Les incertitudes $1\sigma$ sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Le défaut d'inertie $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$, le nombre $N$ d'attributions de type a et de type b dans l'ajustement, les valeurs de $J''_{\text{max}}$ et $K''_{\text{max}}$, et les déviations standard avec et sans unité (voir équations 1.84 et 1.85) sont indiqués.

| 2-MP | | | | cis 4-MP | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Paramètre | Unité | Ce travail | Réf. [227] | Paramètre | Unité | Ce travail | Réf. [227] |
| | | spectre millimétrique | UV | | | spectre millimétrique | UV |
| $A$ | MHz | 2607.06232(161) | 2607.1(1) | $A$ | MHz | 4879.847978( 92) | 4880.2(1) |
| $B$ | MHz | 1560.79647( 55) | 1560.8(1) | $B$ | MHz | 990.884976( 42) | 990.7(1) |
| $C$ | MHz | 982.871809(230) | 982.9(1) | $C$ | MHz | 828.4395937(234) | 828.5(1) |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.0547107(255) | | $D_J$ | kHz | 0.02006192(137) | |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.19273( 42) | | $D_K$ | kHz | 0.987505(41) | |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | 0.063686(269) | | $D_{JK}$ | kHz | -0.0374674(79) | |
| $\delta_J$ | kHz | 0.0198118(125) | | $d_J$ | kHz | -0.00419469(84) | |
| $\delta_K$ | kHz | 0.111559(117) | | $d_K$ | kHz | -0.000341234(294) | |
| $N_{typea}$ | | 6732 | | $N_{typea}$ | | 0 | |
| $N_{typeb}$ | | 5249 | | $N_{typea}$ | | 5976 | |
| $J''_{\text{max}}$ | | 167 | | $J''_{\text{max}}$ | | 196 | |
| $K''_{\text{max}}$ | | 63 | | $K''_{\text{max}}$ | | 42 | |
| Dév. stand. | MHz | 0.0898 | | Dév. stand. | MHz | 0.0842 | |
| Dév. stand. adim. | sans unité | 0.72 | | Dév. stand. adim. | sans unité | 0.84 | |

Table B.2 – Première partie : résumé des paramètres issus de l'analyse des états de vibration excités du 2-MP de torsion du $CH_3$ ($v_{44} = 1$) et de pliage hors plan du $OCH_3$ ($v_{45} = 1$ et $v_{45} = 2$) comparés aux valeurs calculées au niveau de théorie B3LYP/cc-pVTZ. Les incertitudes $1\sigma$ sont données entre parenthèses sur les dernières décimales. Deuxième partie : le défaut d'inertie $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$, le nombre $N$ d'attributions de type a et de type b dans l'ajustement, les valeurs maximales du nombre quantique $J''_{\text{max}}$ et de $K''_{a\ \text{max}}$, et les déviations standard avec et sans unité (voir équations 1.84 et 1.85) sont indiqués.

| Paramètre | Unité | $v_{45} = 1$ Exp. | Calc. B3LYP/cc-pVTZ | $v_{45} = 2$ Exp. | Calc. B3LYP/cc-pVTZ | $v_{44} = 1$ Exp. | Calc. B3LYP/cc-pVTZ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_{harm}$ | $cm^{-1}$ | | 77.0 | | 154.0 | | 178.6 |
| $\nu_{anharm}$ | $cm^{-1}$ | 63.5 | 76.2 | | 152.0 | | 105.8 |
| $A$ | MHz | 2605.45299(152) | 2604.72 | 2604.06871(292) | 2603.43 | 2604.9995(53) | 2603.46 |
| $B$ | MHz | 1560.52470(81) | 1541.35 | 1560.1783(32) | 1540.90 | 1559.26907(306) | 1540.27 |
| $C$ | MHz | 984.254369(236) | 976.45 | 985.68133(35) | 977.77 | 983.12322(39) | 975.34 |
| $\Delta_I$ | amu.Å$^2$ | -4.35788(32) | -4.339 | -5.2762(14) | -5.229 | -4.0617(16) | -4.074 |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.055924(55) | | 0.057190(108) | | 0.05511(34) | |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.19455(34) | | 0.19268(48) | | 0.18462(137) | |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | 0.066892(315) | | 0.07192(47) | | 0.06719(153) | |
| $\delta_J$ | kHz | 0.0201189(273) | | 0.020391(55) | | 0.019914(170) | |
| $\delta_K$ | kHz | 0.113813(151) | | 0.115373(270) | | 0.11172(72) | |
| $N_{typea}$ | | 5386 | | 2935 | | 1976 | |
| $N_{typeb}$ | | 4221 | | 3033 | | 2072 | |
| $J''_{\text{max}}$ | | 166 | | 166 | | 165 | |
| $K''_{\text{a,max}}$ | | 74 | | 66 | | 60 | |
| Dév. stand. | MHz | 0.0969 | | 0.0955 | | 0.0860 | |
| Dév. stand. adim. | sans unité | 0.81 | | 0.82 | | 0.86 | |

# Annexe C

# Productions scientifiques

## Articles dans des revues à comité de lecture

1. A. Roucou, D. Fontanari, G. Dhont, A. Jabri, C. Bray, G. Mouret, R. Bocquet, A. Cuisset*, "Full conformational landscape of 3-Methoxyphenol revealed by room temperature mm-wave rotational spectroscopy supported by quantum chemical calculations", *ChemPhysChem communications*, 2018
2. A. Roucou, I. Kleiner, M. Goubet, S. Bteich, G. Mouret, R. Bocquet, F. Hindle, W. L. Meerts, A. Cuisset*, "Towards the detection of explosive taggants : microwave and millimetre-wave gas phase spectroscopies of 3-Nitrotoluene", *ChemPhysChem* 18(9), 2018, 1056-1067
3. A. Roucou, G. Dhont, A. Cuisset*, M.-A. Martin-Drumel, S. Thorwirth, D. Fontanari, W. L. Meerts, "High resolution study of the $\nu_2$ and $\nu_5$ rovibrational fundamental bands of thionyl chloride : Interplay of an evolutionary algorithm and a line-by-line analysis", *The Journal of Chemical Physics* 147(5), 2017, 054303.
4. M.-A. Martin-Drumel*, A. Roucou, G. G. Brown, S. Thorwirth, O. Pirali, G. Mouret, F. Hindle, M. C. McCarthy, A. Cuisset, "High resolution spectroscopy of six $SOCl_2$ isotopologues from the microwave to the far-infrared", *The Journal of Chemical Physics* 144(8), 2016, 084305.

# Présentations orales

1. "Towards the detection of explosive taggants : microwave and millimeter-wave gas phase spectroscopies of 3-Nitrotoluene." A. Roucou, I. Kleiner, M. Goubet, S. Bteich, G. Mouret, R. Bocquet, F. Hindle, W. L. Meerts, A. Cuisset, **International Symposium on Molecular Spectroscopy - 73rd Meeting**, Urbana-Champaign, Illinois, USA, 18/06/18 - 22/06/18.
2. "High resolution study of the $\nu_2$ and $\nu_5$ rovibrational fundamental bands of thionyl chloride : interplay of an evolutionary algorithm and a line-by-line analysis." A. Roucou, G. Dhont, A. Cuisset, M. A. Martin-Drumel, S. Thorwirth, D. Fontanari and L. Meerts, **International Symposium on Molecular Spectroscopy - 73rd Meeting**, Urbana-Champaign, Illinois, USA, 18/06/18 - 22/06/18.
3. "High resolution study of the $\nu_2$ and $\nu_5$ rovibrational fundamental bands of thionyl chloride : interplay of an evolutionary algorithm and a line-by-line analysis." A. Roucou, G. Dhont, A. Cuisset, M. A. Martin-Drumel, S. Thorwirth, D. Fontanari and L. Meerts, **École doctorale thématique METAMORPHOSE (conférence invité)**, Université Catholique de Louvain, Belgique, 23/05/18.
4. "Analyses of rotationally dense high-resolution spectra of molecules in gas phase for environmental and defense applications." A. Roucou, G. Mouret, A. Cuisset, **séminaire (conférence invité)**, Université de Kassel, Allemagne, 06/03/18.
5. "Internal rotation potential and pure rotational spectroscopy of 3-nitrotoluene", A. Roucou, I. Kleiner, S. Bteich, M. Goubet, G. Mouret, F. Hindle, R. Bocquet, W. L. Meerts, and A. Cuisset. **GdR Nano Tera MIR, 9th THz Days**, Dunkerque, France, 12/06/17 - 15/06/17.
6. "Internal rotation potential and pure rotational spectroscopy of 3-nitrotoluene", A. Roucou, I. Kleiner, S. Bteich, M. Goubet, G. Mouret, F. Hindle, R. Bocquet, W. L. Meerts, and A. Cuisset. **GdR SPECMO - 2017 Plenary Meeting - Forum Jeunes Chercheurs**, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France, 22/05/17 - 23/05/17.
7. "Internal rotation potential and pure rotational spectroscopy of 3-nitrotoluene", A. Roucou, A. Cuisset, G. Mouret, F. Hindle, R. Bocquet, D. Sadovskii, I. Kleiner, M. Goubet. S. Bteich, W. L. Meerts. **International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy 2016**, Prague, République Tchèque, 30/08/16 - 3/09/16.
8. "Evolutionary algorithm-based analysis of the $\nu_5$ and $\nu_2$ bands of $SOCl_2$", A. Roucou, W. L. Meerts, M.-A. Martin-Drumel, G. Dhont, A. Cuisset. **International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy 2016**, Prague, République Tchèque, 30/08/16 - 3/09/16.
9. "High resolution spectroscopy of $SOCl_2$ and its isotopologues : from the microwave to the far-infrared", A. Roucou, M. A. Martin-Drumel, G. G. Brown, S. Thorwirth, O. Pirali, G. Mouret, F. Hindle, M. C. McCarthy, A. Cuisset. **11th SOLEIL USER'S MEETING**, École Polytechnique, Palaiseau, France, 21/01/16 - 22/01/16.

# Présentations par affiche

1. "Introduction to the THz high resolution gas phase spectroscopy." A. Roucou, G. Mouret, A. Cuisset, **École doctorale thématique METAMORPHOSE**, Université Catholique de Louvain, Belgium, 23/05/18.
2. "Towards the detection of explosive taggants : microwave and millimeter-wave gas phase spectroscopies of 3-Nitrotoluene", A. Roucou, I. Kleiner, M. Goubet, S. Bteich, G. Mouret, R. Bocquet, F. Hindle, W. L. Meerts, A. Cuisset, 23 Mai 2018, **École doctorale thématique METAMORPHOSE**, Université Catholique de Louvain, Belgium, 23/05/18.
3. "Analysis of the 3-methoxyphenol conformers stability by mean of high-resolution THz spectroscopy" A. Roucou, A. Cuisset, G. Mouret, C. Bray, D. Fontanari, C. Coeur, F. Hindle, R. Bocquet, **The 25th International Colloquium of High Resolution Molecular Spectroscopy**, Helsinki, Finlande, 20/08/17 - 25/08/17.
4. "Pure rotational spectroscopy of 3-nitrotoluene : a case of very low-barrier for internal rotation" A. Roucou, A. Cuisset, G. Mouret, F. Hindle, R. Bocquet, I. Kleiner, M. Goubet, S. Bteich, L. Meerts, **The 25th International Colloquium of High Resolution Molecular Spectroscopy**, Helsinki, Finlande, 20/08/17 - 25/08/17.
5. "High resolution study of the $\nu_2$ and $\nu_5$ rovibrational fundamental bands of thionyl chloride : interplay of an evolutionary algorithm and a line by line analysis" A. Roucou, G. Dhont, A. Cuisset, M.-A. Martin-Drumel, S. Thorwirth, W. L. Meerts, **The 25th International Colloquium of High Resolution Molecular Spectroscopy**, Helsinki, Finlande, 20/08/17 - 25/08/17.
6. "Evolutionary algorithm-based analysis of the rovibrational $SCl_2$ stretching bands of thionyle chloride" A. Roucou, G. Dhont, A. Cuisset, M.-A. Martin-Drumel, S. Thorwirth, D. Fontanari and W. L. Meerts, **9th THz Days**, Dunkerque, France, 12/06/17 - 15/06/17.
7. "Analysis of the 3-methoxyphenol conformers stability by mean of high-resolution THz spectroscopy" A. Roucou, A. Cuisset, G. Mouret, D. Fontanari, C. Bray, F. Hindle, R. Bocquet **GdR SPECMO - 2017 Plenary Meeting - Forum Jeunes Chercheurs**, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France, 22/05/17 - 23/05/17.
8. "High resolution study of the $\nu_2$ and $\nu_5$ rovibrational fundamental bands of thionyl chloride : interplay of an evolutionary algorithm and a line by line analysis" A. Roucou, G. Dhont, A. Cuisset, M.-A. Martin-Drumel, S. Thorwirth, W. L. Meerts, **GdR SPECMO - 2017 Plenary Meeting - Forum Jeunes Chercheurs**, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France, 22/05/17 - 23/05/17.
9. "Analysis of the 3-methoxyphenol conformers stability by mean of high-resolution THz spectroscopy" A. Roucou, A. Cuisset, G. Mouret, D. Fontanari, C. Bray, F. Hindle, R. Bocquet. **International Conference on Aerosol Cycle 2017 - Labex CaPPA**, Villeneuve d'Ascq, France 21/03/17 - 23/03/17.
10. "Evolutionary algorithm-based analysis of the rovibrational $SCl_2$ stretching bands of thionyle chloride" A. Roucou, W. L. Meerts, M.-A. Martin-Drumel, O. Pirali, G. Dhont and A. Cuisset, **12th SOLEIL USER'S MEETING**, École Polytechnique, Palaiseau, France, 19/01/17 - 20/01/17.
11. "High resolution spectroscopy of $SOCl_2$ and its isotopologues : from the microwave to the far-infrared" A. Roucou, A. Cuisset, G. Mouret, F. Hindle, M. A. Martin-Drumel, M. C. Mccarthy, G. G. Brown, S. Thorwirth, O. Pirali, **The 24th International Colloquium of High Resolution Molecular Spectroscopy**, Dijon, France, 24/08/15 - 28/08/15.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **144**, 084305 (2016)

# High resolution spectroscopy of six $SOCl_2$ isotopologues from the microwave to the far-infrared

M. A. Martin-Drumel,[1,a)] A. Roucou,[2] G. G. Brown,[3] S. Thorwirth,[4] O. Pirali,[5] G. Mouret,[2] F. Hindle,[2] M. C. McCarthy,[1] and A. Cuisset[2]
[1]*Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge, Massachusetts 02138, USA and School of Engineering and Applied Science, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA*
[2]*Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France*
[3]*Coker College, Hartsville, South Carolina 29550, USA*
[4]*I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Köln, Germany*
[5]*AILES Beamline, Synchrotron SOLEIL, Saint Aubin, France*

(Received 26 October 2015; accepted 28 January 2016; published online 24 February 2016)

Despite its potential role as an atmospheric pollutant, thionyl chloride, $SOCl_2$, remains poorly characterized in the gas phase. In this study, the pure rotational and ro-vibrational spectra of six isotopologues of this molecule, all detected in natural abundance, have been extensively studied from the cm-wave band to the far-infrared region by means of three complementary techniques: chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy, sub-millimeter-wave spectroscopy using frequency multiplier chain, and synchrotron-based far-infrared spectroscopy. Owing to the complex line pattern which results from two nuclei with non-zero spins, new, high-level quantum-chemical calculations of the hyperfine structure played a crucial role in the spectroscopic analysis. From the combined experimental and theoretical work, an accurate semi-experimental equilibrium structure ($r_e^{SE}$) of $SOCl_2$ has been derived. With the present data, spectroscopy-based methods can now be applied with confidence to detect and monitor this species, either by remote sensing or *in situ*. © *2016 AIP Publishing LLC*. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4942024]

## I. INTRODUCTION

Thionyl chloride, $SOCl_2$, is a versatile industrial compound with a global production measured in tens of thousands of tons per year. It is widely used as a chlorinating reagent in the industrial production of organochlorine compounds.[1–4] Thionyl chloride is also the cathode material in Li–$SOCl_2$ batteries which are characterized by remarkably high energy density and long lifetime.[5] However, safety concerns raised by the handling of the highly toxic content of these non-rechargeable cells have limited their use to industrial and commercial applications.[6] Improper disposal of $SOCl_2$ may have a significant pollution effect, particularly in the troposphere where the hydrolysis of this volatile molecule may release HCl and $SO_2$ within a few minutes.[2,3,7] Furthermore, the US threshold of toxicity (irreversible effects) for $SOCl_2$ is several ppm for an exposure of 10 min to 1 h.[8] While various types of toxic gas detectors are commercially available or have been described in the literature,[9] only a few have demonstrated $SOCl_2$ detection capability. In 2008, Lee and Strano[10] detected thionyl chloride at 0.7 ppb using a single walled carbon nanotube sensor functionalized with a polymer amine. However, the reproducibility of this detector is poor with detection limit varying significantly from one device to another (0.1–15 ppb). Furthermore, the molecule-specific selectivity has not been demonstrated, either with respect to competing substances such as chlorine and hydrochloric acid or even to water vapor of the atmosphere. More generally, some portable detection devices are able to identify many different chemical species using, for instance, ion mobility spectrometry or flame photometry.[11,12] Usually, these techniques are very sensitive but not selective; a pollutant can therefore easily be masked by another, unrelated compound. To address the issue of selectivity, next generation sensitive trace gas detectors will most likely exploit sensors in the sub-millimeter (submm) and terahertz (THz) domain, where observed transitions are molecule-specific.[13] In case of $SOCl_2$, however, rotational transitions in this frequency region remain unknown.

Motivated by the industrial and environmental importance of $SOCl_2$, numerous studies of its electrochemistry,[14] kinetics,[15] hydrolysis,[2,3] and photodissociation[16,17] have been performed. With respect to gas phase spectroscopic investigation, structural parameters have been derived from electron and X-ray diffraction studies,[18,19] the visible-ultraviolet spectrum has been recorded,[20] and the fundamental vibrational modes have been observed at low resolution by infrared (IR) and Raman spectroscopy.[21,22] High resolution measurements, however, have been extremely limited. Long restricted to pure rotational spectroscopy in the microwave (MW) spectral region,[23] they were recently extended (by some of us) to the far-infrared (FIR), where two low-lying vibrational modes ($\nu_3$ and $\nu_6$) were characterized.[4] $SOCl_2$ is a highly asymmetric top molecule ($\kappa = -0.448$ for the main isotopologue) belonging to the $C_s$ point group owing to its plane of symmetry (Figure 1). Despite its relatively small size, its rotational and ro-vibrational spectra are extremely

a)Electronic mail: mmartin@cfa.harvard.edu

 © 2016 AIP Publishing LLC



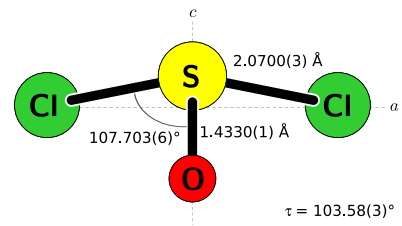



FIG. 1. Molecular structure of $SOCl_2$. Best-fit bond lengths and angles from the semi-experimental structure determined in this study (errors are quoted in parentheses). $\tau$ is the dihedral angle $D$(Cl.S.O.Cl).

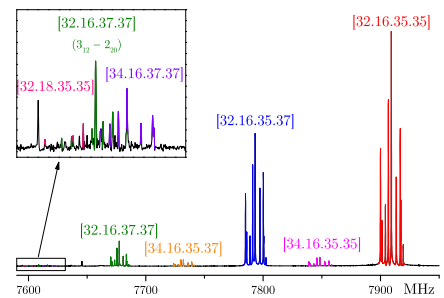



FIG. 2. Portion of the chirped-pulse spectrum showing the $1_{10}-0_{00}$ transition of different isotopologues of $SOCl_2$. The structure of each transition is dominated by the nuclear quadrupole hyperfine structure of the Cl nuclei.

dense because (i) $SOCl_2$ is a relatively heavy molecule and consequently possesses small rotational constants and (ii) the symmetry plane corresponds to the *bc* inertial plane and the two components of the dipole moment along these two principal axes of inertia are similar in magnitude, yielding *b*- and *c*-type transitions of comparable intensity in the pure rotation spectrum. That spectrum is further complicated by the presence of several abundant isotopologues (Table I) and two Cl atoms which produce resolvable nuclear quadrupole structure in the MW region (Figure 2).

The pure rotational spectrum of $SOCl_2$ has previously been measured in the MW band for the three most abundant isotopologues, $^{32}S^{16}O^{35}Cl^{35}Cl$, $^{32}S^{16}O^{35}Cl^{37}Cl$, and $^{32}S^{16}O^{37}Cl^{37}Cl$ (referred to hereafter as [32,16,35,35], [32,16,35,37], and [32,16,37,37] for the sake of simplicity) yielding accurate spectroscopic parameters for these species[23–33] and allowing the determination of the $r_0$ structure.[27,28] The determination of the nuclear quadrupole constants has proven more challenging since the S–Cl bond does not lie in any of the three planes defined by the principal axes of inertia, which results in non-zero off-diagonal coupling constants. Consequently, the six diagonal and off-diagonal constants have only been determined for the main isotopologue by means of Fourier-transform MW (FTMW) spectroscopy.[23]

TABLE I. Absolute and relative abundance of $SOCl_2$ isotopologues.

| | Abundance (%) | |
|---|---|---|
| Species | *Absolute* | *Relative* |
| [32,16,35,35] | 54.42 | 100.00[a] |
| [32,16,35,37] | 34.80 | 63.96[a] |
| [32,16,37,37] | 5.57 | 10.23[a] |
| [34,16,35,35] | 2.41 | 4.43[a] |
| [34,16,35,37] | 1.54 | 2.83[a] |
| [33,16,35,35] | 0.43 | 0.79 |
| [33,16,35,37] | 0.27 | 0.50 |
| [34,16,37,37] | 0.25 | 0.45[a] |
| [32,18,35,35] | 0.11 | 0.21 |
| [32,18,35,37] | 0.07 | 0.13 |
| [33,16,37,37] | 0.04 | 0.08 |
| [32,18,37,37] | 0.01 | 0.02 |

[a]Species studied in this work.

In the present study, high resolution investigations of the pure rotational and ro-vibrational spectra of six isotopologues of $SOCl_2$ — [32.16.35.35], [32.16.35.37], [32.16.37.37], [34.16.35.35], [34.16.35.37], and [34.16.37.37], all detected in natural abundance — have been undertaken from the MW to the FIR, using three complementary experimental approaches: (i) chirped-pulse FTMW (CP-FTMW) spectroscopy; (ii) submm spectroscopy using a frequency multiplication chain; and (iii) synchrotron-based FT-FIR spectroscopy. The 7 to 19 GHz CP-FTMW spectrum of $SOCl_2$ reveals pure rotational transitions of all six isotopologues studied here, with resolved chlorine nuclear quadrupole structure. Additional pure rotational transitions in the ground vibrational state of [32.16.35.35], [32.16.35.37], and [32.16.37.37] have been recorded in the 70–660 GHz region. Finally, the rovibrational spectra of the symmetric $\nu_3$ (344 $cm^{-1}$) and asymmetric $\nu_6$ (284 $cm^{-1}$) fundamental bands of [32.16.35.37] and [32.16.37.37] have been resolved. Accurate spectroscopic parameters of each species (rotational, centrifugal distortion (CD), and nuclear quadrupole constants; vibrational band centers) have been determined from fits of all these data. From these highly accurate experimental rotational constants and quantum-chemical calculations, a highly accurate semi-experimental (SE) equilibrium structure ($r_e^{SE}$) has been derived for the molecule.

## II. EXPERIMENTS AND THEORETICAL CALCULATIONS

### A. Chirped-pulse FTMW spectroscopy

The broadband spectrum of $SOCl_2$ has been measured in the 7–19 GHz region using CP-FTMW spectroscopy.[34] A gaseous mixture of 0.5% of the molecule heavily diluted in neon, at a backing pressure of 3.3 bars, was supersonically expanded into the vacuum chamber via a pulsed nozzle operating at 5 Hz. Details on the design on the pulsed nozzle can be found in Ref. 35. The chirps from our arbitrary waveform generator (AWG) are 4 μs in duration, span 0.5–11.5 GHz, and are repeated every 20 μs. Because the gas pulse is long (~1 ms)

Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Downloaded to IP: 140.247.231.27 On: Thu, 25 Feb 2016 02:33:01
Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Downloaded to IP: 140.247.231.27 On: Thu, 25 Feb 2016 02:33:01

compared to the dephasing time (~10 μs) of the free induction decay (FID), 10 chirps can be used to interrogate each gas pulse. The total recorded FID consists of 750,000 points, each separated by 2 ps. The first 5 μs of this FID contains the chirp, and the remaining 10 μs are Fourier-transformed, resulting in a resolution of 100 kHz in the frequency domain.

A total of $4 \times 10^6$ FIDs was recorded and averaged in about 20 h. The resulting rotational spectrum, obtained by Fourier transforming the FID, presents a very high signal-to-noise ratio (SNR), as evidenced in Figure 2. The time domain spectrum was post-zero-filled by a factor of 16 prior to Fourier transformation, yielding points spaced by about 7 kHz in the frequency domain. The central frequency of each transition has been determined from a search of local maxima in the spectrum; no attempt has been made to fit individual line profiles. Owing to the wide range of SNR, uncertainties have been derived for each transition using the empirical equation

$$\Delta\nu = \Delta_{\text{shape}} + \Delta_{\text{spacing}} = \frac{\text{FWHM}}{2\text{SNR}} + \frac{\delta}{2}, \qquad (1)$$

where FWHM is the full-width half-maximum of the line, typically 300 kHz in this study, and $\delta$ the frequency step. The first term of the equation is a well-known expression used in conventional FT infrared spectroscopy,[36] while the second one arises from our peak finding algorithm, i.e., $\delta = 7$ kHz in this study. Using this equation, $\Delta\nu$ as low as 10 kHz have been calculated for some transitions. To simplify the uncertainties, the values obtained from Equation (1) have been rounded to steps of 5 kHz. The validity of Equation (1) was first verified on [32.16.35.35] by comparing the very accurate frequencies from Müller and Gerry[23] (to better than 1 kHz) to our experimental frequencies and their associated errors calculated using Equation (1). Additional details of this procedure are presented in supplementary material S1.[37]

In addition to the main isotopologue, transitions of five isotopic species — [32.16.35.37], [32.16.37.37], [34.16.35.35], [34.16.35.37], and [34.16.37.37] — were observed and assigned. Transitions of the $^{33}$S isotopic species have also been identified, but no attempt was made to assign them considering that the presence of a third nuclear quadrupole yields an even more complex hyperfine pattern. Finally, some transitions of [32.18.35.35] have been observed but these lines are quite weak and spectral congestion prevented any definite assignment (Fig. 2).

### B. Sub-millimeter spectroscopy

The absorption spectrum of $SOCl_2$ has been recorded at room temperature in the submm domain. A continuous flow of 15 μbar of the sample, maintained by a roughing pumping, was passed through a 120 cm-long and 56 mm-diameter single-path absorption cell and probed by the radiation generated from a frequency multiplier chain (Virginia Diodes, Inc). Two off-axis parabolic mirrors are used to collimate the radiation into the cell and then refocused it onto a liquid helium cooled InSb bolometer.[38–40] The spectrum has been recorded in the 70–110 and 140–660 GHz regions using a frequency modulation of 60 kHz, 11 kHz modulation depth of the frequencies delivered by the synthesizer, a time constant of 10 ms, and 100 kHz frequency steps. Pure rotational transitions of the three most abundant isotopologues of $SOCl_2$— [32.16.35.35], [32.16.35.37], and [32.16.37.37] — in their ground vibrational state have been assigned in the spectrum (Figure 3).

### C. Fourier-transform far-infrared spectroscopy

In a recent study by several of us,[4] the high resolution (0.001 cm$^{-1}$) FT-FIR spectrum of $SOCl_2$ was recorded at the SOLEIL synchrotron facility and the $\nu_3$ and $\nu_6$ ro-vibrational bands of [32.16.35.35] were analyzed. We report here further study of this spectrum which has enabled the assignment of transitions in these two bands for [32.16.35.37] and [32.16.37.37], both detected in natural abundance (Figure 4). All experimental details (beamsplitter, detector, absorption length, etc.) have been reported previously.[4]

## III. QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

The high-resolution spectroscopic study of $SOCl_2$ presented here was complemented with quantum-chemical calculations performed at the coupled-cluster singles and doubles (CCSD) level augmented by a perturbative treatment of triple excitations, CCSD(T).[41] All calculations were performed using the program suite Cfour[42] in combination with basis sets from Dunning's hierarchies of correlation consistent polarized valence and polarized core-valence sets [cc-pV$X$Z, cc-pV($X+d$)Z, and cc-pwCV$X$Z with $X$ = T and Q].[43] Equilibrium molecular structures were calculated using analytic gradient techniques.[44] The theoretical best-estimate structure was calculated at the CCSD(T)/cc-pwCVQZ level of theory (considering all electrons in the correlation treatment) which has been shown earlier to provide equilibrium structural parameters of very high quality.[45–47] The chlorine equilibrium nuclear quadrupole coupling and spin-rotation constants were derived at the same level of theory (the latter employing perturbation-dependent basis functions[48]) to support the analysis of the complex hyperfine structure observed in the pure rotational spectra of $SOCl_2$. Harmonic and anharmonic

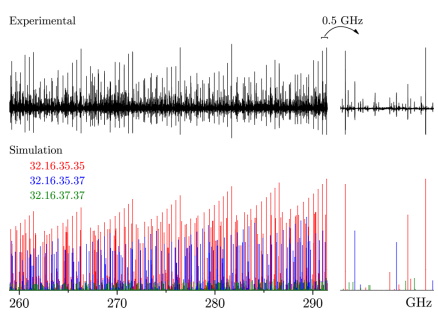



FIG. 3. Portion of the sub-millimeter spectrum of $SOCl_2$ (upper traces) and comparison with simulation (stick spectrum) of the pure rotational spectrum of [32.16.35.35], [32.16.35.37], and [32.16.37.37] (lower traces). Transitions in the experimental spectrum show a typical second derivative shape.



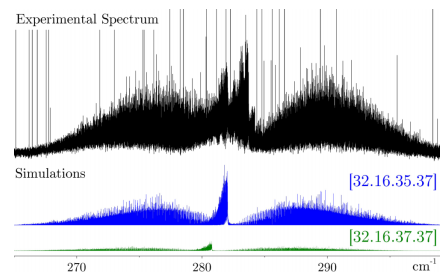



FIG. 4. Experimental FT-FIR spectrum of the $\nu_6$ band of $SOCl_2$ compared with simulated spectra for the [32.16.35.37] and [32.16.37.37] isotopologues. The strongest $Q$-branch feature on the experimental spectrum, which is not reproduced by the simulations, arises from [32.16.35.35] (its analysis has been published previously[4]). The contribution of [32.16.35.37] to slightly lower energy is clearly visible, as well as hot-band $Q$-branches to high wavenumber from the one for the fundamental of [32.16.35.35]. Strong individual lines in the experimental spectrum arise from residual water in the absorption cell.

force fields were calculated in the frozen-core approximation at the CCSD(T)/cc-pV(T+$d$)Z level of theory using analytic second-derivative techniques[49,50] followed by additional numerical differentiation to calculate the third and fourth derivatives needed for the anharmonic force fields.[50,51] The calculated zero-point vibrational corrections ($\Delta A_0$, $\Delta B_0$, and $\Delta C_0$) and the experimental ground state rotational constants were then used to determine semi-experimental equilibrium rotational constants from the relation $B_e^{\text{SE}} = B_0 + \Delta B_0$ (with similar relations for $A_e^{\text{SE}}$ and $C_e^{\text{SE}}$, respectively) which themselves were directly converted into semi-experimental moments of inertia for the molecular structure determination. A review of the methods and strategies employed here has been given recently elsewhere.[52] See supplementary material S2 for detailed results of the quantum-chemical calculations.[37]

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

For [32.16.35.35], [32.16.35.37], and [32.16.37.37], pure rotational transitions have been assigned up to 660 GHz on the MW and submm spectra. Additionally, for [32.16.35.37] and [32.16.37.37], ro-vibration transitions in the $\nu_3$ and $\nu_6$ bands have been assigned in the FT-FIR spectrum. Finally, pure rotational transitions of [34.16.35.35], [34.16.35.37], and [34.16.37.37] have been assigned up to about 18 GHz in the MW spectrum. Complete lists of assigned transitions are provided in supplementary material S3.[37]

### A. Determination of the molecular constants

Effective fits have been performed for each isotopologue using the SPFIT/SPCAT suite of programs[53] in which the present new measurements and all available transitions from the literature, i.e., from Refs. 4, 23, 24, and 29 for [32.16.35.35] and Refs. 29, 31, and 32 for [32.16.35.37], have been included. MW transitions have been weighted according to Equation (1), while for the submm and FIR transitions, a single uncertainty — 100 kHz and 0.0003 cm$^{-1}$, respectively — has been used in the fits. Individual unitless standard deviations are close to unity for all fits, as illustrated by Table II, a likely indication of the robustness of the fit. The complete list of molecular parameters for all isotopologues, including nuclear quadrupole coupling constants and rotational constants in vibrationally excited states, is presented in supplementary material S4.[37]

Table III presents the extensive list of ground state rotational and centrifugal distortion (CD) constants, as well as the $\nu_3$ and $\nu_6$ band centers, derived for [32.16.35.35], [32.16.35.37], and [32.16.37.37] (nuclear quadrupole coupling parameters are omitted from this table but can be found in supplementary material S4[37]). In particular, all quartic and sextic CD terms, as well as one octic term ($L_K$), are determined for these three species. The use of three broadband rotationally resolved techniques has enabled the determination of an extensive list of precise spectroscopic parameters and allows the most intense rotational transitions of $SOCl_2$ to be predicted to very high accuracy from the MW to the FIR. For trace gas detection, accurate frequency lists in the terahertz domain should be particularly valuable for [32.16.35.35].

It is also worth emphasizing that reproducing the nuclear quadrupole structure which is well resolved in the MW

TABLE II. Summary of the number of fitted frequencies ($N$)[a] highest quantum numbers and standard deviation for the six fits performed in this study.

| | Transitions | | | | Standard deviation | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $N$ | $N$[b] | $J''_{\max}$ | $K''_{a\,\max}$ | MW[c]/MHz | IR[d]/cm$^{-1}$ | Unitless |
| [32.16.35.35] | 18 209 | 8 706 | 127 | 71 | 0.095 | 0.000 12 | 1.05 |
| [32,16,35,37] | 15 341 | 15 260 | 117 | 65 | 0.090 | 0.000 30 | 1.07 |
| [32,16,37,37] | 8 274 | 8 274 | 100 | 64 | 0.100 | 0.000 33 | 1.07 |
| [34,16,35,35] | 137 | 137 | 4 | 2 | 0.060 | | 0.85 |
| [34,16,35,37] | 67 | 67 | 2 | 1 | 0.073 | | 1.25 |
| [34,16,37,37] | 23 | 23 | 1 | 1 | 0.054 | | 1.10 |

[a]$N$ represents the number of different frequencies in the fit, including resolved nuclear quadrupole structure. For instance, in case of [34,16,37,37], 3 rotational transitions were observed, each of which was split into several hyperfine components yielding 23 frequencies assigned. At high frequency, many asymmetric splittings are unresolved in the submm and FIR spectra, and thus appear as a single frequency in this summary.
[b]This work.
[c]MW and submm data.
[d]FIR data.

Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Downloaded to IP: 140.247.231.27 On: Thu, 25 Feb 2016 02:33:01
Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Downloaded to IP: 140.247.231.27 On: Thu, 25 Feb 2016 02:33:01

TABLE III. Ground state rotational and centrifugal distortion constants, and $\nu_3$ and $\nu_6$ band centers of the three most abundant isotopologues of $SOCl_2$ (in MHz, unless overwise noted; $1\sigma$ uncertainties are quoted in parentheses in the unit of the last digit).

| | [32.16.35.35] | [32.16.35.37] | [32.16.37.37] |
|---|---|---|---|
| $A$ | 5086.748 241 (12) | 5044.367 26 (12) | 4999.220 44 (35) |
| $B$ | 2822.530 074 (11) | 2748.942 284 (58) | 2678.227 08 (19) |
| $C$ | 1960.313 909 5 (89) | 1918.657 939 (64) | 1877.820 32 (21) |
| $\Delta_J \times 10^3$ | 1.125 143 3 (38) | 1.072 539 0 (99) | 1.024 996 (48) |
| $\Delta_{JK} \times 10^3$ | −2.226 670 (30) | −2.133 200 (42) | −2.069 98 (22) |
| $\Delta_K \times 10^3$ | 6.986 77 (10) | 6.868 75 (12) | 6.780 97 (56) |
| $\delta_J \times 10^3$ | 0.394 367 4 (17) | 0.373 417 9 (45) | 0.354 872 (23) |
| $\delta_K \times 10^3$ | 1.248 389 (35) | 1.230 531 (46) | 1.203 33 (23) |
| $\Phi_J \times 10^9$ | 0.417 63 (32) | 0.381 96 (60) | 0.363 8 (46) |
| $\Phi_{JK} \times 10^9$ | 5.671 1 (65) | 5.412 0 (74) | 5.142 (60) |
| $\Phi_{KJ} \times 10^6$ | −0.041 569 (20) | −0.039 786 (22) | −0.038 40 (18) |
| $\Phi_K \times 10^6$ | 0.059 289 (49) | 0.058 111 (52) | 0.057 01 (37) |
| $\phi_J \times 10^9$ | 0.222 06 (15) | 0.203 43 (31) | 0.198 4 (24) |
| $\phi_{JK} \times 10^9$ | 1.203 0 (42) | 1.168 2 (54) | 0.942 (40) |
| $\phi_K \times 10^6$ | 0.017 014 (21) | 0.016 739 (23) | 0.016 10 (21) |
| $L_K \times 10^{12}$ | −0.121 4 (71) | −0.226 4 (62) | −0.335 (71) |
| $\nu_6$ (in $cm^{-1}$) | 283.725 599 6 (63) | 282.058 493 (13) | 280.805 593 (14) |
| $\nu_3$ (in $cm^{-1}$) | 345.966 589 3 (57) | 344.111 151 (11) | 342.405 878 (16) |

spectrum for the six species studied here is non-trivial, since both diagonal and off-diagonal parameters are required to correctly describe this particular molecule and only a few rotational transitions are accessible in this spectral region. In this regard, high-level calculations concurrently with the experimental studies have been invaluable in the spectroscopic analysis. The calculated nuclear quadrupole coupling constants are found to be extremely accurate allowing one to reproduce the hyperfine pattern of individual lines in the spectrum to measurement uncertainty by varying only a small subset of the possible hyperfine parameters (see supplementary material S4[37]).

### B. Geometry determination

Table IV presents the experimental ground state and semi-experimental equilibrium rotational constants of all six isotopologues studied in this work. From these values, it has been possible to derive a semi-experimental equilibrium structure ($r_e^{SE}$) using the STRFIT software developed by Kisiel.[54] Apart from [34.16.37.37], for which $C_0$ could not be determined (only three rotational transitions were observed, two of which of the same type), all three rotational constants of each species have been used in the structural determination. The derived values are presented in Figure 1 and Table V. In Table V, the SE parameters are compared to purely theoretical ones calculated at the CCSD(T)/cc-pwCVQZ level of theory; the agreement is excellent. These parameters are also very close to those determined experimentally from electron diffraction measurements.[19] The sulfur-oxygen bond length $r$(S–O) in $SOCl_2$ is comparable to the one found in $SO_2$, 1.433(1) Å vs. 1.431 Å,[45,55] and hence in the typical S-O double bond regime. The sulfur-chlorine distance $r$(S–Cl) = 2.070(1) Å is substantially longer compared to the one of 2.014 Å determined in sulfur dichloride, $SCl_2$,[45,56] being indicative of pronounced single-bond character.

Although the present structural analysis lacks the observation of oxygen isotopic species, inclusion of the $^{18}O$ data will most likely only change the present values by a fraction of the current error. At present, many more rotational constants (17, 12 of which are uncorrelated) relative to the number of geometrical parameters (4) have been used. For this reason, the overall fit is well-constrained and the derived structural values can be considered highly reliable.

TABLE IV. Experimental ground state and semi-experimental equilibrium rotational constants of the six isotopologues of $SOCl_2$ studied in this work (see supplementary material S4 for complete values, including errors[37]). For [34.16.37.37], $C_0$ could not be determined (only three rotational transitions observed, two of which are of the same type) and was thus not used for the structure determination.

| | [32.16.35.35] | [32.16.35.37] | [32.16.37.37] | [34.16.35.35] | [34.16.35.37] | [34.16.37.37] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_0$ | 5086.748 | 5044.367 | 4999.220 | 5031.663 | 4988.866 | 4943.194 |
| $B_0$ | 2822.530 | 2748.942 | 2678.227 | 2816.642 | 2743.283 | 2672.902 |
| $C_0$ | 1960.314 | 1918.658 | 1877.820 | 1955.002 | 1913.350 | |
| $A_e$ | 5099.056 | 5056.584 | 5011.326 | 5043.571 | 5000.693 | 4954.898 |
| $B_e$ | 2833.354 | 2759.397 | 2688.336 | 2827.317 | 2753.583 | 2682.874 |
| $C_e$ | 1969.730 | 1927.807 | 1886.710 | 1964.304 | 1922.387 | |



TABLE V. Ground state ($r_0$) and equilibrium ($r_e$) structural parameters of $SOCl_2$ and comparison with values obtained by electron diffraction.[19]

| | $r_0$ | | $r_e$ | | Electron |
|---|---|---|---|---|---|
| | Expt.[a] | Ref. 28 | SE[b] | Calc.[c] | diffraction[19] |
| $r$(S–O) /Å | 1.434 (9) | 1.435 (4) | 1.4330 (7) | 1.432 | 1.4394 (10) |
| $r$(S–Cl) /Å | 2.072 (3) | 2.071 (2) | 2.0700 (3) | 2.071 | 2.0697[d] |
| $\alpha$(Cl–S–O) /° | 108.00 (6) | 108.01 (17) | 107.703 (6) | 107.75 | 107.42[d] |
| $\alpha$(Cl–S–Cl) /° | 97.08[e] | 97.167 (11) | 96.929[e] | 96.903[e] | 96.30 (2) |
| $\tau$(Cl.S.O.Cl) /° | 104.0 (3) | | 103.58 (3) | 103.59 | |

[a]Experimental, this work. Errors ($3\sigma$) are reported in the unit of the last digit.
[b]Semi-experimental, this work. Errors ($3\sigma$) are reported in the unit of the last digit.
[c]Calculated at the CCSD(T)/cc-pwCVQZ level of theory, this work.
[d]Mean values; $r$(S–Cl1) = 2.0745 (4) Å, $r$(S–Cl2) = 2.0648(4) Å, $\alpha$(Cl1–S–O) = 107.30°, $\alpha$(Cl2–S–O) = 107.54°.
[e]Derived values.

## V. CONCLUSIONS AND PROSPECTS

In this study, the pure rotational and ro-vibrational spectra of $SOCl_2$ have been studied from the MW to the FIR using three complementary spectroscopic instruments (chirped-pulse FTMW spectrometer, frequency multiplier chain, and synchrotron-based FT-FIR spectrometer). Six isotopic species, including rare ones, have been detected in natural abundance. High-level quantum-chemical calculations were an invaluable tool in the analysis of the experimental data, particularly with respect to the nuclear quadrupole complex pattern resolved in the MW region. The accurate spectroscopic parameters determined for the six isotopologues studied, combined with high level quantum-chemical calculations, have enabled the first determination of a highly accurate semi-experimental equilibrium geometry ($r_e^{SE}$) of $SOCl_2$. Even though a tremendous number of transitions has been assigned in this work, many more lines (probably arising from vibrationally excited states) remain to be analyzed, particularly in the submm spectrum.

From the precise spectroscopic parameters determined in this study, an accurate list of frequencies can be predicted from the MW to the FIR for the strongest transitions of $SOCl_2$ which should be useful for future trace gas detection in the submm/THz domain. Now that rotational frequencies have been accurately determined, real-time monitoring of this toxic compound and its hydrolysis products may be undertaken under atmospheric conditions (pressure, temperature). Recently, several of us have demonstrated that the products from formaldehyde photolysis can be continuously monitored using a submm-wave spectrometer.[57] This kind of approach might be adapted to the $SOCl_2$ hydrolysis monitoring and might greatly benefit from the use of a chirped-pulse instrument in the submm-wave domain[13] which would enable rapid monitoring of both the reactant and its products, a critical consideration in chemical reactivity.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to SOLEIL for providing beamtime on the AILES beamline under Proposal No. 20100693. We thank Dr. P. Roy and her team (SOLEIL) and Dr. M. Guinet and Dr. S. Eliet (LPCA) for their help during the experiments at SOLEIL. The submm work is supported by the French "Délégation Générale pour l'Armement" (*Projet de Recherche Exploratoire et Innovation* No. 06.34.037) and the CP-FTMW experimental work is supported by NASA Grant No. NNX13AE59G. M.A.M.-D. is partially supported by a CfA Postdoctoral Fellowship from the Smithsonian Astrophysical Observatory. G.G.B. acknowledges the support of NSF Award No. 1213560. S.T. gratefully acknowledges support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) through Grant No. TH 1301/3-2. The authors are thankful to Dr. M. Goubet for providing the Ph.D. thesis of J. L. Journel.[29]

[1]H.-D. Lauss and W. Steffens, "Sulfur halides," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000).
[2]T. J. Johnson, R. S. Disselkamp, Y. F. Su, R. J. Fellows, M. L. Alexander, and C. J. Driver, J. Phys. Chem. A **107**, 6183 (2003).
[3]S. K. Ignatov, P. G. Sennikov, A. G. Razuvaev, and O. Schrems, J. Phys. Chem. A **108**, 3642 (2004).
[4]M.-A. Martin-Drumel, G. Mouret, O. Pirali, and A. Cuisset, J. Mol. Spectrosc. **315**, 30 (2015).
[5]P. A. Mosier-Boss and S. Szpak, "Assessment of Li/$SOCl_2$ battery technology: Reserve, thin-cell design, volume 3," Technical Report No. 1154 (1990).
[6]S. C. Levy and P. Bro, *Battery Hazards and Accident Prevention* (Springer US, 1994), pp. 211–232.
[7]C. S. Yeung, P. L. Ng, X. G. Guan, and D. L. Phillips, J. Phys. Chem. A **114**, 4123 (2010).
[8]See http://www.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/thionylchloride_tsd_interim_version_105_2008.pdf for "Acute exposure guideline levels (AEGL) for thionyl chloride."
[9]S.-H. Lim, J. Sens. Sci. Technol. **24**, 311 (2015).
[10]C. Y. Lee and M. S. Strano, J. Am. Chem. Soc. **130**, 1766 (2008).
[11]M. Utriainen, E. Kärpänoja, and H. Paakkanen, in *Proceedings of the Ninth International Meeting on Chemical Sensors* [Sens. Actuators, B **93**, 17 (2003)].
[12]Z.-J. Ding, P.-H. Wang, Z.-J. Li, B. Du, L. Guo, and J.-H. Yu, Spectrosc. Spectral Anal. **35**, 2025 (2015).
[13]E. Gerecht, K. O. Douglass, and D. F. Plusquellic, Opt. Express **19**, 8973 (2011).
[14]H. V. Venkatasetty, J. Electrochem. Soc. **127**, 2531 (1980).
[15]T. C. DeVore and T. N. Gallaher, Inorg. Chem. **23**, 3506 (1984).
[16]H. Wang, X. Chen, and B. R. Weiner, J. Phys. Chem. **97**, 12260 (1993).
[17]M. Roth, C. Maul, and K.-H. Gericke, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 2932 (2002).

Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Downloaded to IP: 140.247.231.27 On: Thu, 25 Feb 2016 02:33:01
Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Downloaded to IP: 140.247.231.27 On: Thu, 25 Feb 2016 02:33:01

[18]I. Hargittai, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **60**, 231 (1969).
[19]D. Mootz and A. Merschenz-Quack, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **44**, 926 (1988).
[20]A. P. Uthman, P. J. Demlein, T. D. Allston, M. C. Withiam, M. J. McClements, and G. A. Takacs, J. Phys. Chem. **82**, 2252 (1978).
[21]R. Vogel-Hogler, Acta Phys. Austriaca **1**, 323 (1948).
[22]D. E. Martz and R. T. Lagemann, J. Chem. Phys. **22**, 1193 (1954).
[23]H. S. P. Müller and M. C. L. Gerry, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **90**, 3473 (1994).
[24]J. Burie, J. L. Destombes, A. Dubrulle, and G. Journel, C. R. Hebd Seances Acad. Sci., Sér. B **267**, 48 (1968).
[25]G. Journel, A. Dubrulle, J. L. Destombe, and C. Marliere, C. R. Hebd Seances Acad. Sci., Sér. B **271**, 331 (1970).
[26]H. U. Wenger, A. Bauder, and H. H. Gunthard, Chem. Phys. **1**, 441 (1973).
[27]S. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Onda, T. Sakaizumi, O. Ohashi, and I. Yamaguchi, J. Mol. Struct. **73**, 41 (1981).
[28]F. Mata and N. Carballo, J. Mol. Struct. **101**, 233 (1983).
[29]G. Journel, Ph.D. thesis, University of Lille, France, 1969.
[30]J. L. Destombes, Ph.D. thesis, University of Lille, France, 1970.
[31]A. Dubrulle and D. Boucher, C. R. Hebd Seances Acad. Sci. Sér. B **274**, 1426 (1972).
[32]I. Merke and H. Dreizler, Z. Naturforsch. A **47**, 1141 (1992).
[33]A. Dubrulle, Ph.D. thesis, University of Lille, France, 1972.
[34]G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, S. T. Shipman, and B. H. Pate, Rev. Sci. Instrum. **79**, 053103 (2008).
[35]W. Chen, S. E. Novick, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, J. Chem. Phys. **103**, 7828 (1995).
[36]S. P. Davis, M. C. Abrams, and J. W. Brault, *Fourier Transform Spectrometry* (Academic Press, 2001).
[37]See supplementary material at http://dx.doi.org/10.1063/1.4942024 for the determination of the accuracy on line frequency using CP-FTMW spectroscopy, the results of quantum-chemical calculations, the spectroscopic parameters, and all experimental frequencies and fit files.
[38]G. Mouret, M. Guinet, A. Cuisset, L. Croize, S. Eliet, R. Bocquet, and F. Hindle, IEEE Sens. J. **13**, 133 (2013).
[39]A. Cuisset, M.-A. Martin Drumel, F. Hindle, G. Mouret, and D. A. Sadovskii, Chem. Phys. Lett. **586**, 10 (2013).
[40]O. Pirali, Z. Kisiel, M. Goubet, S. Gruet, M. A. Martin-Drumel, A. Cuisset, F. Hindle, and G. Mouret, J. Chem. Phys. **142**, 104310 (2015).
[41]K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **157**, 479 (1989).
[42]CFOUR, a quantum chemical program package written by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, and P. G. Szalay, with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, D. A. Matthews, T. Metzroth, L. A. Mück, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, S. Stopkowicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, and J. D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see http://www.cfour.de; M. E. Harding, T. Metzroth, J. Gauss, and A. A. Auer, J. Chem. Theory Comput. **4**, 64 (2008).
[43]T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989); T. H. Dunning, K. A. Peterson, and A. K. Wilson, *ibid.* **114**, 9244 (2001); D. E. Woon and T. H. Dunning, *ibid.* **103**, 4572 (1995).
[44]J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. **200**, 1 (1992).
[45]S. Coriani, D. Marcheson, J. Gauss, C. Hättig, T. Helgaker, and P. Jørgensen, J. Chem. Phys. **123**, 184107 (2005).
[46]D. T. Halfen, D. J. Clouthier, L. M. Ziurys, V. Lattanzi, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, and S. Thorwirth, J. Chem. Phys. **134**, 134302 (2011).
[47]S. Thorwirth, R. I. Kaiser, K. N. Crabtree, and M. C. McCarthy, Chem. Commun. **51**, 11305 (2015).
[48]J. Gauss, K. Ruud, and T. Helgaker, J. Chem. Phys. **105**, 2804 (1996).
[49]J. Gauss and J. F. Stanton, Chem. Phys. Lett. **276**, 70 (1997).
[50]J. F. Stanton and J. Gauss, Int. Rev. Phys. Chem. **19**, 61 (2000).
[51]J. F. Stanton, C. L. Lopreore, and J. Gauss, J. Chem. Phys. **108**, 7190 (1998).
[52]C. Puzzarini, J. F. Stanton, and J. Gauss, Int. Rev. Phys. Chem. **29**, 273 (2010).
[53]H. M. Pickett, J. Mol. Spectrosc. **148**, 371 (1991).
[54]Z. Kisiel, J. Mol. Spectrosc. **218**, 58 (2003).
[55]Y. Morino, M. Tanimoto, and S. Saito, Acta Chem. Scand., Ser. A **42**, 346 (1988).
[56]L. Bizzocchi, L. Cludi, C. Degli Esposti, and A. Giorgi, J. Mol. Spectrosc. **204**, 275 (2000).
[57]A. Omar, S. Eliet, A. Cuisset, G. Dhont, C. Coeur-Tourneur, R. Bocquet, G. Mouret, and F. Hindle, IEEE Sens. J. **15**, 6141 (2015).

Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Downloaded to IP: 140.247.231.27 On: Thu, 25 Feb 2016 02:33:01

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **147**, 054303 (2017)

# High resolution study of the $\nu_2$ and $\nu_5$ rovibrational fundamental bands of thionyl chloride: Interplay of an evolutionary algorithm and a line-by-line analysis

Anthony Roucou,[1] Guillaume Dhont,[1] Arnaud Cuisset,[1,a)] Marie-Aline Martin-Drumel,[2] Sven Thorwirth,[3] Daniele Fontanari,[1] and W. Leo Meerts[4]
[1]*Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, CNRS EA-4493, Université du Littoral Côte d'Opale, 59140 Dunkerque, France*
[2]*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS, Bâtiment 210, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay Cedex, France*
[3]*I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Köln, Germany*
[4]*Institute for Molecules and Materials, Molecular and Biophysics Group, Felix Laboratory, Radboud University, Toernooiveld 7c, 6525 ED Nijmegen, The Netherlands*

(Received 9 April 2017; accepted 18 July 2017; published online 3 August 2017)

The $\nu_2$ and $\nu_5$ fundamental bands of thionyl chloride ($SOCl_2$) were measured in the 420 $cm^{-1}$ –550 $cm^{-1}$ region using the FT-far-IR spectrometer exploiting synchrotron radiation on the AILES beamline at SOLEIL. A straightforward line-by-line analysis is complicated by the high congestion of the spectrum due to both the high density of $SOCl_2$ rovibrational bands and the presence of the $\nu_2$ fundamental band of sulfur dioxide produced by hydrolysis of $SOCl_2$ with residual water. To overcome this difficulty, our assignment procedure for the main isotopologues $^{32}S^{16}O^{35}Cl_2$ and $^{32}S^{16}O^{35}Cl^{37}Cl$ alternates between a direct fit of the spectrum, via a global optimization technique, and a traditional line-by-line analysis. The global optimization, based on an evolutionary algorithm, produces rotational constants and band centers that serve as useful starting values for the subsequent spectroscopic analysis. This work helped to identify the pure rotational submillimeter spectrum of $^{32}S^{16}O^{35}Cl_2$ in the $v_2 = 1$ and $v_5 = 1$ vibrational states of Martin-Drumel *et al.* [J. Chem. Phys. **144**, 084305 (2016)]. As a by-product, the rotational transitions of the $v_4 = 1$ far-IR inactive state were identified in the submillimeter spectrum. A global fit gathering all the microwave, submillimeter, and far-IR data of thionyl chloride has been performed, showing that no major perturbation of rovibrational energy levels occurs for the main isotopologue of the molecule. *Published by AIP Publishing.* [http://dx.doi.org/10.1063/1.4996655]

## I. INTRODUCTION

Thionyl chloride, $SOCl_2$, is an important reaction intermediate used by industries for manufacturing agrochemicals, dyestuffs, fine chemicals, and pharmaceuticals. It is an extremely powerful oxidant, and one of its primary uses is in the conversion of alcohols and carboxylic acids into their corresponding chlorides.[1] $SOCl_2$ has gained importance in the last quarter century due to its cathode role in lithium batteries and its global production exceeds 45 kt/year.[2] $SOCl_2$ is toxic and is listed as a Schedule 3 compound in the US Controlled Substances Act as it may be used for the production of chemical weapons. The atmospheric fate of $SOCl_2$ has been investigated by Johnson *et al.*[1] in a mixing chamber for various temperatures and relative humidity using Fourier transform (FT) infrared (IR) spectroscopy at low resolution. It was determined that humidity plays an important role, as water reacts rapidly with the parent compound, forming HCl and $SO_2$ in a nearly stoichiometric ratio of 2:1. Kinetic measurements demonstrated that the tropospheric lifetime due to hydrolysis is on the order of few minutes only. Taking into account several characteristics of $SOCl_2$ in terms of strong toxicity, violent reactivity, and rather large volatility, it is now established that improper disposal of $SOCl_2$ may have a significant pollution effect indoors and outdoors and the development of rapid, sensitive, and selective instrumentation is required to monitor $SOCl_2$ exhausted emissions. Over the last years, different types of toxic gas detectors have been developed with very good sensitivity (<1 ppb), even though they still suffer from selectivity.[3] To address this issue of selectivity, the next generation of toxic gas sensors will most likely probe molecule-specific rotational or rovibrational transitions.[4] A deep knowledge of thionyl chloride THz spectrum is thus mandatory to define ideal spectral windows and sensitivity thresholds for the development of such sensors.

From a spectroscopic point of view, $SOCl_2$ is a relatively heavy molecule, isotopically rich in natural abundance, and characterized as a highly asymmetric rotor involving two dipole moment components along the two principal axes *b* and *c* which define the symmetry plane of the molecule. These combined factors explain the huge density of rotational and rovibrational energy levels populated at room temperature.

a)Electronic mail: arnaud.cuisset@univ-littoral.fr





With respect to prior gas phase spectroscopic investigation studies of $SOCl_2$, the VUV spectrum has been recorded[5] and the fundamental vibrations have been measured by IR and Raman spectroscopies[6] without any resolution of the rotational structure.

Our group recently initiated an intensive high-resolution spectroscopic study of $SOCl_2$ and its isotopologues from the microwave to the far-IR regions.[4,7] Chirped-pulse FT microwave spectroscopy in supersonic expansion combined with high-level *ab initio* quantum-chemical calculations allowed the determination of accurate spectroscopic parameters for the six most abundant isotopologues and the determination of a highly accurate semi-experimental equilibrium geometry of $SOCl_2$.[4] At room temperature, very congested submillimeter and far-IR spectra have been rotationally resolved using a frequency multiplier chain and a high-resolution synchrotron-based FT-IR interferometer, respectively. Pure rotational transitions of the three most abundant isotopologues ($SO^{35}Cl_2$, $SO^{35}Cl^{37}Cl$, $SO^{37}Cl_2$) in their ground vibrational state have been assigned in the submillimeter spectrum in Ref. 4. Reference 7 describes the rovibrational analysis of the two low-energy IR active $SCl_2$ wagging $\nu_3$ mode (symmetric, or $A'$) and rocking $\nu_6$ mode (asymmetric, or $A''$) in the far-IR domain. Unlike the $\nu_3$ and $\nu_6$ bands, the lowest energy band $\nu_4$ predicted at 193.816 $cm^{-1}$ and associated with the $SCl_2$ deformation[7] is too weak to be observed in the far-IR region, and the determination of its rotational constants and centrifugal parameters requires one to probe pure rotational transitions in vibrationally excited states. The $\nu_2$ symmetric ($A'$) and $\nu_5$ asymmetric ($A''$) $SCl_2$ stretching bands, which lie higher in frequency in the far-IR region, respectively, around 495 $cm^{-1}$ and 446 $cm^{-1}$, remain unobserved at high resolution to date.[7] Preliminary synchrotron-based FT-far-IR experiments failed to provide exploitable results due to strong interference with the intense $\nu_2$ bending rovibrational band of sulfur dioxide $SO_2$ produced by reaction of $SOCl_2$ with residual water in the multipass cell.

The standard line-by-line assignment of high-resolution spectra is mostly based on pattern recognition. This procedure is time consuming and limited to well-resolved spectra with limited overlap between the transitions. A recently developed alternative consists in directly maximizing the overlap between the experimental and theoretical spectra.[8,9] A fitness function is defined as a normalized scalar product between the two spectra; the global maximum of this function corresponds to the best agreement between the two spectra.[10] The assignment problem is thus set up as a global optimization procedure where the spectroscopic parameters are tuned to maximize the fitness function. The main advantage of this approach is that it can automatically find the global maximum without assignment of rotational quantum numbers to individual transitions. In these last years, global optimization procedures based on evolutionary algorithms (EAs) have been used by some research groups to simplify the analyses of rotationally resolved electronic spectra on a large variety of molecular compounds such as floppy biomolecules[11] or atmospheric radicals.[12] It has recently been successfully applied to the analysis of a rovibrational spectrum of trimethylene sulfide collected with the FTIR instrument coupled to the far-IR beamline of the Canadian Light Source.[13]

Figure 1 shows the spectrum of $SOCl_2$ between 420 $cm^{-1}$ and 550 $cm^{-1}$ measured in this work at $P = 900$ $\mu$bars using the AILES beamline at SOLEIL.[14] It consists of the $\nu_2$ and $\nu_5$ bands of $SOCl_2$ and the $\nu_2$ band of $SO_2$. The two bands have been analyzed for the two most abundant isotopologues $^{32}S^{16}O^{35}Cl_2$ and $^{32}S^{16}O^{35}Cl^{37}Cl$, referred to as [35, 35] and [35, 37] in the following, despite the strong overlap with the $\nu_2$ band of $SO_2$. Each spectroscopic analysis requires an interplay between a global optimization, where the rotational constants and band center of the excited states for the two considered isotopologues are fitted, and a refinement of all the spectroscopic parameters via a line-by-line analysis using Loomis-Wood diagrams.[15]

In the following, Sec. II discusses the experimental setup that was used to record the far-IR spectrum. Section III presents the analyses that were performed on the $\nu_2$ and $\nu_5$ bands of the [35, 35] and [35, 37] isotopologues. This work also allowed a deeper investigation of the submillimeter/THz spectrum of Ref. 4. The pure rotational spectra of $SOCl_2$ in the $v_2 = 1$, $v_4 = 1$, and $v_5 = 1$ vibrational states are described in Sec. IV. Section V deals with a global fit of thionyl chloride, where both previous data[4,7,16–20] and the new assignments introduced in the present paper have been included. Section VI compares

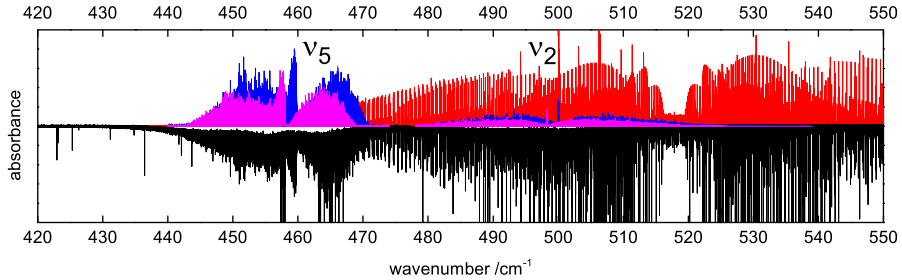



FIG. 1. Black: Experimental spectrum of $SOCl_2$. Red: Simulated spectrum of the $\nu_2$ band of the $SO_2$ molecule. Calculated spectra of the $\nu_2$ and $\nu_5$ bands for the [35, 35] isotopologue (blue) and [35, 37] isotopologue (pink).

the results obtained from the procedure based on evolutionary algorithms with CCSD(T) *ab initio* calculations.

## II. EXPERIMENT

The far-IR FT spectrum of thionyl chloride was collected on the AILES beamline of the SOLEIL synchrotron facility.[14] We chose an experimental configuration used previously for the high-resolution study of the $\nu_6$ and $\nu_3$ bands.[4,7] The synchrotron radiation was extracted and focused onto the entrance aperture of the Bruker IFS 125 FT interferometer equipped with a 6 $\mu$m mylar-silicon composite beamsplitter suitable for the THz/far-IR spectral range. The total absorption path length is greatly increased by using a White-type multipass cell adjusted to a 150 m optical path length and isolated from the interferometer by 50 $\mu$m-thick polypropylene windows. A helium-cooled silicon bolometer equipped with an optical band-pass filter in the range 10–700 cm$^{-1}$ has been used to record the absorption spectrum. In the 420 cm$^{-1}$–550 cm$^{-1}$ region, the synchrotron source provides a gain in the signal-to-noise ratio of 3 to 3.5 in comparison with a classical IR source (Hg lamp).[14] The acquisition time is therefore reduced by one order of magnitude. The present spectrum was recorded in 8 hours at 293 K by co-adding 100 interferograms recorded at the maximum resolution of the instrument (R = 0.001 02 cm$^{-1}$). The far-IR rovibrational linewidths are mainly limited by the apparatus function of the interferometer measured by Jacquemart *et al.*[21] to be approximately 100 MHz (FWHM). At 293 K, the far-IR Doppler linewidth never exceeds 20 MHz (FWHM).

The interferometer was continuously evacuated to $10^{-3}$ Pa limiting the absorption of atmospheric water. $SOCl_2$, of stated purity higher than 97% from Sigma-Aldrich,[22] was used without further purification. Its equilibrium vapor pressure at room temperature was injected directly into the absorption cell. The very efficient hydrolysis of $SOCl_2$ with gas traces of water produced a strong $SO_2$ band in the spectral region recorded. This band corresponds to the $\nu_2$ bending mode centered at 513.539 cm$^{-1}$ of the $SO_2$ molecule.[23] Its $P$ branch is largely mixed with the $\nu_2$ band of the $SOCl_2$ molecule centered at 500.094 cm$^{-1}$ (SCl symmetric stretching mode) and with the $R$ branch of the $\nu_5$ band centered at 459.821 cm$^{-1}$ (ClSCl asymmetric stretching mode). To reduce the gas traces of water and thus to reduce the presence of the $SO_2$ band, the cell was carefully pumped out before the experiment. The spectrum in Fig. 1 was calibrated using residual water absorption lines whose wavenumbers were taken from Refs. 24 and 25. The experimental error was estimated at 0.000 15 cm$^{-1}$ taking into account the average $\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{ref}$ from the calibration with water lines.

## III. ANALYSIS OF THE $\nu_2$ AND $\nu_5$ ROVIBRATIONAL BANDS OF $SOCl_2$

### A. Evolutionary algorithms

The painful study of high-resolution congested spectra has recently been alleviated with the use of EAs in spectroscopy.[10] The traditional assignment problem, which requires a time-consuming line-by-line analysis, is replaced by an algorithm maximizing the overlap between the simulated and experimental spectra. The frequency and intensity information of each spectrum is encoded in an $n$-dimensional vector (with $n$ the number of experimental points). A fitness function $F$ is introduced,[8] which is the normalized scalar product between the vectors $\mathbf{f}$ and $\mathbf{g}$, representing, respectively, the experimental and calculated spectra. The scalar product is weighted by a symmetric matrix $W$, see Eq. (1). The matrix $W$ permits more flexibility in the comparison between the calculated and experimental spectra. Additional details can be found in the Ref. 8,

$$F(\mathbf{f},\mathbf{g}) = \frac{\mathbf{f}^T W \mathbf{g}}{\sqrt{\mathbf{f}^T W \mathbf{f}}\sqrt{\mathbf{g}^T W \mathbf{g}}}. \quad (1)$$

Section II.C. of Ref. 10 discussed the choice of the fitness function and concluded that Eq. (1) was more suitable than a sum of square differences because spectra with nearly identical sets of parameters could be more easily distinguished with the former function. Maximizing the agreement between the experimental and calculated spectra translates to maximizing the fitness function. The best set of parameters is given by the global maximum of the fitness function. Among the techniques of global optimization, we chose EAs which are global optimizers based on concepts copied from the theory of evolution. Each spectroscopic parameter is represented as a gene, and a set of spectroscopic parameters (i.e., the rotational constants, the band centers, and the centrifugal distortion parameters) constitutes a chromosome. From each chromosome, one can compute a theoretical spectrum $\mathbf{g}$. In a first step, the parameters are randomly generated in a range of chosen values. Second, the parameters are adjusted in the evolution phase using concepts derived from genetics such as inheritance, mutation, and crossover. For a given generation, the fitness function is computed for all the chromosomes and only the chromosomes giving the best results are kept in the next generation (selection). New chromosomes are built from the previous ones by mutating and crossing the values of their genes (spectroscopic parameters).

The global optimization is performed via the covariance matrix adaptation evolutionary strategy (CMA-ES),[26,27] which is an improved sibling of the genetic algorithms. The basic genetic algorithms are inefficient because they sample the parameter space randomly. The efficiency of the CMA-ES method is that it uses the information given by the evaluation of the fitness function for the chromosomes to move faster in the directions where the fitness function increases. The main advantage of the EA procedure over a more traditional fitting by, for example, the Levenberg-Marquardt (LM) algorithm is the fact that the EA performs a global search over the parameter space. Even until convergence is reached the EA will still consider the full parameter space. The needed computing time is fully determined by the number of calls to the model to calculate the spectrum, and this is comparable for the EA and the LM algorithms.

The two $\nu_5$ and $\nu_2$ bands of the spectrum in Fig. 1 were analyzed by means of the EA program[9,10,28] by considering the two most abundant isotopologues, [35, 35] (natural abundance: 54.45%) and [35, 37] (34.82%).



### B. Analysis of the $\nu_5$ band

#### 1. Band center and rotational constants of the [35, 35] isotopologue

Initially, the spectra were prepared for application of the EA program by removing portions of the spectrum around frequency ranges containing $H_2O$ lines[24,25] and the very congested $Q$ branches. To better see the local features of the spectrum, a smoothed background was computed from the experimental spectrum by locally averaging over the neighbouring frequencies, and this background was subtracted to both experimental and simulated spectra. The experimental transitions of the $\nu_5$ band were fitted using an effective Hamiltonian of Watson (type $A$, representation I$^r$) suited for an asymmetric rotor. The band center and the rotational constants of the $\upsilon_5 = 1$ excited state of both isotopologues were then optimized by using the EA program up to $J = 75$. The experimental ground state parameters were taken from previous microwave/far-IR analysis[4] and kept fixed. The distortion parameters of the $\upsilon_5 = 1$ state were kept fixed at the values of the ground vibrational state.

Each of the parameters to be fitted via an evolutionary algorithm must be given a range within which the experimental value is supposed to be found. In particular, a rather good estimation of the rotational constants for the excited vibrational states of [35, 35] is obtained by scaling the ground state experimental constants $[A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}$ of [35, 35] with the $\mathcal{F}^{ab\ initio}_{\text{scaling}}$ factor, ratio of the *ab initio* rotational constants of the ground and excited states,[7] see Eq. (2). The *ab initio* calculated values were computed at the MP2 level with a 6-311++G(3df,3pd) basis.[7] The Møller-Plesset (MP) second-order perturbed method with such a basis set provides a good compromise between accuracy and computation costs for the theoretical determination of rotational constants, and harmonic and anharmonic frequencies for medium size molecules,

$$[A, B, C]^{(v)}_{\text{est.}} = [A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}} \times \mathcal{F}^{ab\ initio}_{\text{scaling}} \text{ with}$$
$$\mathcal{F}^{ab\ initio}_{\text{scaling}} = \frac{[A, B, C]^{(v)}_{ab\ initio}([35, 35])}{[A, B, C]^{G.S.}_{ab\ initio}([35, 35])}. \quad (2)$$

Since the spectra of [35, 37] are only 64% of the strength of the [35, 35] spectra, it was necessary to include the [35, 37] spectrum in the EA and to release the corresponding parameters along with those of the [35, 35]. A first guess of the rotational constants for the excited vibrational states of [35, 37] was obtained by scaling the ground state experimental constants $[A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}$ of [35, 37] with the same $\mathcal{F}^{ab\ initio}_{\text{scaling}}$ factor as used for [35, 35], see Eq. (2).

At the first generation, the EA procedure randomly selects the parameters in the range given as input. These ranges were centered on the estimated values $[A, B, C]^{(v)}_{\text{est.}}$ of [35, 35] and [35, 37], and the full widths were empirically found (60 MHz for $A$, 30 MHz for $B$ and $C$). As it was more difficult to find a good range for the band center, we have cut a large frequency interval around the $Q$ branch (3 cm$^{-1}$) into smaller chunks (0.3 cm$^{-1}$) and performed a global optimization on each chunk. A good determination of the rotational constants and band center was obtained for [35, 35] after 5 h of calculation.[29] The correctness of the parameters in the chromosome associated with the best fitness function was established by an eye comparison between the calculated spectrum derived from these parameters and the experimental spectrum.

Some trials to fit directly via a global optimization the complete effective Hamiltonian, i.e., with optimizing the distortion terms too, have been attempted but did not converge towards a satisfactory set of parameters. This can be explained by several factors: a congested spectrum due to the two isotopologues, and the complicated landscape of the fitness function due to the multidimensional space and the large number of local maxima.

#### 2. Subsequent standard spectroscopic analysis of the [35, 35] isotopologue

The parameters associated with the excited $\nu_5 = 1$ state of the [35, 35] isotopologue were released (i.e., the band center and rotational constants as in the EA procedure but quartic and sextic centrifugal distortion terms as well) and the transitions were fitted by a traditional line by line analysis using the SPFIT/SPCAT suite of programs[30] with the help of Loomis-Wood diagrams.[15] These diagrams facilitate the visual identification of individual spectral branches in complicated spectra with overlapping bands and/or high density of lines. In a given branch, only the $J$ quantum number changes by 1 along the series. The $K_a$ and $K_c$ values of the lower and upper states are fixed as determined by the selection rules. A Loomis-Wood diagram is obtained by cutting the spectrum in the neighborhood of the calculated transitions and pasting them one above the others for each $J''$ value of the branch. Consequently, the differences between the experimental transition frequencies with the calculated transition frequencies are represented horizontally for each $J''$ value of the branch. Ideally, a good assignment of the lines leads to symbols representing the experimental lines aligned vertically in the center of the Loomis-Wood diagram.

Examples of Loomis-Wood diagrams generated with the LWWa software[15,31] are given in Fig. 2, representing the evolution at each step of the analysis. Figures 2(a) and 2(b) show the Loomis-Wood diagrams for, respectively, the $^qP(3)$ and $^qR(3)$ branches with the estimated rotational constants from Eq. (2). Many series are distinguishable, but the good assignment, identified by the magenta and orange colours, respectively, is not obvious. Figures 2(c) and 2(d) give the diagram after the global optimization step using the EA program. The agreement is visible between the calculated and experimental transitions, but for high values of $J''$, the deviation of the peaks with respect to the centered vertical line calls for an improvement in the centrifugal distortion constants. Figures 2(e) and 2(f) are the diagrams with the final spectroscopic constants and demonstrate the importance of the refinement of the centrifugal distortion terms in the line by line analysis.

The standard spectroscopic analysis gives a definite set of experimental spectroscopic parameters for the main isotopologue, see Table I. We determined the centrifugal distortion constants up to the sextic order in power of $J$. The IR unitless standard deviation of 0.645 indicates that the experimental error of 0.000 15 cm$^{-1}$ is slightly overestimated. The fitted molecular parameters reproduce nicely the $\nu_5$ band of [35, 35].

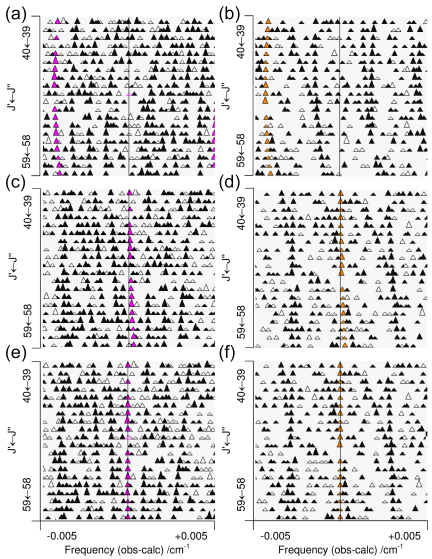



FIG. 2. Loomis-Wood diagrams of $^qP(3)$ (left column) and $^qR(3)$ (right column) branches for each step of the analysis of the main isotopologue [35, 35] of the $\nu_5$ band. Black triangles correspond to the assigned transitions of [35, 35] and the empty triangles correspond to unassigned transitions. (a) and (b) show the Loomis-Wood diagrams with the initial estimated rotational constants [from Eq. (2)] for, respectively, the $^qP(3)$ (magenta triangles) and $^qR(3)$ (orange triangles) branches. (c) and (d) give the diagrams after the global optimization step. (e) and (f) are the diagrams with the experimental spectroscopic constants after the refinement of the centrifugal distortion terms in the line by line analysis.

The resulting calculated spectrum for [35, 35] compared with the experimental $\nu_5$ band is given in Fig. 3. In particular, the patterns in each branch ($P$, $Q$, $R$) are reproduced.

The relative accuracy of the predicted band centers and rotational constants has been quantified using a $\delta$ parameter defined by

$$\delta = \frac{|\text{experimental} - \text{calculated}|}{\text{experimental}}.$$

The relative accuracy values follow each step of the analysis: estimated value from Eq. (2), refined value from Eq. (3), observed (from the maximal intensity of the Q branch in the experimental spectrum), and EA.

The relative accuracy of the predictions for the band centers and rotational constants has been estimated at each step of the analysis, and their evolutions are shown in Figs. 4(a) and 4(e), respectively. For the rotational constants, the EAs achieved a relative accuracy better than $10^{-4}$ while initial *ab initio* values at the MP2/6-311++G(3df,3pd) level of theory were close to 1%. The efficiency of EAs is also remarkable for the estimation of the rovibrational band centers with a reduction by 3 orders of magnitude compared to the initial *ab initio* values: relative accuracy of $3\times10^{-6}$ is reached for the $\nu_5$ band center.

TABLE I. Summary of the fitted parameters in the far-IR analysis of the $\nu_5$ band for the two isotopologues [35, 35] and [35, 37]. $1\sigma$ uncertainties[32] are quoted in parentheses in the unit of the last digit. Below are given the number $N$ of different experimental lines in the fit, maximum values of quantum number $J''_{\max}$ and associated $K''_{a\,\max}$ value, and the standard deviation. The unitless standard deviation of a set of $N$ calculated frequency transitions $f_i^{\text{calc.}}$ compared to a set of experimental frequency transitions $f_i^{\text{obs.}}$ measured with experimental errors $\Delta_i$ is defined as $\sqrt{\frac{1}{N}\sum_i\left(\frac{f_i^{\text{obs.}}-f_i^{\text{calc.}}}{\Delta_i}\right)^2}$. All parameters (except band centers and standard deviation) are given in MHz.

| | $\nu_5$ | |
|---|---|---|
| | [35, 35] | [35, 37] |
| $\nu$ | 13 785 076.733(166) | 13 732 558.918(193) |
| $\nu$ (cm$^{-1}$) | 459.820 664 8(55) | 458.068 859 0(64) |
| $A$ | 5 072.604 85(149) | 5 030.389 9(107) |
| $B$ | 2 809.808 63(48) | 2 736.642 41(225) |
| $C$ | 1 952.108 147(177) | 1 910.689 111(106) |
| $D_J\times10^3$ | 1.107 866(125) | 1.113 10(116) |
| $D_{JK}\times10^3$ | −2.274 28(99) | −4.503(41) |
| $D_K\times10^3$ | 7.049 2(32) | 13.481(116) |
| $\delta_J\times10^3$ | 0.392 099(67) | 0.399 37(58) |
| $\delta_K\times10^3$ | 1.376 09(52) | 0.454 9(162) |
| $\Phi_J\times10^9$ | 0.329 8(188) | |
| $\Phi_{JJK}\times10^6$ | 0.007 092(153) | |
| $\Phi_{JKK}\times10^6$ | −0.044 37(74) | |
| $\Phi_K\times10^6$ | 0.054 22(189) | |
| $\phi_J\times10^9$ | 0.203 8(96) | |
| $\phi_{JK}\times10^9$ | 2.927(94) | |
| $\phi_K\times10^6$ | 0.023 14(45) | |
| $N$ | 292 5 | 153 2 |
| $J''_{\max}$ | 114 | 125 |
| $K''_{a\,\max}$ | 37 | 17 |
| Standard deviation IR (cm$^{-1}$) | 0.000 10 | 0.000 14 |
| Unitless standard deviation IR | 0.645 | 0.938 |

### 3. Band center and rotational constants of the [35, 37] isotopologue

A second global optimization procedure of the band center and rotational constants was performed for the [35, 37] isotopologue. Here, all the parameters associated with the excited state of the main [35, 35] isotopologue are now frozen to the values obtained at the end of the standard spectroscopic analysis of that species. The guessed rotational constants for [35, 37] are refined by scaling the ground state experimental constants $[A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}$ of [35, 37] with the $\mathcal{F}^{exp.}_{\text{scaling}}$ factor, ratio of the experimental rotational constants of the ground and excited states of [35, 35], see Eq. (3):

$$[A, B, C]^{(v)}_{\text{refined}}[35, 37] = [A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}[35, 37]\times\mathcal{F}^{exp.}_{\text{scaling}},$$
$$\text{with } \mathcal{F}^{exp.}_{\text{scaling}} = \frac{[A, B, C]^{(v)}_{\text{exp.}}([35, 35])}{[A, B, C]^{G.S.}_{\text{exp.}}([35, 35])}. \quad (3)$$

The range of the band center for [35, 37] was again found by dividing the range of permitted values around the $Q$ branch (0.8 cm$^{-1}$) in smaller chunks (0.04 cm$^{-1}$). We selected the chromosome giving the best fitness among all the chunks and checked by visual comparison the agreement between the calculated and experimental spectra. A good determination of the rotational constants and band center was obtained for [35, 37] after 10 h of calculation.[29] For the same reason as the [35, 35] isotopologue, the distortion parameters of [35, 37] in the vibrational excited state have been kept frozen to the values of the corresponding ground state.



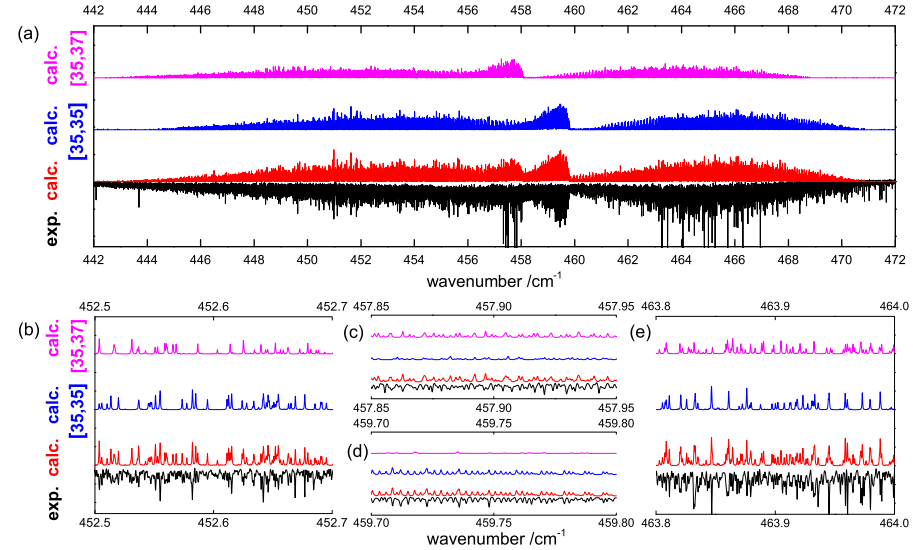



FIG. 3. (a) Experimental (black) and calculated spectra of $\nu_5$ band for the two most abundant isotopologues [35, 35] (blue) and [35, 37] (pink). The red spectrum is the global synthetic simulated spectrum for the two isotopologues. (b) Part of the $P$ branch. (c) Part of the $Q$ branch for [35, 37]. (d) Part of the $Q$ branch for [35, 35]. (e) Part of the $R$ branch.

### 4. Subsequent standard spectroscopic analysis of the [35, 37] isotopologue

The band center and the rotational constants for the $v_5 = 1$ state of the [35, 37] isotopologue obtained at the end of the global optimization procedure were once more fitted against the experimental data, and the centrifugal distortion terms are now released as well. The definitive set of experimental spectroscopic parameters are given in Table I. Although we determined the centrifugal distortion constants up to sextic order in power of $J$ for the [35, 35] isotopologue, we determined the centrifugal distortion terms up to the quartic order for the [35, 37] isotopologue because it was not possible to detect rovibrational transitions involving energy levels with sufficiently high $K_a$ values ($K''_{a\,\max} = 17$). The far-IR standard deviation is very close to the experimental error which implies that the spectrum is fitted at the experimental precision, as implied by the unitless RMS of 0.938 very close to 1. The resulting calculated spectrum for [35, 37] compared with the experimental $\nu_5$ band is given in Fig. 3. We note that all the patterns are reproduced in the simulated spectrum. Almost all the lines of the experimental spectrum are reproduced.

The evolution of the relative accuracy $\delta$ of the rovibrational band center and rotational constants can be found in Figs. 4(c) and 4(e). As for the [35, 35] isotopologue, the correspondence between the numerical values obtained after the EAs and the final experimental ones highlights the effectiveness of the EAs.

## C. Analysis of the $\nu_2$ band

The procedure to analyze the $\nu_2$ band follows very closely the footsteps of the $\nu_5$ analysis. The experimental spectrum was cleaned by removing the strongest $SO_2$ lines (simulated from molecular constants fitted in Ref. 23) and several $H_2O$ lines[24,25] but the weaker transitions of $SO_2$ were still present and mixed with the $SOCl_2$ lines. In addition, the congestion and the weak intensity of the rovibrational lines of $\nu_2$ resulted in a more difficult analysis compared to the $\nu_5$ band. As more lines are blended and many lines are close to the noise amplitude, more local maxima in the fitness function hypersurface make the localization of the global maximum tricky. Moreover, by removing parts of the spectrum containing strong $SO_2$ lines, many overlapped $SOCl_2$ lines have also been removed. For these reasons, the initial ranges of the rotational constants were chosen narrower than for the $\nu_5$ band (18 MHz for $A$, $B$ and $C$), and the experimental transitions were fitted to the asymmetric rotor Hamiltonian up to $J = 80$. For [35, 35] and [35, 37], the $Q$

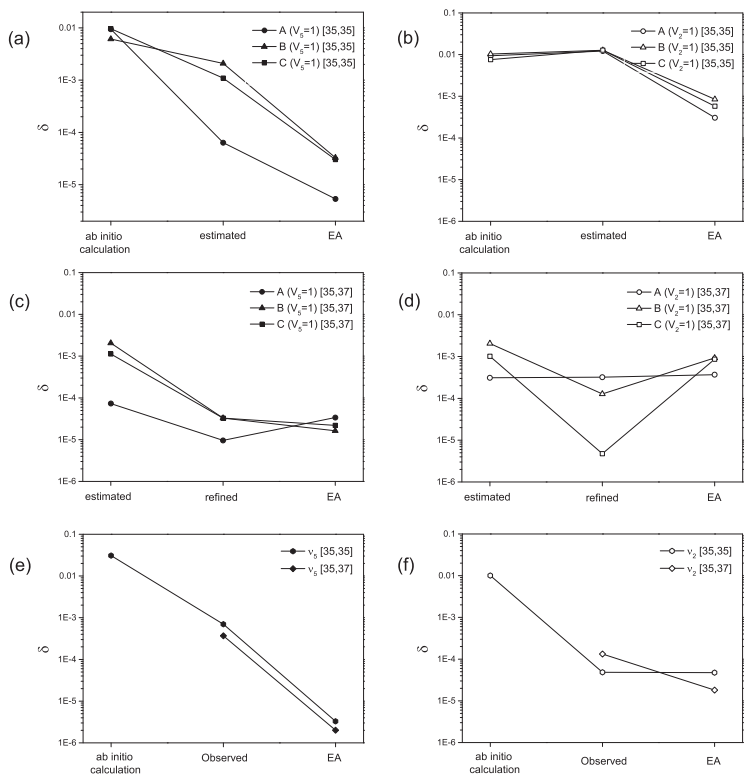



FIG. 4. Evolution in the log scale of the relative accuracy $\delta = |\text{experimental} - \text{calculated}|/\text{experimental}$ at each step of the analysis: *ab initio* calculation [at the MP2/6-311++G(3df,3pd) level of theory], estimated value from Eq. (2), refined value from Eq. (3), observed (from the maximal intensity of the Q branch in the experimental spectrum), and EA. $\delta$ is calculated for each EA optimized parameter: $A$, $B$, $C$ rotational constants and rovibrational band centers. (a) The rotational constants of [35, 35] of $\upsilon_5 = 1$, (b) the rotational constants of [35, 35] of $\upsilon_2 = 1$, (c) the rotational constants of [35, 37] of $\upsilon_5 = 1$, (d) the rotational constants of [35, 37] of $\upsilon_2 = 1$, (e) the band center of the two isotopologues of $\upsilon_5 = 1$, and (f) the band center of the two isotopologues of $\upsilon_2 = 1$.

branches were narrow and the initial range of permitted values for the band center (0.2 $cm^{-1}$) was not divided in chunks. The calculation time was only 148 and 142 min,[29] respectively, for the [35, 35] and [35, 37] isotopologues.

Figure 4 shows the evolution along the spectroscopic analysis of the relative accuracy $\delta$ for the rotational constants and rovibrational band centers of the $\nu_2$ fundamental band of [35, 35] and [35, 37]. For the rotational constants of [35, 35], the convergence towards the experimental value is nearly monotonic [Fig. 4(b)]. For [35, 37], the rotational constants [see Fig. 4(d)] obtained from the EA were not employed; instead we used the refined parameters $[A, B, C]^{(\upsilon_2=1)}_{\text{refined}}$ from Eq. (3). We noticed that the evaluation of the fitness function with the final experimental parameters of [35, 37] is slightly lower than the best value of the fitness function given by the global optimization (search of a global maximum) of the EA procedure. This problem can be explained by our use of two complementary methods: the line by line spectroscopic analysis of [35, 37] only uses clearly defined lines of this isotopologue while the global optimization uses the experimental spectrum with the possible existence of perturbed lines of the $SOCl_2$ isotopologues and the $SO_2$ molecule. In Fig. 4(f), the values of the band centers obtained after the EA step are very close to the experimental ones with relative $\delta$ values better than $10^{-4}$ whereas the relative accuracy of *ab initio* calculations are limited to 1%. It shows that the EA leads to a very good determination of all the band centers, crucial for good assignments with the Loomis-Wood diagrams. The final set of experimental spectroscopic parameters of [35, 35] and [35, 37] of the $\nu_2$ band are summed up in Table II. The far-IR standard deviations are very close to the estimated experimental error. The centrifugal distortion constants were determined up to



TABLE II. Summary of the fitted parameters in the far-IR analysis of the $\nu_2$ band. 1$\sigma$ uncertainties[32] are quoted in parentheses in the unit of the last digit. Below are given the number $N$ of different experimental lines in the fit, maximum values of quantum number $J''_{\max}$ and associated $K''_{a\,\max}$ value, and the standard deviation. See the caption of Table I for the definition of the unitless standard deviation. All parameters (except band centers and standard deviation) are given in MHz.

| | $\nu_2$ | |
|---|---|---|
| | [ 35, 35 ] | [ 35, 37 ] |
| $\nu$ | 14 992 447.162(208) | 14 940 637.482(298) |
| $\nu$ ($cm^{-1}$) | 500.094 207 2(69) | 498.366 022 3(100) |
| $A$ | 5 083.311 7(90) | 5 042.574 9(238) |
| $B$ | 2 823.404 04(212) | 2 749.443 0(58) |
| $C$ | 1 959.369 498(167) | 1 917.742 688(230) |
| $D_J \times 10^3$ | 1.038 85(79) | 0.805 9(38) |
| $D_{JK} \times 10^3$ | 1.166 6(144) | 2.417(75) |
| $D_K \times 10^3$ | –0.724(52) | 2.053(279) |
| $\delta_J \times 10^3$ | 0.344 77(40) | 0.234 12(192) |
| $\delta_K \times 10^3$ | 2.399 6(65) | 2.162(35) |
| $N$ | 142 9 | 854 |
| $J''_{\max}$ | 87 | 87 |
| $K''_{a\,\max}$ | 15 | 12 |
| Standard deviation IR ($cm^{-1}$) | 0.000 13 | 0.000 14 |
| Standard deviation IR unitless | 0.856 | 0.940 |

quartic order for the two [35, 35] and [35, 37] isotopologues. It was not possible to reach the sextic order constants with an acceptable uncertainty in the parameters. Compared with the $\nu_5$ band, the $\nu_2$ band was more congested with less intense lines, and it was not possible to assign transitions with $J > 87$ and $K_a > 15$ (see Tables I and II). The simulated spectra of [35, 35] and [35, 37] are represented in Fig. 5 and compared with the experimental spectrum. The spectra present a good agreement, each pattern can be easily recognized, especially in the Q branches. The experimental $\nu_2$ spectrum presents more remaining non-predicted weak lines than for the $\nu_5$ band due to $SO_2$.

## IV. SUBMILLIMETER SPECTRUM ANALYSIS

The new data gathered for the $\nu_2$ and $\nu_5$ bands allow the prediction of the pure rotational transitions in the $\upsilon_2 = 1$ and $\upsilon_5 = 1$ vibrational states. The experimental spectrum published in Ref. 4 is a room temperature absorption spectrum of $SOCl_2$ that has been probed in the submillimeter domain by the radiation generated from a frequency multiplier chain (Virginia Diodes, Inc.). All experimental details concerning the spectrometer and the experimental conditions have been reported previously in Refs. 33 and 4, respectively. The pure rotational transitions have been already assigned for the vibrational ground state of the three most abundant isotopologues [35, 35], [35, 37], and [37, 37] and for the vibrational excited states $\upsilon_3 = 1$ and $\upsilon_6 = 1$ of [35, 35].[4,7,16–20] Our paper completes the analysis by proposing an assignment for the pure rotational transitions of

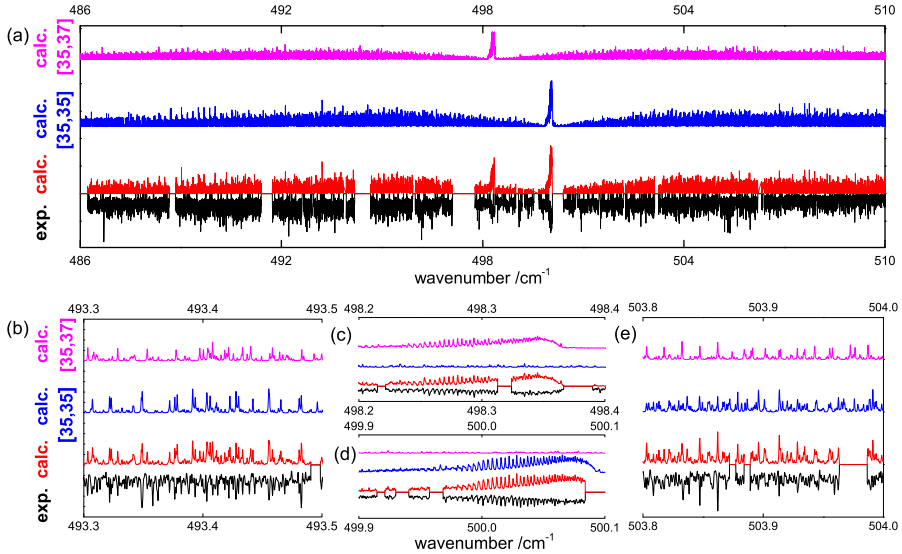



FIG. 5. (a) Experimental (black) and calculated spectra of the $\nu_2$ band for the two most abundant isotopologues [35, 35] (blue) and [35, 37] (pink). The red spectrum is the global synthetic simulated spectrum for the two isotopologues. (b) Part of the *P* branch. (c) Part of the *Q* branch for [35, 37]. (d) Part of the *Q* branch for [35, 35]. (e) Part of the *R* branch. Some parts of the spectrum have been removed for the EA procedure because they contained strong $SO_2$ and $H_2O$ lines.

TABLE III. Summary of the final fitted parameters in the rotational and rovibrational analyses of [35, 35]. 1$\sigma$ uncertainties[32] are quoted in parentheses in the unit of the last digit. Below are given the number $N$ of different experimental lines in the fit, maximum values of quantum number $J''_{\max}$ and associated $K''_{a\,\max}$ value, and the standard deviation. See the caption of Table I for the definition of the unitless standard deviation. All parameters (except indicated otherwise) are given in MHz.

| | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_2$ |
|---|---|---|---|
| $\nu$ | [5 810 457.503] | 13 785 076.908(114) | 14 992 446.403(214) |
| $\nu$ (cm$^{-1}$) | [193.816] | 459.820 670 6(38) | 500.094 181 9(71) |
| $A$ | 5 108.588 988(154) | 5 072.603 864(181) | 5 083.209 84(39) |
| $B$ | 2 814.471 870(78) | 2 809.806 675(142) | 2 823.426 43(32) |
| $C$ | 1 952.767 488(93) | 1 952.107 746(127) | 1 959.372 070(226) |
| $D_J \times 10^3$ | 1.117 762 7(148) | 1.107 538 0(296) | 1.060 820(66) |
| $D_{JK} \times 10^3$ | −2.218 849(64) | −2.278 275(118) | 0.928 374(224) |
| $D_K \times 10^3$ | 7.152 212(149) | 7.059 216(126) | −0.843 020(307) |
| $\delta_J \times 10^3$ | 0.394 297 8(66) | 0.391 992 2(143) | 0.355 380(33) |
| $\delta_K \times 10^3$ | 1.314 005(64) | 1.376 396(130) | 2.361 660(301) |
| $\Phi_J \times 10^9$ | 0.400 72(99) | 0.285 76(234) | 8.088 6(59) |
| $\Phi_{JJK} \times 10^6$ | 0.006 384 2(104) | 0.007 452 1(271) | −0.100 477(65) |
| $\Phi_{JKK} \times 10^6$ | −0.044 976 8(287) | −0.048 894(79) | −0.045 991(191) |
| $\Phi_K \times 10^6$ | 0.064 268(61) | 0.064 684(57) | 0.016 573(138) |
| $\phi_J \times 10^9$ | 0.221 27(50) | 0.185 48(123) | 4.019 00(312) |
| $\phi_{JK} \times 10^9$ | 1.404 6(79) | 3.257 1(195) | −18.391(50) |
| $\phi_K \times 10^6$ | 0.019 180 3(304) | 0.023 082(92) | −0.044 366(220) |
| $L_K \times 10^{12}$ | −0.239 9(70) | | |
| $N$ | 5 172 | 5 442 | 2 091 |
| $J''_{\max}$ | 106 | 114 | 90 |
| $K''_{a\,\max}$ | 64 | 60 | 60 |
| Standard deviation MW (MHz) | 0.091 316 | 0.136 071 | 0.168 047 |
| Standard deviation IR (cm$^{-1}$) | | 0.000 10 | 0.000 13 |
| Unitless standard deviation | 0.913 16 | 0.954 80 | 1.089 82 |

the $v_2 = 1$, $v_5 = 1$ and $v_4 = 1$ vibrational excited states of the [35, 35] isotopologue. The $\nu_4$ vibrational band is not IR-active; the $v_4 = 1$ state could only be analyzed in the submillimeter domain from pure rotational transitions induced by the permanent dipole moment and involving thermally populated levels in $v_4 = 1$. The analysis was performed with the AABS package from Kisiel[34,35] in parallel with SPFIT/SPCAT.[30] The rotational spectroscopic parameters together with a summary of the study for the $v_5 = 1$, $v_2 = 1$, and $v_4 = 1$ are given in Table III. Each contribution in the experimental spectrum is shown in Fig. 6(a). The comparison between experimental and calculated spectra is shown in Fig. 6(b) for two frequency ranges: 255-295 GHz (left) and 273.5-274.5 GHz (right). The $v_5 = 1$ and $v_2 = 1$ states are significantly higher in energy compared to $v_4 = 1$ and thus present weaker lines in the submillimeter domain. New rotational transitions have been assigned: 5172, 2517, and 662 lines for $v_4 = 1$, $v_5 = 1$, and $v_2 = 1$, respectively. Some of them are marked with triangles in the stick spectrum [Fig. 6(b)]. This analysis has permitted us to probe transitions with higher $J$ and $K_a$ values, thus improving the parameters obtained from the rovibrational analysis of $v_5 = 1$ and $v_2 = 1$ of [35, 35] (see Tables I and II). The far-IR standard deviations obtained in the rovibrational study were not deteriorated for the $v_5 = 1$ and $v_2 = 1$ states: for each of the states $v_5 = 1$, $v_2 = 1$, and $v_4 = 1$, the standard deviation from pure rotational lines ("standard deviation MW," see Table III) is in the range of the experimental error of 100 kHz, which is reflected by the dimensionless standard deviation very close to 1.

Because the Cl–S–Cl scissoring mode is barely far-IR active, no band center has been experimentally determined for $v_4 = 1$. Nevertheless, the submillimeter analysis of the pure rotation in the $\nu_4$ excited state gave access to the rotational constants with a degree of precision similar to the other bands. Indeed, the $\nu_4$ state is the lowest-energy vibrational mode of $SOCl_2$ with an estimated anharmonic frequency of 193.816 cm$^{-1}$ at the MP2/6-311++G(3df,3pd) level of theory, and the intensity of the rotational lines is comparable to the ground state lines of the intensity of the [37, 37] isotopologue (see Fig. 6). Unlike the submillimeter assignments of vibrational satellites from the $v_6 = 1$ and $v_3 = 1$ states where the distortion constants were limited to sextic order, the octic order $L_K$ term has been fitted for $v_4 = 1$. Finally, due to the weakness of the line intensities, it was not possible to assign rotational transitions in the vibrationally excited states for the less abundant isotopologues.

## V. GLOBAL FIT FOR THE THIONYL CHLORIDE

A global fit for each isotopologue was performed that include the assignments of the previous analyses[4,7,16–20] and the new data measured in the present study. Table IV sums up the origin of the different data. The global fits include 38 910 and 15 258 experimental lines, with 104 and 54 fitted



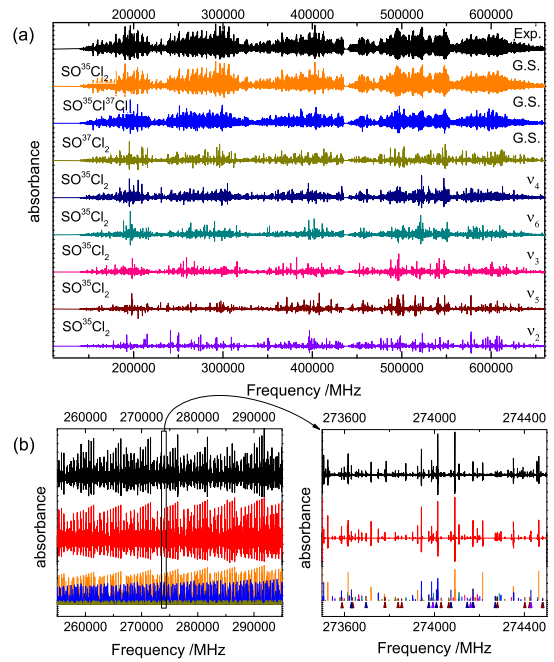



FIG. 6. (a) Experimental submillimeter spectrum of thionyl chloride (in black) and all the experimental individual contributions considered in the analysis. Note that the experimental output power varies with the multiplication stages [140-220 GHz (×18), 220-330 GHz (×27), 330-440 GHz (×36), 440-660 GHz (×54)]. (b) Comparison between the experimental spectrum (in black), the global synthetic simulation (in red), and the stick spectrum of the individual contributions [the colour of each contribution agrees with panel (a)]. The triangles on the 273.5-274.5 GHz stick spectrum mark the rotational lines newly assigned in this study.

parameters, respectively, for [35, 35] and [35, 37]. The parameters obtained from this fit can be found in Table V.

The combination of the different assignments in the global fit does not deteriorate the standard deviation of the fit and the accuracies of the fitted parameters compared to individual band analyses. In Fig. 7, the rovibrational energy levels from [35, 35] have been calculated up to $J = 80$ from the parameters of the five lowest energy fundamental vibrational bands (see Table V). The vibrational centers of two combination bands $\nu_4 + \nu_6$ and $2\nu_4$ calculated at the anharmonic MP2/6-311++G(3df,3pd) level of theory are indicated. For the fundamental bands, the solid lines represent the energy of the relative equilibria, i.e., the energy of the classical stationary axes of rotation.[36–38] Figure 7 shows that an overlap between the different bands starts to appear for $J > 20$. Nevertheless, all the experimental transitions could be fitted without consideration of any effective Coriolis or Fermi interactions between fundamental and combination bands. Indeed, the Loomis-Wood analysis used in the vibrationally excited rotational transition assignments never shows any signature of possible interaction. However, in Table V, we can immediately notice that the quartic and sextic distortion constants for all excited vibrational modes are very close to the ground state values except for the $v_2 = 1$ level where several distortion constants are quite different in value. It suggests that the SCl symmetric stretching vibration is more strongly coupled to the rotation compared to the other vibrational modes. The possibility of an interaction with an other state could not be totally excluded ($\nu_4 + \nu_6$ is the closest level to $\nu_2$) but we did not find any evidence of this perturbation.

TABLE IV. Origin of the data used in the global fit.

| Reference | [35, 35] | [35, 37] |
|---|---|---|
| 19 | G.S. ← G.S. | |
| 20 | G.S. ← G.S. | G.S. ← G.S. |
| 17 | | G.S. ← G.S. |
| 16 | | G.S. ← G.S. |
| 18 | G.S. ← G.S. | |
| 7 | $v_3$ ← G.S., $v_6$ ← G.S. | |
| 4 | G.S. ← G.S., $v_3$ ← $v_3$, $v_6$ ← $v_6$, $v_3$ ← G.S., $v_6$ ← G.S. | G.S. ← G.S., $v_3$ ← G.S. $v_6$ ← G.S. |
| This work | $v_2$ ← $v_2$, $v_5$ ← $v_5$, $v_4$ ← $v_4$, $v_2$ ← G.S., $v_5$ ← G.S. | $v_2$ ← G.S., $v_5$ ← G.S. |

## VI. PREDICTIVE POWER OF COUPLED-CLUSTER CALCULATIONS

All the *ab initio* calculations presented in this study have been performed at the MP2/6-311++G(3df,3pd) level of theory.

TABLE V. Summary of the fitted parameters in the global fit, number $N$ of different experimental lines and standard deviation. $1\sigma$ uncertainties[32] are quoted in parentheses in the unit of the last digit. The values in square brackets have been kept fixed to the values of the ground state in the global fit.[4] See the caption of Table I for the definition of the unitless standard deviation. Values indicated by [4] have been kept fixed according to the *ab initio* values found in Ref. 4. All parameters (except indicated otherwise) are given in MHz. For the [35, 37] isotopologue, no experimental values of $\nu_4$ are included because no assignment of the excited states of the submillimeter spectrum was possible.

| | [35, 35] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | GS | $\nu_4$ | $\nu_6$ | $\nu_3$ | $\nu_5$ | $\nu_2$ |
| $\nu$ | | [5 810 457.503] | 8 505 880.092(93) | 10 371 817.238(93) | 13 785 076.825(119) | 14 992 446.406(195) |
| $\nu$ (cm$^{-1}$) | | [193.816] | 283.7619 7(31) | 345.966 583 3(31) | 459.820 667 8(40) | 500.094 182 0(63) |
| $A$ | 5 086.748 253 8(117) | 5 108.588 988(168) | 5 074.500 612(147) | 5 079.016 861(138) | 5 072.603 762(188) | 5 083.209 83(36) |
| $B$ | 2 822.530 070 7(108) | 2 814.471 870(84) | 2 826.464 556(83) | 2 816.388 811(88) | 2 809.806 700(147) | 2 823.426 440(293) |
| $C$ | 1 960.313 909 2(89) | 1 952.767 488(101) | 1 959.792 902(84) | 1 958.578 914(97) | 1 952.107 813(133) | 1 959.372 087(206) |
| $D_J \times 10^3$ | 1.125 141 1(35) | 1.117 762 7(161) | 1.134 571 6(148) | 1.125 066 6(173) | 1.107 544 1(309) | 1.060 820(60) |
| $D_{JK} \times 10^3$ | −2.226 751 8(265) | −2.218 849(70) | −2.199 020(73) | −2.236 782(69) | −2.278 293(122) | 0.928 383(204) |
| $D_K \times 10^3$ | 6.987 419(74) | 7.152 212(162) | 6.900 814(118) | 7.000 837(112) | 7.059 185(131) | −0.843 033(280) |
| $\delta_J \times 10^3$ | 0.394 369 37(157) | 0.394 297 8(72) | 0.395 681 0(74) | 0.393 310 8(91) | 0.391 990 6(149) | 0.355 380 6(297) |
| $\delta_K \times 10^3$ | 1.248 369(34) | 1.314 005(70) | 1.249 262(70) | 1.238 510(90) | 1.376 406(135) | 2.361 658(274) |
| $\Phi_J \times 10^9$ | 0.417 539(303) | 0.400 72(107) | 0.426 68(98) | 0.401 95(122) | 0.286 17(245) | 8.088 5(53) |
| $\Phi_{JJK} \times 10^6$ | 0.005 663 3(62) | 0.006 384 2(113) | 0.005 397 9(114) | 0.005 591 0(141) | 0.007 450 8(283) | −0.100 479(59) |
| $\Phi_{JKK} \times 10^6$ | −0.041 565 8(193) | −0.044 976 8(312) | −0.041 310 9(312) | −0.040 152(42) | −0.048 894(82) | −0.045 983(174) |
| $\Phi_K \times 10^6$ | 0.059 657(33) | 0.064 268(67) | 0.059 133(43) | 0.058 436(46) | 0.064 680(59) | 0.016 567(126) |
| $\phi_J \times 10^9$ | 0.222 193(143) | 0.221 27(55) | 0.218 79(53) | 0.215 72(69) | 0.185 37(128) | 4.019 04(284) |
| $\phi_{JK} \times 10^9$ | 1.201 0(40) | 1.404 6(86) | 1.109 9(86) | 1.108 3(112) | 3.257 8(204) | −18.391(45) |
| $\phi_K \times 10^6$ | 0.017 002 9(200) | 0.019 180(33) | 0.017 341 9(311) | 0.015 719(48) | 0.023 082(96) | −0.044 376(200) |
| $L_K \times 10^{12}$ | −0.180 6(43) | −0.239 9(77) | [−0.180 6] | [−0.180 6] | | |
| $N$ | 9 363 | 5 172 | 7 760 | 9 082 | 5 442 | 2 091 |
| Standard deviation | MW: 0.100 017 MHz/far-IR: 0.000 12 cm$^{-1}$/unitless: 0.993 13 | | | | | |

| | [35, 37] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | GS | $\nu_4$ | $\nu_6$ | $\nu_3$ | $\nu_5$ | $\nu_2$ |
| $\nu$ | | | 8 455 900.87(41) | 10 316 192.76(35) | 13 732 558.936(216) | 14 940 637.49(33) |
| $\nu$ (cm$^{-1}$) | | | 282.058 492(13) | 344.111 150(11) | 458.068 859 6(72) | 498.366 023(11) |
| $A$ | 5 044.367 089(127) | | 5 032.282 14(169) | 5 036.686 6(58) | 5 030.390 3(118) | 5 042.574 8(262) |
| $B$ | 2 748.942 296(60) | | 2 752.440 67(48) | 2 742.964 17(123) | 2 736.642 37(248) | 2 749.443 0(64) |
| $C$ | 1 918.657 984(64) | | 1 918.703 17(32) | 1 916.957 178(295) | 1 910.689 110(124) | 1 917.742 719(258) |
| $D_J \times 10^3$ | 1.072 545 9(100) | | 1.135 913(37) | 1.092 708(243) | 1.113 03(128) | 0.805 9(42) |
| $D_{JK} \times 10^3$ | −2.133 234(44) | | −2.194 09(33) | −2.242 6(39) | −4.501(45) | 2.417(82) |
| $D_K \times 10^3$ | 6.868 634(127) | | 6.824 13(148) | 6.973 5(206) | 13.476(129) | 2.053(307) |
| $\delta_J \times 10^3$ | 0.373 416 1(46) | | 0.396 376 4(230) | 0.393 767(126) | 0.399 34(64) | 0.234 12(211) |
| $\delta_K \times 10^3$ | 1.230 534(47) | | 1.255 594(263) | 1.241 02(207) | 0.455 7(179) | 2.162(39) |
| $\Phi_J \times 10^9$ | 0.382 34(61) | | [0.382 34] | [0.382 34] | | |
| $\Phi_{JJK} \times 10^6$ | 0.005 410 6(77) | | [0.005 410 6] | [0.005 410 6] | | |
| $\Phi_{JKK} \times 10^6$ | −0.039 788 8(230) | | [−0.039 788 8] | [−0.039 788 8] | | |
| $\Phi_K \times 10^6$ | 0.058 070(54) | | [0.058 070] | [0.058 070] | | |
| $\phi_J \times 10^9$ | 0.203 364(314) | | [0.203 364] | [0.203 364] | | |
| $\phi_{JK} \times 10^9$ | 1.167 7(55) | | [1.167 7] | [1.167 7] | | |
| $\phi_K \times 10^6$ | 0.016 741 3(243) | | [0.016 741 3] | [0.016 741 3] | | |
| $L_K \times 10^{12}$ | −0.221 6(64) | | [−0.221 6] | [−0.221 6] | | |
| $N$ | 7 770 | | 2 498 | 2 604 | 1 532 | 854 |
| Standard deviation | MW: 0.090 167 MHz/far-IR: 0.000 292 cm$^{-1}$/unitless: 1.035 56 | | | | | |

We have chosen this method of calculation since it can determine rotational constants, and harmonic and anharmonic vibrational frequencies for medium-sized molecules with acceptable accuracy and with reasonable computational cost using computing clusters that are now commonly accessible. A better quantitative agreement is obtained (at much higher computational cost) by using coupled cluster techniques such as the coupled-cluster singles and doubles (CCSD) level augmented by a perturbative treatment of triple excitations, CCSD(T).[39] Therefore the high-resolution spectroscopic study of $SOCl_2$ presented here was complemented with quantum-chemical calculations using the CCSD(T) method.



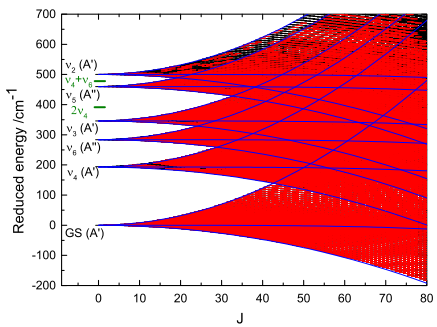



FIG. 7. Calculated rovibrational energies for the vibrational ground state, the $\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5$, and $\nu_6$ bands of [35, 35] up to $J = 80$. To improve visibility, we did not plot the rovibrational energies $E$ but the reduced energies $E - B^{(v)} J\,(J+1)$. The red levels belong to assigned experimental transitions. Each band is computed with its own effective rotational constant $B^{(v)}$. The curves represent the energy of the classical stationary axes of rotation (relative equilibria). The two green levels represent the energy level of the $\nu_4 + \nu_6$ (474.017 cm$^{-1}$) combination band and the 2 $\nu_4$ (387.023 cm$^{-1}$) overtone band calculated at the anharmonic MP2/6-311++G(3df,3pd) level of theory.[7]

All calculations were performed using the Cfour suite of programs.[40] See Ref. 4 for more details on the calculations and Ref. 41 for the general strategies used.

The rotation-vibration interaction constants, resultant rotational constants, and harmonic and anharmonic vibrational frequencies at the CCSD(T) level are summarized in the supplementary material. The rotational constants of the $v_2 = 1$ and $v_5 = 1$ states computed with this method have been compared with those determined from EAs for the [35, 35] and [35, 37] isotopologues. In the case of $v_5 = 1$, the rotational constants determined by EAs are closer to the final experimental values compared to the CCSD(T) constants. As example, for the $A$ rotational constant of $v_5 = 1$, the relative accuracy $\delta$ of EAs is one order of magnitude better than that of the coupled cluster calculations. This is not the case for $v_2 = 1$, where the CCSD(T) computations and the EAs procedure provide the same level of accuracy for the prediction of the rotational constants. While the prediction of rotational constants by the CCSD(T) method can be considered more or less competitive with their determination by the EAs, the most advanced quantum chemistry methods do not compete yet with the EAs determination of the vibrational band centers. Indeed, when we confront the two methods for the predictions of the $\nu_2$ and $\nu_5$ vibrational band centers for both isotopologues, the EAs relative accuracies are improved by three orders of magnitude compared to the CCSD(T) anharmonic force field calculations.

## VII. CONCLUSIONS

The $SOCl_2$ high-resolution spectrum of the $\nu_2$ and $\nu_5$ bands measured in the far-IR domain at the SOLEIL synchrotron facility has been assigned in spite of the large density of lines and the presence of the $\nu_2$ fundamental band of $SO_2$. Our strategy consisted in using an evolutionary algorithm to adjust first the rotational constants and vibrational band centers of the main isotopologues by maximizing the overlap between the experimental and the calculated spectra. The accuracy of these parameters was good enough for them to be used as starting values in the traditional line-by-line spectroscopic analysis. In addition to saving time in the analysis, these two approaches are complementary and become very powerful for the analysis of very congested spectra. The obtained parameters for the $v_2 = 1$ and $v_5 = 1$ vibrational states of the [35, 35] have been refined in the analysis of a pure rotational submillimeter spectrum. The pure rotational transitions in the $v_4 = 1$ vibrational state inactive in the far-IR have been assigned in the same submillimeter spectrum. A global fit using the rotational and rovibrational assignments has been performed, revealing no major resonance in the energy levels of the main isotopologue. In addition to the global analysis of the fundamental low-lying vibrational modes of $SOCl_2$, this article highlights a particularly efficient method to untangle a difficult assignment in very dense high resolution-rovibrational spectra. Even with the CCSD(T) method, the predicted anharmonic vibrational band centers cannot reach the level of accuracy obtained by the EAs procedure. The relative accuracies of the EAs rotational constants in the $v_2 = 1$ and $v_5 = 1$ vibrational states for [35, 35] and [35, 37] isotopologues are competitive with those obtained with the highest level of theory of quantum chemical methods. Finally, the analysis of the $\nu_1$ symmetric ($A'$) mode which corresponds to the SO stretching mode remains to be performed. This mode calculated at 1259 cm$^{-1}$ in a CCSD(T)/cc-pV(T+$d$)Z computation of anharmonic frequencies belongs to the mid-IR region. A step in the direction of a global knowledge of the IR spectrum, including the overtone and combination bands, could be realized with the construction of a six-dimensional potential energy surface of $SOCl_2$.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

See supplementary material for the results of CCSD(T) calculations. The rotation-vibration interaction constants $\alpha_i$ and the resulting *ab initio* rotational constants for each $v_i = 1$ excited states of $^{32}S^{16}O^{35}Cl_2$ and $^{32}S^{16}O^{35}Cl^{37}Cl$ isotopologues are given in the first table. *Ab initio* harmonic and anharmonic vibrational frequencies and intensities are listed in the second table.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Ph.D. financial supports of Anthony Roucou, i.e., the region Haut-de-France and the French Délégation Générale pour l'Armement. A. Roucou was awarded an EOLE fellowship (excellence scholarship of the Franco-Dutch network) which permitted him to visit W. L. Meerts at Radboud Universiteit, Nijmegen, The Netherlands. Some of the computations presented in this paper were carried out using the CALCULCO computing platform, supported by SCoSI/ULCO (Service Commun du Système d'Information de l'Université du Littoral Côte d'Opale). The authors are grateful to SOLEIL for beamtime allocation on the AILES beamline under

Proposal No. 20141064; we thank Pascale Roy, Olivier Pirali, and the AILES team. The submillimeter work is supported by the French Délégation Générale pour l'Armement (Projet de Recherche Exploratoire et Innovation No. 06.34.037). S.T. acknowledges support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) through Grant No. SCHL 341/15-1 and the Regional Computing Center of the Universität zu Köln for computing time on the DFG-funded High Performance Computing system CHEOPS.

[1]T. J. Johnson, R. S. Disselkamp, Y.-F. Su, R. J. Fellows, M. L. Alexander, and C. J. Driver, J. Phys. Chem. A **107**, 6183 (2003).
[2]L. A. Corio, T. S. Ziolkowski, J. K. Walker, W. B. Jones, B. William, and T. Belisle, in *Proceedings of the Air and Waste Management Association's Annual Meeting & Exhibition* (A&WMA, 1996), p. 16.
[3]Y. L. Chang and M. S. Strano, J. Am. Chem. Soc. **130**, 1766 (2008).
[4]M.-A. Martin-Drumel, A. Roucou, G. G. Brown, S. Thorwirth, O. Pirali, G. Mouret, F. Hindle, M. C. McCarthy, and A. Cuisset, J. Chem. Phys. **144**, 084305 (2016).
[5]A. P. Uthman, P. J. Demlein, T. D. Allston, M. C. Withiam, M. J. McClements, and G. A. Takacs, J. Phys. Chem. **82**, 2252 (1978).
[6]D. E. Martz and R. T. Lagemann, J. Chem. Phys. **22**, 1193 (1954).
[7]M.-A. Martin-Drumel, G. Mouret, O. Pirali, and A. Cuisset, J. Mol. Spectrosc. **315**, 30 (2015).
[8]W. L. Meerts, M. Schmitt, and G. C. Groenenboom, Can. J. Chem. **82**, 804 (2004).
[9]W. L. Meerts and M. Schmitt, Int. Rev. Phys. Chem. **25**, 353 (2006).
[10]J. A. Hageman, R. Wehrens, R. de Gelder, W. L. Meerts, and L. M. C. Buydens, J. Chem. Phys. **113**, 7955 (2000).
[11]J. Wilke, M. Wilke, W. L. Meerts, and M. Schmitt, J. Chem. Phys. **144**, 044201 (2016).
[12]G. M. P. Just, P. Rupper, T. A. Miller, and W. L. Meerts, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 4773 (2010).
[13]J. van Wijngaarden, D. Desmond, and W. L. Meerts, J. Mol. Spectrosc. **315**, 107 (2015).
[14]J.-B. Brubach, L. Manceron, M. Rouzieres, O. Pirali, D. Balcon, F. K. Tchana, V. Boudon, M. Tudorie, T. Huet, A. Cuisset *et al.*, AIP Conf. Proc. **1214**, 81–84 (2010).
[15]F. W. Loomis and R. W. Wood, Phys. Rev. **32**, 223 (1928).
[16]I. Merke and H. Dreizler, Z. Naturforsch. A **47**, 1150 (1992).
[17]A. Dubrulle, D. Boucher, and C. R. Hebd, Séances Acad. Sci. Sér. B **274**, 1426 (1972).
[18]H. S. P. Müller and M. C. L. Gerry, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **90**, 3473 (1994).
[19]J. Burie, J.-L. Destombes, A. Dubrulle, G. Journel, and C. R. Hebd, Séances Acad. Sci. Sér. B **267**, 48 (1968).
[20]G. Journel, Ph.D. thesis, University of Lille, 1969.
[21]D. Jacquemart, L. Gomez, N. Lacome, J.-Y. Mandin, O. Pirali, and P. Roy, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **111**, 1223 (2010).
[22]Sigma-Aldrich, Thionyl chloride, reagent grade, 97%, reference 320536, 2016.
[23]W. J. Lafferty, J.-M. Flaud, R. L. Sams, and E. H. Abib Ngom, J. Mol. Spectrosc. **252**, 72 (2008).
[24]V.-M. Horneman, R. Anttila, S. Alanko, and J. Pietilä, J. Mol. Spectrosc. **234**, 238 (2005).
[25]F. Matsushima, H. Odashima, T. Iwasaki, S. Tsunekawa, and K. Takagi, J. Mol. Struct. **352**, 371 (1995).
[26]N. Hansen and A. Ostermeier, Evol. Comput. **9**, 159 (2001).
[27]N. Hansen and S. Kern, "Evaluating the CMA evolution strategy on multimodal test functions," in *Proceedings of Parallel Problem Solving from Nature–PPSN VIII: 8th International Conference, Birmingham, UK, September 18-22, 2004*, Lecture Notes in Computer Science, edited by X. Yao, E. K. Burke, J. A. Lozano, J. Smith, J. J. Merelo-Guervós, J. A. Bullinaria, J. E. Rowe, P. Tiño, A. Kabán, and H.-P. Schwefel (Springer, Berlin, Heidelberg, 2004), Vol. 3242, pp. 282–291.
[28]M. Schmitt and W. L. Meerts, "Rotationally resolved electronic spectroscopy and automatic assignment techniques using evolutionary algorithms," in *Handbook of High-Resolution Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom, 2011), pp. 1345–1371.
[29]We ran the EA program parallel on 20 cores of Intel Xeon E5-2430L processors at 2.4 GHz. The time mentioned is the wall-clock time.
[30]H. M. Pickett, J. Mol. Spectrosc. **148**, 371 (1991).
[31]W. Łodyga, M. Kreglewski, P. Pracna, and Š. Urban, J. Mol. Spectrosc. **243**, 182 (2007).
[32]Documentation for SPFIT and SPCAT, https://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/calpgm/spinv.pdf, section Format of the .par file and .var files, FRAC keyword. See also http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/asym/pickett/crib.htm#frac.
[33]G. Mouret, M. Guinet, A. Cuisset, L. Croizé, S. Eliet, R. Bocquet, and F. Hindle, IEEE Sens. J. **13**, 133 (2013).
[34]Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, and L. Pszczółkowski, J. Chem. Phys. **109**, 10263 (1998).
[35]Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, and L. Pszczółkowski, J. Mol. Spectrosc. **199**, 5 (2000).
[36]W. G. Harter, Comput. Phys. Rep. **8**, 319 (1988).
[37]D. A. Sadovskiĭ and B. I. Zhilinskiĭ, Mol. Phys. **65**, 109 (1988).
[38]G. Dhont, D. Sadovskiĭ, B. Zhilinskiĭ, and V. Boudon, J. Mol. Spectrosc. **201**, 95 (2000).
[39]K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **157**, 479 (1989).
[40]CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, and P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, F. Engel, R. Faber, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Juslius, K. Klein, W. J. Lauderdale, F. Lipparini, D. A. Matthews, T. Metzroth, L. A. Mck, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowicz, A. Tajti, J. Vzquez, F. Wang, and J. D. Watts and the integral packages MOLECULE ( J. Almlfand P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS ( T. Helgaker, H. J. A. Jensen, P. Jrgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wllen. For the current version, see http://www.cfour.de.
[41]C. Puzzarini, J. F. Stanton, and J. Gauss, Int. Rev. Phys. Chem. **29**, 273 (2010).

# Towards the Detection of Explosive Taggants: Microwave and Millimetre-Wave Gas-Phase Spectroscopies of 3-Nitrotoluene

Anthony Roucou,*[a] Isabelle Kleiner,[b] Manuel Goubet,[c] Sabath Bteich,[c] Gael Mouret,[a] Robin Bocquet,[a] Francis Hindle,[a] W. Leo Meerts,[d] and Arnaud Cuisset*[a]

The monitoring of gas-phase mononitrotoluenes is crucial for defence, civil security and environmental interests because they are used as taggant for TNT detection and in the manufacturing of industrial compounds such as dyestuffs. In this study, we have succeeded to measure and analyse at high-resolution a room temperature rotationally resolved millimetre-wave spectrum of *meta*-nitrotoluene (3-NT). Experimental and theoretical difficulties have been overcome, in particular, those related to the low vapour pressure of 3-NT and to the presence of a $CH_3$ internal rotation in an almost free rotation regime ($V_3 = 6.7659(24)$ cm$^{-1}$). Rotational spectra have been recorded in the microwave and millimetre-wave ranges using a supersonic jet Fourier Transform microwave spectrometer ($T_{rot} <$ 10 K) and a millimetre-wave frequency multiplication chain ($T = 293$ K), respectively. Spectral analysis of pure rotation lines in the vibrational ground state and in the first torsional excited state supported by quantum chemistry calculations permits the rotational energy of the molecule, the hyperfine structure due to the $^{14}$N nucleus, and the internal rotation of the methyl group to be characterised. A line list is provided for future in situ detection.

## 1. Introduction

In recent years, intensive research has failed to develop a compact and low-cost explosive vapour sensor with a part per billion limit of detection capable of replacing the trained canine. Although high-resolution rovibrational spectroscopy has proven to be a powerful tool for the detection, identification and quantification of gas-phase molecular species of atmospheric and astrophysical interest, the optical methods employed have encountered the problem of room temperature detection of weakly volatile explosive vapours due to a lack of sensitivity. Indeed, energetic compounds have very low vapour pressures at room temperature. For example, TNT is one of the most volatile energetic materials, with a vapour pressure of 1.3 mPa at 300 K.[1] Vapour pressures of most of the other energetic materials such as cyclo-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine (RDX) and pentaerythritol tetranitrate (PETN) are significantly lower by several orders of magnitude. On the basis of this observation, the gas-phase spectroscopic measurement of explosives requires a shift towards the most sensitive methods of detection

In 2004, D. S. Moore published a review dealing with instrumentation for trace detection of explosives.[2] Several spectroscopic techniques were considered, but each of them presents some specific disadvantages for the unambiguous detection of the explosive vapour: ultrasensitive photothermal deflection,[3] cavity-ringdown[4] and photoacoustic[5] IR methods, probing intense vibrational transitions, could be used to measure the gas-phase signatures of TNT and RDX classical explosives at a sub-ppm level but do not allow the unambiguous discrimination of compounds of the same family and isomers; Raman spectroscopy has been used to detect residual explosives in fingerprint samples[6] but its ability to detect very small solid samples failed in the gas phase because of a lack of sensitivity; finally, promising results on TNT detection have been obtained in the UV/Visible domain by laser photofragmentation[7] or single photon ionisation[8] but these methods did not exclude the possibility of the parent molecule fragmentation.

To somewhat alleviate the low-vapour-pressure problem for the detection of explosives, various taggants are used in many commercially manufactured explosives.[9] Isomers of mononitrotoluene are used as taggant for TNT detection (3-nitrotoluene (3-NT), 0.5%; or 2-nitrotoluene (2-NT), 0.5%). In addition to the defence and civil security interests, monitoring of nitrotoluene compounds is also relevant in industrial environmental topics because they are widely used in the manufacturing of dyestuffs, rubbers, pesticides and drugs,[10] and they are persistent in natural conditions. With a room temperature vapour pressure of about 10 Pa,[11] $10^4$ times higher than that of TNT, the gas-phase detection of mononitrotoluenes at trace levels with usual spectroscopic techniques is possible and some new spectral windows at larger wavelengths may be used. For these reasons, studies of new spectroscopic rotational and vibrational signatures of nitro-derivative vapours in the THz domain have been undertaken.

At room temperature, far-infrared (FIR) vibrational gas-phase cross-sections of the three isomeric forms of NT have been measured and assigned at low resolution ($\Delta\nu = 0.5$ cm$^{-1}$).[12] The results highlight the selectivity of gas-phase THz/FIR spectroscopy allowing an unambiguous identification of nitroaromatic compounds. In this study, rotational patterns have been observed and simulated but it was not possible to resolve the rotational structure of the rovibrational FIR bands. Despite the highest available resolution of the FTIR instrument ($10^{-3}$ cm$^{-1}$), the density of rovibrational lines is so great that it prevented their individual observation at room temperature. This is probably due to the low value of the rotational constants, hot bands and splitting due to large amplitude motions. Considering that the resolution of the rovibrational structure of FIR fundamental bands at very low temperature is out of reach,[13] the opportunity to probe pure rotational transitions of explosive taggants in the microwave (MW) and millimetre (mm) wavelength ranges using electronic sources with exceptional spectral purities has been considered. By targeting mononitrotoluene isomers, experimental and theoretical difficulties should be overcome. From an experimental point of view, high-performance instrumentation is required to ensure the sensitivity and selectivity for these molecules. Indeed, high sensitivity is needed to measure weak signals with sufficient signal-to-noise ratio (S/N) at room temperature and high-resolution measurements are essential to resolve the heavily congested spectra.

Concerning the spectroscopic analysis, a specific effective Hamiltonian taking into account large amplitude motion and hyperfine structure was required. Especially, the internal rotation of the methyl group, depending on the barrier height and therefore on the isomeric form, has to be specifically treated. According to this, although rotational spectra of nitrobenzene compounds have been measured and analysed in the early 70s,[14] no high-resolution rotational studies have been carried out on nitrotoluenes. To date, a limited number of systems containing both almost free internal rotors and a nitrogen atom (quadrupolar nucleus) have been studied by rotational spectroscopy.[15,16]

To our knowledge, the only attempt to resolve rotationally the gas-phase spectra of an explosive taggant was performed in 2006, by Foltynowicz et al.,[17] using medium-resolution THz-Time Domain Spectroscopy. This study emphasises the difficulty to measure the gas-phase rotational spectrum of an explosive derivative such as 2,4-dinitrotoluene (2,4-DNT). Indeed, the best results were obtained with a static pressure lower than 0.005 Pa at 150 °C for 4 hours. Only the pure rotation pattern of the 2,4-DNT vapour was observed below 0.5 THz with a relatively poor S/N (< 3). No assignment of individual rotational transitions was performed because of the insufficient resolution and sensitivity. In this study, we present the first high-resolution gas-phase analysis of an explosive taggant of TNT: 3-NT. The geometry of the molecule, in the Principal axis orientation (PAM), optimised at the MP2/cc-VQZ level of theory is presented in Figure 1. 3-NT is a prolate asymmetric top ($\kappa = -0.75$) belonging to the $G_6$ Permutation Inversion group (a $C_s$ frame and a $C_{3v}$ top for the methyl group)[18] with a strong permanent dipole moment ($\mu \approx 5.4$D) in the (a,b) plane (cf. Figure 1).

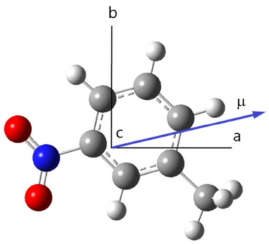



**Figure 1.** Geometry of the 3-nitrotoluene in the principal axis orientation optimised at the MP2/cc-pVQZ level of theory.

With the support of high level electronic structure calculations, the jet-cooled MW spectrum was first measured and fitted using the BELGI-$C_s$-hyperfine code, providing a set of ground-state molecular constants allowing the lowest energy levels (up to $J = 11$) to be determined, taking into account both the coupling between global rotation of 3-NT and the internal rotation of the methyl group as well as the nuclear quadrupole coupling (NQC) due to the $^{14}$N atom. The obtained constants have then been used as initial parameters for analysis of the room-temperature mm-wave spectrum. A global fit has been performed allowing the MW and mm-wave transition frequencies in the vibrational ground state and in the first torsional excited state ($\nu_{t_{CH_3}} = 0$ and 1, respectively) to be reproduced at the experimental accuracies. NQC constants, internal rotation potential and limitations of the model are specifically discussed.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Jet-Cooled MW Spectrum Analysis

The jet-cooled pure rotation spectrum of 3-NT was measured in the 4–20 GHz frequency range using the supersonic jet Fabry–Pérot Fourier-transform microwave (FP-FTMW) spectrometers of the PhLAM Laboratory in Lille (see Section 4.1).[19,20] Two sets of $J'_{K'_a,K'_c} \rightarrow J''_{K''_a,K''_c}$ rotational transitions (a-

[a] A. Roucou, Prof. G. Mouret, Prof. R. Bocquet, Dr. F. Hindle, Dr. A. Cuisset
Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA)
EA 4493, Université du Littoral Côte d'Opale
Maison de la Recherche en Environnement Industriel 2 (MREI2)
189A, Avenue Maurice Schumann
59140 Dunkerque (France)
E-mail: anthony.roucou@univ-littoral.fr
arnaud.cuisset@univ-littoral.fr

[b] Prof. I. Kleiner
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA)
CNRS UMR 7583, Universités Paris-Est Créteil & Paris Diderot
61 avenue du Général de Gaulle
F-94010 Créteil cedex (France)

[c] Dr. M. Goubet, S. Bteich
Université Lille 1, CNRS
UMR8523-PhLAM-Physique des Lasers Atomes et Molécules
F-59000 Lille (France)

[d] Prof. W. L. Meerts
Radboud University, Institute for Molecules and Materials
Felix Laboratory, Toernooiveld 7c
6525 ED Nijmegen (The Netherlands)

Supporting Information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under: https://doi.org/10.1002/cphc.201701266.


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

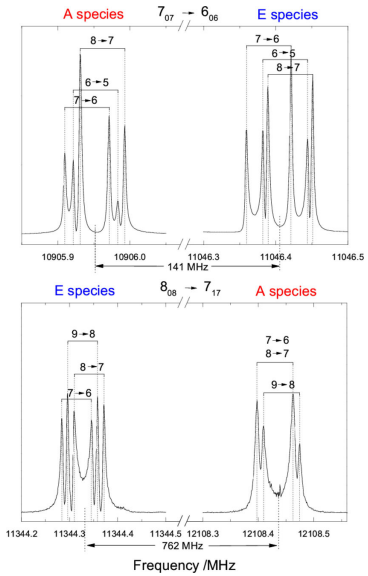



**Figure 2.** Experimental spectrum of [a]R-type ($7_{07} \rightarrow 6_{06}$, 50 co-added scans for A and E species) and [b]R-type ($8_{08} \rightarrow 7_{17}$, 300 and 1000 co-added scans for A and E species, respectively) MW transitions. The hyperfine structures due to the $^{14}$N quadrupolar nucleus are clearly observed (assignments the format $F' \rightarrow F''$).

type and b-type) observed around 11 GHz are displayed in Figure 2. Each multiplet is composed of six signals (the Doppler doublet of the three most intense NQC components). The methyl group of 3-NT undergoes internal rotation and causes all rotational lines to split into A and E components.[21,22] The height of the internal rotation barrier ($V_3$) has been estimated as 6.6 cm$^{-1}$ at the MP2/CBS (ZPE corrected) level of theory (see Section 4.3 for details). The internal rotation constant $F$ has been estimated from MP2/cc-pVQZ calculations as 5.4 cm$^{-1}$, leading to a reduced barrier height $s = \frac{4V_3}{9F} = 0.36$. With such a very low value, huge A-E splittings (from hundreds of MHz up to several GHz) were expected in the FP-FTMW spectrum and the A-E doublets cannot be straightforwardly identified even in the ground torsional state $v_{t_{CH_3}} = 0$. It should be noted that in such a molecule with E levels above the barrier height, the free rotor quantum number $m$ should be used instead of $v_{t_{CH_3}}$ as described by Ilyushin et al.[23,24] with the following connections: $v_{t_{CH_3}} = 0$ A$\rightarrow m=0$, $v_{t_{CH_3}} = 0$ E$\rightarrow m=\pm 1$, $v_{t_{CH_3}} = 1$ A$\rightarrow m=+3$, $v_{t_{CH_3}} = 1$ E$\rightarrow m=\pm 2$. However, $v_{t_{CH_3}}$ is used by the model presently implemented in BELGI-$C_s$-hyperfin, so we decided to keep the use of this quantum number.

In an initial step, using the SPFIT/SPCAT Pickett's programs (Watson-type semi-rigid rotor model in the I$^r$ representation of A reduction Hamiltonian),[25] the A components were assigned without taking into account the $CH_3$ internal rotation by performing an effective fit including, however, the $^{14}$N NQC term. Concerning the rotational constants, the fitting process was started using "hybrid" values from quantum chemistry calculations and taking into account the internal rotation correction for the A components using D. R. Herschbach formalism [see Eqs. (6) and (7) in Section 4.3]. Electric dipole moment components and NQC constants calculated at the MP2/cc-pVQZ level of theory have also been used as starting values (see Table S1 with all the calculated parameters used as starting values for the fit).

The BELGI-$C_s$-hyperfine code was then used, which is a slightly modified version of the BELGI-$C_1$-hyperfine code allowing for treatment of internal rotation effects with hyperfine structure for molecules with a planar frame.[16,26] The code uses the "Rho-Axis-method" (RAM) to minimise the torsion-rotation coupling in an effective Hamiltonian.[27] Like in BELGI-$C_1$-hyperfine, the present code deals with the effect of the weak NQC using a perturbation approach similar to that used for acetamide,[15] a Cs molecule with one methyl internal rotor.[16]

As starting values for the fit using the BELGI-$C_s$-hyperfine code, we used the calculated "hybrid" rotational constants corrected for A and E species according D. R. Herschbach (see Table 1 and Equation (6) and (7) in Section 4.3) and the calculated dipole moment components in the RAM axis system obtained by a rotation of $a$ and $b$ axes of an angle $\theta_{RAM} = -19.318°$ calculated from Eq. (9) (see Section 4.3). The NQC hyperfine parameters were taken from the SPFIT simulation and

**Table 1.** Rotational and torsion-rotation parameters for 3-NT from the BELGI-$C_s$-hyperfine code converted into the PAM system. The fitted parameters are compared to calculated values (see Section 4.3). All constants refer to the PAM system and statistical uncertainties are given in parentheses as one standard deviation in the last digits.

| | Unit | BELGI-$C_s$-hyperfine | Calculated |
|---|---|---|---|
| $A$ | MHz | 2662.853(33) | 2661.861[a] |
| $B$ | MHz | 982.0909(41) | 991.031[a] |
| $C$ | MHz | 721.63029(35) | 725.568[a] |
| $V_3$ | cm$^{-1}$ | 6.7659(24) | 6.63[b] |
| $V_6$ | cm$^{-1}$ | 0.02333(22) | |
| $\rho$ | unitless | 0.01273920(48) | 0.001267[c] |
| $F$ | cm$^{-1}$ | 5.386202(82) | 5.4584[c] |
| $\theta_{RAM}$ | deg | −19.18639(74)[d] | −19.318[c] |
| $\angle(i,a)$ | deg | −43.3346(17)[e] | −43.248[c] |
| unitless standard deviation | | MW:0.942[f]/mm-wave: 0.983[f] | |

[a] Calculated rotational constants are $A_0^{corr.}$, $B_0^{corr.}$ and $C_0^{hybrid}$, see Section 4.3 for details. [b] Calculated internal rotation barrier $V_3$ at the MP2/CBS level ZPE corrected. [c] $\rho$ [see Eq. (5)], $F$ [see Eq. (5)], $\theta_{RAM}$ [see Eq. (9)] and $\angle(i,a)$ [see Eq. (10)], $I_a$, $I_b$ and $I_c$ are estimated from $A_0^{hybrid}$, $B_0^{hybrid}$ and $C_0^{hybrid}$ constants, and the direction cosines $\lambda_{ig}$ and $I_{in}$ are estimated from the MP2/cc-pVQZ equilibrium structure. [d] The BELGI-$C_s$-hyperfine value of $\theta_{RAM}$ is defined as: $tan(2\theta_{RAM}) = \frac{2*D_{ab}}{B_{RAM}-A_{RAM}}$ with $D_{ab}$ the "Coriolis-like" operator coefficient corresponding to the off-diagonal element of the inertial tensor in RAM system.[26] [e] The BELGI-$C_s$-hyperfine value of the angle $\angle(i,a)$ is obtained from Equation (10) using the fitted constants. [f] Unitless standard deviation of the fit defined as: $\sqrt{\frac{1}{N}\sum_i\left(\frac{f_i^{obs}-f_i^{calc.}}{\Delta_i}\right)^2}$ with $N$ the numbers of fitted lines and $\Delta_i$ the experimental accuracy.


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim




also transformed into the RAM system. Internal rotation parameters $V_3$, $F$ and $\rho$ were estimated from the calculated molecular structure at equilibrium (see Section 4.2 and Table S1 with all the calculated parameters used as starting values for the fit). As an intermediate fit including only the microwave data, we used the three rotational constants $A$, $B$, $C$ and the five quartic centrifugal distortion constants, the $D_{ab}$ "Coriolis like" operator coefficient, the torsional parameters $\rho$, $V_3$, $F$ and three higher order terms ($F_\nu$, $d_{ab}$, $c_2$ as defined in Table S2). 105 A and 88 E multiplets corresponding to 300 and 260 hyperfine transitions (mainly the most intense $\Delta F = \Delta J$ transitions) have been fitted, providing a set of determined constants, which allowed the measured MW line frequencies up to $J = 11$ and $K_a = 6$ to be reproduced within the experimental accuracy: RMS (root-mean-square) deviation of 2.1 kHz.

### 2.2. Room-Temperature mm-Wave Spectrum Assignment

The room-temperature absorption spectrum of 3-NT has been measured in the mm-wave domain (70–220 GHz) using the mm-wave spectrometer of the LPCA Laboratory in Dunkerque (see Section 4.2). Figure 3 shows a 40 GHz wide part of the spectrum and three 40 MHz wide expansions in the 70–110 GHz frequency region. Compared with the MW spectrum simplified by jet-cooled conditions, the room temperature mm-wave spectrum exhibits a quasi-continuum of lines with a complex mixture of A–E components of pure rotational transitions in ground and vibrationally excited states.[28,29] The 40 GHz wide part of the mm-wave spectrum shows this quasi-continuum of lines polluted by saturated lines due to FP effects (see Section 4.2). The observed lines are Doppler limited ($\Delta\nu_{Doppler} \approx 80$ kHz (FWHM)) and artificially broadened by the frequency modulation[30] that limit the spectral resolution to 100 kHz. In these conditions, most of the measured lines are blended and the $^{14}$N NQC hyperfine structure could not be resolved at high $J$ values.[31] In the spectral assignment process, molecular parameters extracted from the fit of MW data have been used as initial values to extrapolate, in the 70–220 GHz frequency region, the rotational transitions involving energy levels with $J > 38$. No measurement was performed in the 20–70 GHz range and no transition involving $10 < J < 39$ energy levels were probed.

For the purpose of the present study, two modifications have been made in the BELGI-$C_s$-hyperfine code: firstly, the code is now able to calculate rotational energy levels up to $J_{max} = 79$ instead of $J_{max} = 30$, allowing 3-NT transitions up to 110 GHz to be assigned; secondly, a treatment of the blended lines as described by Ilyushin et al.[32] was implemented in the program, allowing the measured transitions to be weighted by taking into account their relative intensities.

Line by line assignments were then performed by comparing the experimental and calculated spectra using the SVIEW and ASCP graphical interfaces from the AABS package.[33,34] A routine was developed to convert automatically the input and

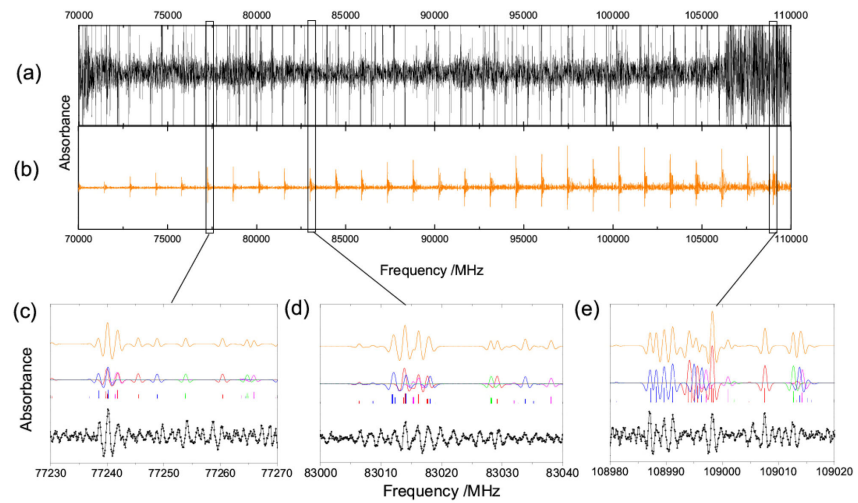



**Figure 3.** Experimental mm-wave spectrum is compared to the simulated spectrum obtained from the fit. (a) is the 70–110 GHz experimental spectrum (black). (b) is the global simulated spectrum from $v_{t_{CH_3}} = 0$ and $v_{t_{CH_3}} = 1$ states (orange). Some characteristic patterns of 3-NT are presented in (c), (d) and (e): individual contributions of A and E species of $v_{t_{CH_3}} = 0$ (red and blue, respectively) and $v_{t_{CH_3}} = 1$ (pink and green, respectively). All intense saturated spurious patterns in (a) are artefacts due to FP effect (see Section 4.2).


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

output files of BELGI into Pickett's SPCAT/SPFIT format used in AABS and will be made available to BELGI users.

Despite the complexity of the room temperature mm-wave spectrum, we managed to assign several characteristic features from $v_{t_{CH_3}} = 0$ and $v_{t_{CH_3}} = 1$ even if the A–E splitting are 2 to 5 times larger than those observed in the MW region. The rotational spectrum of the ground state $v_{t_{CH_3}} = 0$ has been analysed up to $J = 74$ and $K_a = 23$. A total of 1222 transitions (705 A and 517 E species) corresponding to 431 blended lines (258 A and 173 E species) are fitted with a RMS deviation of 95.3 kHz corresponding to the experimental accuracy calculated for measured lines with a S/N ratio $< 13$.[35] The RMS deviation of MW data is slightly improved to 1.9 kHz. In addition, the BELGI-$C_s$-hyperfine code allows a global fit of the A and E species corresponding to all the torsional levels (ground and torsionally excited states). Therefore, we also assigned rotational lines from the $v_{t_{CH_3}} = 1$ torsional state up to $J = 74$ and $K_a = 9$. A total of 300 transitions in the $v_{t_{CH_3}} = 1$ state (181 A and 119 E species) corresponding to 100 blended lines (50 A and 50 E species) were fitted, resulting in a global fit with a RMS deviation of 98.3 kHz.

The main parameters of the global fit allowing to reproduce the $v_{t_{CH_3}} = 0$ and $v_{t_{CH_3}} = 1$ mm-wave spectrum, presented in Table 1 in the PAM system. The fitted dataset contains all the transitions of $v_{t_{CH_3}} = 0$ state measured in the MW and mm-wave regions as well as the $v_{t_{CH_3}} = 1$ state rotational transitions in the mm-wave region. The complete set of parameters in the RAM system, allowing a room-temperature line list for 3-NT to be built, is presented in Supporting Information (see Table S2). One should note that BELGI-$C_s$-hyperfine uses only one set of rotational parameters to describe the two torsional states. The result of the global fit including all the assigned transitions is also included in the Supporting Information (see Table S3 and S4 for MW and mm-wave transitions, respectively). In Table 1 the fitted parameters are also compared with the calculated parameters (see Section 4.3). The sixfold $V_6$ barrier parameter can be determined experimentally because of inclusion of the mm-wave lines in $v_{t_{CH_3}} = 1$. For all the parameters derived from the global fit, the agreement with MP2 calculations is excellent. The quality of the global fit is attested by the unitless standard deviations very close to 1 for both MW and mm-wave data. Numbers of transitions, maximum values of quantum number $J''_{max}$ and associated $K''_{a,max}$, and individual standard deviations (RMS) of $v_{t_{CH_3}} = 0$ and $v_{t_{CH_3}} = 1$ states for A and E species are presented in Table 2; all of the RMS are very close to the experimental accuracy of the MW and mm-wave spectra (2 kHz and 100 kHz, respectively, see Sections 4.1 and 4.2).

As shown in Figure 3c–e, the most intense lines from $v_{t_{CH_3}} = 0$ and $v_{t_{CH_3}} = 1$ states are efficiently reproduced but numerous weaker lines are not reproduced. These remaining lines correspond to rotational transitions involving low-energy levels populated at room temperature of $CH_3$ and $NO_2$ torsional states or other low-energy modes measured and computed by Cuisset et al. in Ref. [12]. Table 3 summarises the vibrational wavenumbers of the torsional states for the fundamental and the first overtone calculated with the BELGI-$C_s$-hyperfine code (for $CH_3$ torsion) and with quantum chemistry harmonic frequency calculations at the MP2/cc-pVQZ and B98/cc-pVQZ levels of theory. For such low-frequency, large-amplitude modes, calculations using the VPT2 method usually fail to provide reliable anharmonic frequencies.[36] Nevertheless, by using the BELGI-$C_s$-hyperfine torsional wavenumbers for $v_{t_{CH_3}} = 1$ and $v_{t_{CH_3}} = 2$, it has been possible to estimate an empirical anharmonic correction (diagonal anharmonicity constant) applied to the calculated harmonic wavenumbers. Harmonic MP2/cc-pVQZ and anharmonic B98/cc-pVQZ are in rather good agreement with the BELGI-$C_s$-hyperfine vibrational wavenumbers, ensuring the location of excited $CH_3$ torsional states $v_{t_{CH_3}} = 1$ and $v_{t_{CH_3}} = 2$ around 30 $cm^{-1}$ and 70 $cm^{-1}$, respectively. Quantum chemistry calculations also estimate the harmonic wavenumbers of the $NO_2$ torsional mode calculated by B98 and MP2 methods with the cc-pVQZ basis set (see Table 3). Both $v_{t_{NO_2}} = 1$ and $v_{t_{NO_2}} = 2$ are expected below 100 $cm^{-1}$ (45 $cm^{-1}$ for $v_{t_{NO_2}} = 1$ and 90 $cm^{-1}$ for $v_{t_{NO_2}} = 2$). Most of the remaining unassigned rotational lines in the mm-wave spectrum probably originate from $v_{t_{CH_3}} = 2$ methyl torsion and $v_{t_{NO_2}} = 1, 2$ nitro torsion states. Note that for the $NO_2$ torsion, no splitting of the line are expected because of a high energy barrier to internal rotation ($V_2 \approx 1700$ $cm^{-1}$).[37]

**Table 2.** Number $N$ of different transitions included in the global fit, maximum values of quantum number $J''_{max}$ and associated $K''_{a,max}$ value and standard deviation (RMS) of each state ($v_{t_{CH_3}} = 0,1$) and symmetry (A and E species).

| | | MW | | | | mm-wave | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| state | sym | $J''_{max}$ | $K''_{a,max}$ | $N$[a] | RMS [kHz] | $J''_{max}$ | $K''_{a,max}$ | $N$[a] | RMS [kHz] |
| $v_{t_{CH_3}} = 0$ | A | 11 | 6 | 300 | 1.8 | 74 | 23 | 705 | 93.2 |
| $v_{t_{CH_3}} = 0$ | E | 11 | 6 | 260 | 2.0 | 73 | 20 | 517 | 96.5 |
| $v_{t_{CH_3}} = 1$ | A | | | | | 74 | 8 | 181 | 116.1 |
| $v_{t_{CH_3}} = 1$ | E | | | | | 74 | 9 | 119 | 109.7 |

[a] Number of assigned transitions in the fit.

**Table 3.** Vibrational wavenumbers of the excited torsional states below 100 $cm^{-1}$ predicted from BELGI-$C_s$-hyperfine ($J = K = 0$) and from harmonic frequency quantum chemistry calculations at the MP2/cc-pVQZ and B98/cc-pVQZ levels of theory. Upper part: positions of the methyl excited torsional states $v_{t_{CH_3}} = 1$ and $v_{t_{CH_3}} = 2$. Lower part: positions of the nitro excited torsional states $v_{t_{NO_2}} = 1$ and $v_{t_{NO_2}} = 2$.

| | Unit | BELGI-$C_s$-hyperfine[a] | MP2/cc-pVQZ harmonic | anharmonic[b] | B98/cc-pVQZ harmonic | anharmonic[b] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ torsion | | | | | | |
| $v_{t_{CH_3}} = 1$ | $cm^{-1}$ | 27.207 | 38.380 | 46.296 | 16.695 | 24.611 |
| $v_{t_{CH_3}} = 2$ | $cm^{-1}$ | 70.244 | 76.761 | 100.508 | 33.389 | 57.138 |
| $NO_2$torsion | | | | | | |
| $v_{t_{NO_2}} = 1$ | $cm^{-1}$ | | 42.422 | | 48.885 | |
| $v_{t_{NO_2}} = 2$ | $cm^{-1}$ | | 84.844 | | 97.771 | |

[a] The tabulated values are calculated from a weighted average between A and E species energies ($E_{v_{t_{CH_3}}} = \frac{1}{3}(E_{v_{t_{CH_3}},A} + 2E_{v_{t_{CH_3}},E})$) according to their degeneracy. [b] Anharmonic positions are determined by correcting the calculated harmonic values with empirical anharmonicity constant $\chi_{BELGI} = (\frac{v_{t_{CH_3}}-2}{2}) - (v_{t_{CH_3}} = 1) = 7.916$ $cm^{-1}$ obtained from BELGI-$C_s$-hyperfin $v_{t_{CH_3}} = 1$ and $v_{t_{CH_3}} = 2$ positions.


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim




### 2.3. Nuclear Quadrupole Coupling Constants

The hyperfine structure due to $^{14}N$ NQC is clearly observed in the MW spectrum. The two largest diagonal NQC constants $\chi_{aa}$ and $\chi_{cc}$ were used in the fit to optimise statistical uncertainties, the third diagonal constant $\chi_{bb}$ being retrieved from the well-known formula $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$. NQC constants resulting from the BELGI-$C_s$-hyperfine global fit were converted from RAM into PAM by rotating the NQC matrix around the $z$-axis with the angle $\theta_{RAM}$ [see Eq. (8) and Eq. (9)]. These BELGI-$C_s$-hyperfine NQC values are compared to the NQC constants obtained from the initial fit of the A species by using SPFIT in Table 4. The agreement between the two sets of NQC parameters demonstrates that NQC constants are not perturbed by the internal rotation. The off-diagonal $\chi_{ab}$ was kept fixed in SPFIT because only the most intense $\Delta F = \Delta J$ transitions were fitted whereas it was released in BELGI-$C_s$-hyperfine because of the use of the RAM system rotating the NQC tensor. In Table 4, different sets of calculated NQC constants are also presented. Surprisingly, MP2 and MP2(full) failed in predicting correctly NQC constants, independently from the size of the basis set. However, density functional theory (DFT) methods B2PLYP (recently developed double-hybrid method), B98 (used in this work for calculations of the other molecular parameters) and B3PW91 (suggested by W.C. Bailey, see http://nqcc.wcbailey.net/ and [38]) provide reliable results with relative uncertainties of a few percent. The NQC tensor $\chi_{i,j}$, after conversion from RAM into PAM ($i,j = a,b,c$), has been diagonalised in the principal axes system of the $^{14}N$ nucleus ($i,j = x,y,z$) to link the NQC constants to the molecular geometry and to the electronic structure ($\chi_{i,j} = eQq_{ij}$ with $e$ the electric charge of the proton, $Q$ the quadrupole moment, and $q_{ij}$ the molecular electric field gradient). This diagonalisation implies the calculation of the $\alpha$ angle between the principal axis $\alpha$ of the molecule and the principal axis $z$ of the nucleus oriented, in a first approximation, along the internuclear axis C-N.[39,40] The $\alpha$ values, determined both from experimental and calculated NQC parameters, are in good agreement. Finally, the electric field gradient orientation can be evaluated with the asymmetry parameter $\eta = \frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{\chi_{zz}}$. In Table 4, the experimental and calculated values of $\eta$ indicate a strong deviation of the electric field gradient from the usually admitted cylindrical symmetry around the $z$-axis almost coincident with the C–N bond. Indeed, the two experimental $\eta$ values are very close to 0.45 and the calculated $\eta$ values are always $> 0.5$. This specificity is probably due to the $NO_2$ functional group characterised with a partial double-bond contribution (unlocalised electron); from the point of view of NQC, the nitrogen in $NO_2$ behaves as if it is quadruply bonded to a dummy atom (the two oxygen) of lower electronegativity.[41,42] This should strongly perturb the electronic distribution around the quadrupolar nucleus, which may explain the failure of "localised electrons" methods such as MP2 to predict NQC constants.

**Table 4.** Fitted and calcu[]lated nuclear quadrupole coupling constants $\chi_{i,j}$ in the principal axes system ($i,j = a,b,c$) with their standard deviations in the last digits, diagonalized $\chi_{i,j}$ in the principal axes system of the $^{14}N$ nucleus ($i,j = x,y,z$), asymmetry parameter $\eta$ and angle $\alpha$ between $a$ and $z$ axes calculated for each set of parameters with their differential uncertainties on the last digit.

| | Unit | BELGIC$_s$-hyperfine | SPFIT | B98 | B2PLYP(full) | B3PW91 | MP2 | MP2(full) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (PAM) | (PAM) | cc-pVQZ | cc-pVTZ | 6-311 + G(df,pd) | cc-pVQZ | cc-pVTZ |
| $\chi_{aa}$ | MHz | −1.0494(16) | −1.0460(21) | −1.244 | −0.9898 | −1.1151 | −0.664 | −0.6287 |
| $\chi_{bb}$ | MHz | 0.1986(91)[a] | 0.1947(47)[a] | -0.082 | 0.1360 | 0.0627 | 0.6028 | 0.5419 |
| $\chi_{cc}$ | MHz | 0.8507(20) | 0.8513(26) | 1.326 | 0.8539 | 1.0523 | 0.0637 | 0.0867 |
| $\chi_{ab}$ | MHz | (−)0.4106(31)[b] | [−0.4247][b] | −0.388 | −0.4296 | −0.3937 | −0.4247 | −0.3913 |
| $\chi_{xx}$ | MHz | 0.3244(102) | 0.3261(45) | 0.036 | 0.281 | 0.182 | 0.064 | 0.087 |
| $\chi_{yy}$ | MHz | 0.8507(20) | 0.8513(26) | 1.326 | 0.854 | 1.052 | 0.732 | 0.661 |
| $\chi_{zz}$ | MHz | −1.17507(50) | −1.1775(24) | −1.362 | −1.135 | −1.235 | −0.793 | −0.747 |
| $\eta$[c] | unitless | 0.4479(106) | 0.4461(69) | 0.947 | 0.505 | 0.704 | 0.842 | 0.768 |
| $\alpha$[d] | deg | 16.831(263) | 17.198(108) | 16.868 | 18.675 | 16.882 | 16.921 | 16.882 |

[a] Calculated according to $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$, standard deviation has been indirectly obtained from standard deviation of $\chi_{aa}$ and $\chi_{cc}$. [b] Fixed to calculated value in SPFIT but released in BELGIC$_s$-hyperfine, see text for details. [c] Asymmetry parameter $\eta = \frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{\chi_{zz}}$. [d] Angle between the principal axis $a$ of the molecule and the principal axis $z$ of the quadrupolar nucleus from diagonalisation of the $\chi$ matrix.


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

### 2.4. Internal Rotation Potential

The determination of the internal rotation parameters permits the threefold internal rotation potential of the methyl group to be characterised. The energy levels of the A and E species in the ground state are presented in Figure 4 as a function of $J$ (top $x$-axis). In the same Figure, the internal rotation potential is also represented as a function of the torsional angle (bottom $x$-axis). The potential barrier $V_3$ is very low and the methyl group is in an almost free rotation regime, this extreme limit has allowed the BELGI-$C_s$-hyperfine model to be tested with success. All the E species rotational energy levels lie above the barrier. For A species, only the $J<6$ levels have an energy below the barrier. Such a small energy barrier characterised the internal rotation potential of methyl groups for *meta* and *para* isomeric forms of toluene derivatives. Indeed, the barrier to methyl internal rotation is very sensitive to the steric and electronic surroundings of the top. A more symmetric electron density around the carbon to which the -$CH_3$ group is attached generally leads to lower barriers to internal rotation.[43] Therefore, for *ortho* toluene derivatives, the $V_3$ barrier is significantly bigger, typically several hundreds of wavenumber units (e.g. $\approx$ 200 $cm^{-1}$ for 2-toluidine; $\approx$ 700 $cm^{-1}$ for 2-tolunitrile ).[44] In Table 5, $V_{3,6}$ barrier parameters determined in *meta* isomeric forms of mono-substituted toluene derivatives are compared to our experimental results on 3-NT. Depending on the molecule, the values of $V_3$ and $V_6$ have been fitted from MW rotational measurements[45–47] or fitted and/or calculated from fluorescence excitation spectra.[43,44,48] The value of the $V_3$ barrier of 3-NT is interleaved between that of 3-xylene and 3-toluidine where the quasi free internal rotation is hindered by a methyl and an amino group, respectively. Nevertheless, for such low barriers, the $V_3$ values are rather close and their level of accuracy and are therefore very important if we want to probe the $CH_3$ group molecular surrounding from the barrier height. With relative accuracies better than 1%, the fitted barrier parameters of 3-NT reach a level of accuracy significantly better than the others. In particular, the small $V_6$ correction is well determined providing a $\frac{V_6}{V_3}$ ratio of $(3.45\pm0.03)\times10^{-3}$. This ratio is low and suggests that the electronic distribution around the methyl group is weakly affected by the $NO_2$ group.

**Table 5.** Barrier parameters of the internal methyl rotation in *meta* isomeric form of mono-substituted toluene derivatives.

| Molecule | Substituent | $V_3$ [$cm^{-1}$] | $V_6$ [$cm^{-1}$] | Experimental Method |
|---|---|---|---|---|
| toluene | – | – | 4.83783617(94) | MW spectroscopy[23,45] |
| *m*-xylene | -$CH_3$ | 4.49(13) | – | FTMW spectroscopy[49] |
| ***m*-nitrotoluene** | **-$NO_2$** | **6.7659(24)** | **0.02333(22)** | **this work** |
| *m*-toluidine | -$NH_2$ | 9 | −10 | fluorescence spectroscopy[48] |
| *m*-tolunitrile | -CN | 13.58(23) | −13.68(560) | rovibronic spectroscopy[44] |
| *m*-cresol-OD(*trans*) | -OD | 3.188(180) | – | rovibronic spectroscopy[43] |
| *m*-cresol-OD(*cis*) | -OD | 21.341(52) | – | rovibronic spectroscopy[43] |
| *m*-fluorotoluene | -F | 15.8(1) | 7.97(17) | MW spectroscopy[47] |

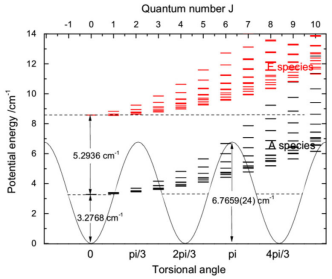



**Figure 4.** Threefold internal rotation potential of the methyl group calculated with experimental $V_3$ and $V_6$ values, showing three equivalent positions along the torsional angle (bottom $x$-axis). Energy levels of the A and E species in the ground state are presented in black and red, respectively, up to $J=10$ (top $x$-axis).

The evolution of the A–E splittings with $J$ and $K_a$ quantum numbers are plotted in Figure 5 for $v_{t_{CH_3}}=0$ a-type and b-type transitions involving rotational energy levels with $0<J<60$ and $0<K_a<14$. Quantum number label problems appear for high $J$ and $K_a$ quantum numbers with the BELGI-$C_s$-hyperfine code when the eigenfunctions are strongly mixed. For each $K_a$ series, the $J$ dependence of the A–E splitting shows some characteristic features with minima and maxima observed in different molecules with $CH_3$ internal rotation.[50] These extrema show a linear dependence in $J$ and the A–E splitting varies from hundreds of MHz (a-type transitions) to more than 10 GHz (b-type transitions). We note that the largest splittings are observed for transitions involving low energy levels with $J\approx4K_a$ both for a-type and b-type transitions.

### 2.5. Limitations of the Model

In this study, the first limitation was computational: the fit of $v_{t_{CH_3}}=0$ and $v_{t_{CH_3}}=1$ was performed for rotational transitions up to $J=79$ only due to the high computational memory cost required by the BELGI-$C_s$-hyperfine two-step diagonalisation. Whereas the first diagonalisation of the Hamiltonian is performed on a size-limited matrix ($21\times21$) without any dependence on $J$, the second diagonalisation (yielding the rotation, centrifugal distortion, and rotation-torsion coupling terms) is performed on a $9(2J+1)\times9(2J+1)$ dimensional matrix (see Ref. [26] and references therein).

The second limitation of the model occurs for energy levels involving high $J$ and $K_a$ quantum numbers when the wave functions begin to mix with each other, which leads to label


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
These are not the final page numbers! ↗↗



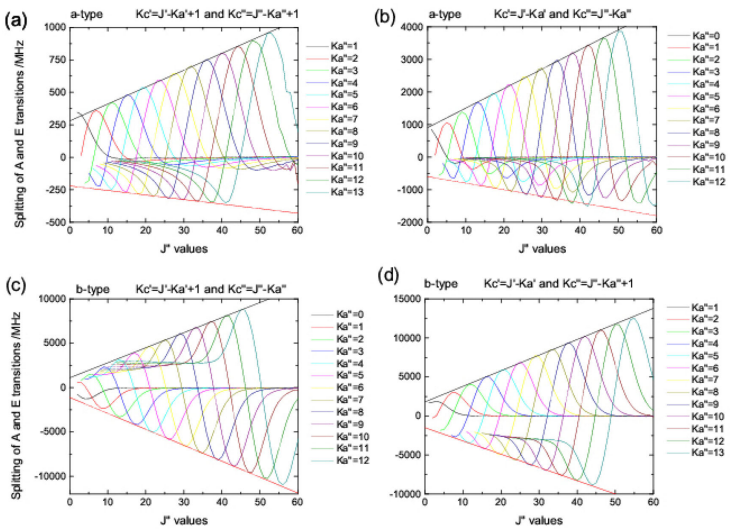



**Figure 5.** Splittings of the A and E species rotational transitions in the ground state up to $J=79$ and $K_a=13$. Different series are presented for $R$ branches: (a) a-type transitions for $K_c'=J'-K_a'+1$ and $K_c''=J''-K_a''+1$, (b) a-type transitions for $K_c'=J'-K_a'$ and $K_c''=J''e-K_a''$, (c) b-type transitions for $K_c'=J'-K_a'+1$ and $K_c''=J''-K_a''$, and (d) b-type transitions for $K_c'=J'-K_a'$ and $K_c''=J''-K_a''+1$. The minimal and maximal splittings show a linearity indicated by red and black slopes, respectively.

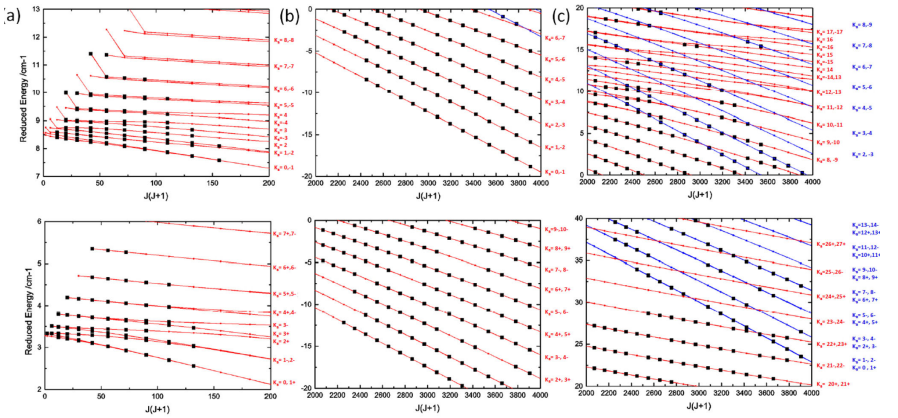



**Figure 6.** Calculated rotational energies in $v_{t_{CH_3}}=0$ (red linked dots) and $v_{t_{CH_3}}=1$ (blue linked dots) up to $J=63$. The reduced energies $E-B^{(i)}J(J+1)$ have been used instead of $E$ for clarity. Black dots belong to the reduced energy levels involved in assigned experimental transitions and labels correspond to $K_a$ values. Three part are presented: (a) MW analysis, (b) mm-wave analysis of $v_{t_{CH_3}}=0$ and (c) mm-wave analysis of $v_{t_{CH_3}}=0$ and $v_{t_{CH_3}}=1$. The A species (bottom graphs) and E species (top graphs) are presented separately.


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
↖↖ These are not the final page numbers!

problems and gives the possibility to local interactions (e.g. avoided crossing) between energy levels.[51] The Figure 6 illustrates this last point. The calculated reduced rotational energy levels are presented as a function of $J(J+1)$. A and E species have different symmetry and therefore cannot interact with each other, so they are presented separately for clarity. The $K_a$ series have been identified to discuss the limits of assignments and the possible interactions. The labelling is performed according to positive and negative $K_a$ values considered by the BELGI-$C_s$-hyperfine code. Although $J$, $K_a$ and $K_c$ are good quantum numbers to describe the A species, it was shown that the meaning of $K_c$ labels of the E species must be based on something other than symmetry properties.[26] For this reason, a specific label of the rotational energy levels for A and E species has been proposed by I. Kleiner in Ref. [26].

In Figure 6 (bottom part), energy levels of A species are labelled with $J$, $K_a\pm$ with $\pm$ the "parity" quantum number. If $K_a$ is even, $K_a+$ and $K_a-$ values correspond to $K_c=J-K_a$ and $K_c=J-K_a+1$, respectively, and vice versa if $K_a$ is odd. In Figure 6 (upper part), the $\pm K_a$ labels of E species are associated with $K_c=J-K_a$ and $K_c=J-K_a+1$ levels with $E_{J-K_a+1}>E_{J-K_a}$.[18] Three regions of the reduced energy levels have been selected: the first region (a) corresponds to low $K_a$ and $J$ energy levels probed by MW spectroscopy, the second region (b) corresponds to $v_{t_{CH_3}}=0$ energy levels probed by mm-wave spectroscopy, and the third region (c) corresponds to higher energy $v_{t_{CH_3}}=0$ and $v_{t_{CH_3}}=1$ levels mixed with each other. In region (a), low $J$ and low $K_a$ levels are assigned both for A and E species. Most of the levels become doubly degenerated for $J(J+1)>200$, with a different degeneracy observed for low and high $K_a$ values (lowest energy levels are degenerated with the same $K_c$ values but the highest energy levels are degenerated with the same $K_a$ values for A species). In region (b), the most of represented energy levels are involved in experimental transitions. The presence of unassigned levels is simply due to experimental artefacts (overlapping with intense FP effects; see Section 4.2). All series are doubly degenerated, both for A and E species. For A species, the degenerated levels are levels with the same $K_c$ and different $K_a$. Finally, in region (c) crossed series are observed between the two states $v_{t_{CH_3}}=0$ and $v_{t_{CH_3}}=1$ and consequently numerous levels cannot be assigned, highlighting some limitations of the model. For $v_{t_{CH_3}}=1$, label problems occur and it was not possible to assign transitions involving energy levels with $K_a>8$. As pointed out by Ilyushin et al.,[24] a harmonic oscillator vibrational quantum number $v_{t_{CH_3}}$ is not well defined for levels above the barrier and a free-rotor quantum number $m$ is not well defined for levels below the barrier. Given that, in the present case, we deal with a very low threefold barrier, the free-rotor quantum number $m$ should be more appropriate than $v_{t_{CH_3}}$ in high torsional states.

We can also mention the possible interaction between $v_{t_{CH_3}}=1$ and $v_{t_{CH_3}}=2$ for A species because their band origins are expected to be very close in energy (0.11 $cm^{-1}$ predicted from BELGI-$C_s$-hyperfine by taking into account the characteristics of the barrier). It may be assumed that the unassigned lines can be associated with $v_{t_{CH_3}}\geq 2$ states or to other low-frequency vibrationally excited modes, such as the $NO_2$ torsion ($v_{t_{NO_2}}$ mode), which are not studied here (see Section 4.2, Table 3).

## 3. Conclusions

The challenging high-resolution measurements and analysis of 3-NT, one of the TNT explosive taggants, have been performed for the first time under jet-cooled conditions in the MW region and at room temperature in the mm-wave region, providing a rotational line list that can be used for future gas-phase in situ detection. Both experimental and theoretical difficulties have been overcome: a weak and congested rotational spectrum at room temperature has been measured and energy levels perturbed by a very low internal rotation barrier have been calculated. An internal rotation potential function of the methyl group has been determined from the spectroscopic analysis. A very low barrier has been derived from the $v_{t_{CH_3}}=0,1$ global fit with an excellent accuracy ($V_3=6.7659(24)$ $cm^{-1}$ and $\frac{V_6}{V_3}=0.00345(3)$). The computational and physical limitations of the model have been discussed. Structural properties of 3-NT have been derived from the spectroscopic analysis of the C–$CH_3$ and C–$NO_2$ bond, with both being in the $(a,b)$ plane. The resolved hyperfine structure in the MW region allowed the angle between the C–$NO_2$ bond and the $a$-axis to be determined ($\alpha=16.66(32)^\circ$). On the other hand, the $\theta=-19.18639(74)^\circ$ angle determined from the RAM into PAM conversion of the rotational parameters permits the angle between the C–$CH_3$ bond and the $a$-axis to be determined ($\angle(i,a)=-43.3346(17)^\circ$). For 3-NT, a complete rotational line list up to 110 GHz with transition frequency accuracies better than 100 kHz is now available (see Tables S3 and S4 in the Supporting Information) and constitutes a crucial tool for future in situ detection in the gas phase. A similar study for 2-NT and 4-NT is in progress to examine the influence of the isomeric form on the internal rotation potential and to give the opportunity to identify a specific taggant in a mixture of the different isomers as was demonstrated in the far-infrared with vibrational fingerprints.[28]

## 4. Experimental and Theoretical Methods

### 4.1. FP-FTMW Spectroscopy Experiments

In this work, the FP-FTMW technique coupled to a pulsed supersonic jet was used.[42,46,52] A heated nozzle[53] allowed the 3-NT vapour to be mixed with the carrier gas (neon) at a backing pressure of about 0.2 MPa. Temperatures ranging from 373 K to 393 K were found to optimise the signal-to-noise ratio (S/N) depending on the amplitude of recorded lines. The mixture was introduced into a FP cavity through a series 9 General Valve pin hole nozzle (0.8 mm) at a repetition rate of 1.5 Hz. Jet-cooled molecules ($T_{rot}$ of a few K) were polarised within the supersonic expansion by a 2 µs pulse. The free-induction decay (FID) signal was recorded using heterodyne detection at 30 MHz, and was digitised at a repetition rate of 120 MHz on a 14 bit resolution electronic card. FID signals were accumulated between 50 and 1000 times, depending on the line intensity, to obtain the best S/N ratio. After transformation of the average time domain signals, lines of the amplitude spectrum


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim




were observed as Doppler doublets due to the coaxial arrangement of the jet and the Fabry–Pérot cavity. Each resonance frequency was measured as the average frequency of the two Doppler components. The spectral resolution depended on the number of recorded points. The frequency grid was set to 1.8 kHz, which was found to be sufficient because the Doppler linewidths should be of several kHz. According to this value, the experimental accuracy of the MW measured lines was fixed to 2 kHz for the fit.

### 4.2. Millimeter-Wave Spectroscopy Experiment

The room-temperature absorption spectrum of 3-NT has been measured in the mm-wave domain (70–220 GHz). A continuous flow of 0.8 Pa of the sample, maintained by a roughing pumping, was passed through a 125 cm-long and 56 mm-diameter single path stainless steel absorption cell equipped with Teflon windows and probed by the radiation generated by a frequency multiplier chain (Virginia Diodes, Inc). Two off-axis parabolic mirrors are used to collimate the radiation into the cell and then to refocus it into a liquid-helium-cooled InSb bolometer.[30] The spectrum has been recorded in 2F frequency modulation by using a frequency modulation of 10 kHz, 40 kHz modulation depth of the frequencies delivered by the synthesiser, a time constant of 200 ms and 100 kHz frequency steps. The very dense and weak spectrum was complicated by the presence of many excited states lines at room temperature and by the congestion of the lines, which are mostly blended.

Moreover, compared with the weak intensity of 3-NT lines, strong peaks are observed in the mm-wave spectrum due to Fabry–Pérot (FP) effects. Two FP effects are observed with two different free spectral ranges (FSR) of 118 MHz and 624 MHz due to stationary waves between the two windows of the cell and between the source and the cell, respectively. The first one has an amplitude and a width around 50 times larger than the molecular intensities and linewidths, respectively. This FP effect is easily removed by using a low pass FFT filter subtracted from the spectrum (see Figure 7). The second FP effect has a width of 1 MHz very close to the molecular linewidth. In this case, it was not possible to remove it with the FFT filter without affecting the shape of the very weak molecular transitions. This FP effect can be seen in the spectrum shown in Figure 3a. The experimental error of measured line frequencies was estimated to about 100 kHz using Equation (2) of Ref. [35] taking into account the S/N ratio, the frequency step and the molecular linewidth.

Given that the spectrum was very dense and weak, the 99% purity of the Sigma–Aldrich product was verified by using a gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS): negligible traces of 2-NT (0.2%) and 4-NT (0.7%) were identified. After several days of room-light exposition, the liquid-phase 3-NT became browner because of a dimerisation and trimerisation of the product, as revealed by GC-MS and nuclear magnetic resonance (NMR) measurements. The polymerization of the molecule presents no contribution in the rotational spectrum.

### 4.3. Theoretical Methods

All the calculations were performed using Gaussian 09 (Revision D.01) software[54] on the computing cluster of PhLAM laboratory. The frozen-core approximation was used throughout. Dunning and co-workers correlation consistent basis set cc-pVXZ (X = D, T, Q) were used.[55] All geometries were fully optimised at the MP2 and B98 levels using the tight convergence criterion. Extrapolations to complete basis set (CBS) for energies (including ZPE corrections) and rotational constants were performed using Dunning's formula.[56] Frequencies and ground state (v = 0) rotational constants were calculated at the anharmonic level (VPT2 calculations as implemented in the Gaussian software)[57] with a tight SCF convergence criterion and the ultrafine integral grid option. Anharmonic corrections have been extrapolated from DFT (B98) to the MP2 level by following a method suggested by Barone et al.[36] and recently successful in the case of various systems[58,59] (denoted "hybrid" hereafter). Briefly, given that anharmonic calculations at the MP2 level are hardly affordable for such a relatively large molecule, rotational constants of a given vibrational state v (called "hybrid") are estimated by adding DFT anharmonicity (B98/CBS) to the MP2 constants at equilibrium (MP2/CBS) [Eqs. (1), (2), and (3)]:

$$A_v^{hybrid}=A_{eq}^{MP2}-\left(A_{eq}^{B98}-A_v^{B98}\right) \quad (1)$$

$$B_v^{hybrid}=B_{eq}^{MP2}-\left(B_{eq}^{B98}-B_v^{B98}\right) \quad (2)$$

$$C_v^{hybrid}=C_{eq}^{MP2}-\left(C_{eq}^{B98}-C_v^{B98}\right) \quad (3)$$

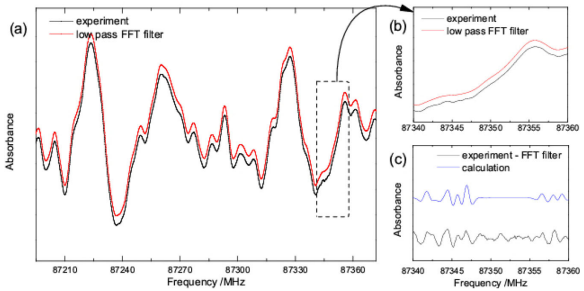



**Figure 7.** (a) Part of the observed mm-wave spectrum in the 87.3 GHz frequency region (black) with the low-pass FFT filter which reproduce the strong FP effect (red), the curves have been shifted in intensity for better readability, (b) Zoom on a 20 MHz wide region and (c) the difference between the experimental spectrum and the FFT filter (black) is compared to the calculated spectrum (blue).


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

where $A_\nu$, $B_\nu$ and $C_\nu$ the rotational constant of the vibrational state $\nu$ and $A_{eq}$, $B_{eq}$ and $C_{eq}$ is the rotational constant at equilibrium.

To have an initial prediction of the frequency positions of the A–E components, it is necessary to have a first estimation of the torsional parameters $V_3$, $F$ and $\rho$. These parameters correspond to the barrier height of the internal rotation potential of $CH_3$, the internal rotation constant, and a coupling constant between rotation and torsion, respectively.[22] The potential function is expressed as a Fourier series in terms of the torsional angle $\alpha$ [Eq. (4)]:

$$V(\alpha) = 1/2V_3(1-\cos(3\alpha)) + 1/2V_6(1-\cos(6\alpha)) \quad (4)$$

The first term in Equation (4) includes the barrier height $V_3$ and its value was estimated at the MP2/CBS level by optimising the transition state of the methyl group rotation and ZPE corrected from harmonic frequency calculations at equilibrium and transition state geometries. With three equivalent positions of the $CH_3$ group in relation to the molecular frame, the second term involving $V_6$ may be neglected in the $v_{t,CH_3} = 0$ ground-state analysis. The internal rotation constant $F$ and the $\rho_g$ components of the $\rho$ vector are related to the principal moments of inertia of the molecule $I_g = I_a$, $I_b$ and $I_c$ and to the moment of inertia of the top $I_\alpha$ by the expressions given in Equation (5):

$$\rho_g = \lambda_g \frac{I_\alpha}{I_g} \qquad F = \frac{\hbar^2}{2rI_\alpha} \qquad r = 1 - \sum_g \lambda_g^2 \frac{I_\alpha}{I_g} \quad (5)$$

where $\lambda_g$ is the direction cosines of the internal rotation axis $i$ of the top in the principal axis system; that is, $\lambda_g = \cos(\theta(i,g))$ with $g = a,b,c$. From the 3-NT equilibrium structure optimised at the MP2/cc-pVQZ level of theory, calculated values of $\rho$ and $F$ are estimated and used as initial parameters to predict the splitting due to internal rotation. In addition, the rotational constants were corrected with a perturbation approach according to D. R. Herschbach[60] to take into account the coupling between the global rotation of 3-NT and the internal rotation of the methyl group. A second-order perturbation is therefore introduced to correct the hybrid constants $A_0^{hybrid}$ and $B_0^{hybrid}$ of $v_{t_{CH_3}} = 0$ state following the Herschbach Equations (6) and (7):

$$A_{0\sigma}^{corr.} = A_0^{hybrid} + FW_{0\sigma}^{(2)} \left(\lambda_a \frac{I_\alpha}{I_a}\right)^2 \quad (6)$$

$$B_{0\sigma}^{corr.} = B_0^{hybrid} + FW_{0\sigma}^{(2)} \left(\lambda_b \frac{I_\alpha}{I_b}\right)^2 \quad (7)$$

$W_{0\sigma}^{(2)}$ is a dimensionless perturbation coefficient estimated from the reduced barrier $s = \frac{4V_3}{9F}$ for a given torsional level ($v_{t,CH_3} = 0$) and A ($\sigma = 0$) or E ($\sigma = \pm 1$) state. In Ref. [60], the values of $W_{0\sigma}^{(2)}$ for a second-order perturbation are tabulated for $8 \le s \le 100$. We found $W_{00}^{(2)} = 0.6532$ and $W_{0\pm1}^{(2)} = -0.3130$ by extrapolating the tabulated values for a very small reduced barrier ($s < M > 1$ for 3-NT).

Then, for a complete correction, an averaged correction of A and E species from D. R. Herschbach formalism is applied, leading to $A_0^{corr.} = 0.5*(A_{00}^{corr.} + A_{0\pm1}^{corr.})$ and $B_0^{corr.} = 0.5*(B_{00}^{corr.} + B_{0\pm1}^{corr.})$, $C_0^{hybrid}$ value is kept as it is not affected by internal rotation.

Concerning NQC constants, given that large differences were observed between MP2 and B98 results, additional calculations were performed to obtain the best characterisation of the electric field gradient tensor induced by the coupling with the $^{14}N$ nuclear spin. B2PLYP, B3PW91 and MP2(full) levels of theory have been tested with specific basis-set (see Table 4) and compared to the experimental parameters obtained from the fit of MW data.

Finally, rotational constants, dipole moment components and NQC constants calculated in the PAM system have to be converted into the RAM system for use in the BELGI-hyperfine code. These conversions from PAM into RAM are performed using the rotation matrix $R_c(\theta_{RAM})$ [Eq. (8)]:

$$R_c(\theta_{RAM}) = \begin{pmatrix} \cos(\theta_{RAM}) & -\sin(\theta_{RAM}) & 0 \\ \sin(\theta_{RAM}) & \cos(\theta_{RAM}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

where $\theta_{RAM}$ is the angle between the PAM and RAM systems around the $c$-axis. It can be calculated from the optimized equilibrium geometry using the Equation (9):

$$tan\theta_{RAM} = \frac{\lambda_b I_a}{\lambda_a I_b} \quad (9)$$

We can note that the angle $\angle(i,a)$ between the a-axis and the internal axis $i$ along the C–$CH_3$ bond may be determined from the optimised equilibrium geometry using the direction cosines [Eq. (10)]:

$$tan\angle(i,a) = \frac{\lambda_b}{\lambda_a} = \frac{I_b}{I_a} tan\theta_{RAM} \quad (10)$$

All the calculated parameters used in Section 4.3 are detailed in the Supporting Information (see Table S1).

## Acknowledgements

*We thank the Ph.D. financial support of A. Roucou; that is, the region Hauts-de-France and the French Direction Générale de l'Armement (DGA), and the Ph.D. financial support of S. Bteich; that is, the region Hauts-de-France and the Laboratory of Excellence CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere). A. Roucou was funded by the "Groupe de Recherche GdR CNRS SPECMO" to visit I. Kleiner in LISA, Créteil and he was awarded an EOLE fellowship (excellence scholarship of the Franco-Dutch network) which permitted him to visit W. L. Meerts at Radboud Universiteit, Nijmegen, The Netherlands. The mm-wave spectrometer has been supported by the French "Délégation Générale pour l'Armement" (Projet de Recherche Exploratoire et Innovation No. 06.34.037). The authors are grateful to: - Dr. F. Cazier and Dr. F. Delattre from, respectively, the Centre Commun de Mesures (CCM) and the Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) of the Université du Littoral Côte dOpale for the GC-MS and NMR measurements. - Pr. Wolfgang Stahl from RWTH Aachen University for a private communication, which permit to modify the input file of BELGI-$C_s$-hyperfin from $J_{max} = 30$ to $J_{max} = 79$ and Dr. Guillaume Dhont for the implementation of the program on the CALCULCO server - Pr. D. A. Sadovskii for its fruitful discussions on the 3-NT rotational energy level patterns.*


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
These are not the final page numbers! ↗↗

ChemPubSoc Europe
CHEMPHYSCHEM Articles

## Conflict of interest

*The authors declare no conflict of interest.*

**Keywords:** analytical methods · internal rotation · quantum chemistry · rotational spectroscopy · trace analysis

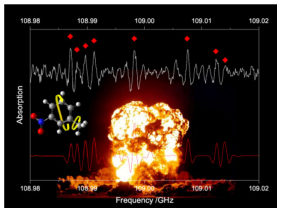
[1] H. Östmark, S. Wallin, H. G. Ang, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2012**, *37*, 12 – 23.
[2] D. S. Moore, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2499 – 2512.
[3] A. R. Krause, C. Van Neste, L. Senesac, T. Thundat, E. Finot, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 094906.
[4] M. Snels, T. Venezia, L. Belfiore, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 134 – 140.
[5] R. Prasad, R. Prasad, G. Bhar, S. Thakur, *Spectrochim. Acta Part A* **2002**, *58*, 3093 – 3102.
[6] A. G. Mercado, J. A. Janni, B. Gilbert in *European Symposium on Optics for Environmental and Public Safety*, International Society for Optics and Photonics, **1995**, pp. 142 – 152.
[7] D. Wu, J. P. Singh, F. Y. Yueh, D. L. Monts, *Appl. Opt.* **1996**, *35*, 3998 – 4003.
[8] C. Mullen, A. Irwin, B. V. Pond, D. L. Huestis, M. J. Coggiola, H. Oser, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 3807 – 3814.
[9] H. Diez-y-Riega, R. Gunawidjaja, H. Eilers, *J. Photochem. Photobiol. A* **2013**, *268*, 50 – 57.
[10] J. D. Rodgers, N. J. Bunce, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 406 – 410.
[11] J. A. Widegren, T. J. Bruno, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 159 – 164.
[12] A. Cuisset, S. Gruet, O. Pirali, T. Chamaillé, G. Mouret, *Spectrochim. Acta Part A* **2014**, *132*, 838 – 845.
[13] M. Cirtog, P. Asselin, P. Soulard, B. Tremblay, B. Madebène, M. E. Alikhani, R. Georges, A. Moudens, M. Goubet, T. R. Huet, O. Pirali, P. Roy, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2523 – 2532.
[14] J. H. Høg, L. Nygaard, G. O. Sørensen, *J. Mol. Struct.* **1971**, *7*, 111 – 121.
[15] V. V. Ilyushin, E. Alekseev, S. Dyubko, I. Kleiner, J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, *227*, 115 – 139.
[16] R. Kannengiesser, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, I. Kleiner, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 3992 – 3997.
[17] R. J. Foltynowicz, R. E. Allman, E. Zuckerman, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *431*, 34 – 38.
[18] J. T. Hougen, I. Kleiner, M. Godefroid, *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, *163*, 559 – 586.
[19] S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, *J. Mol. Struct.* **2000**, *517 – 518*, 375 – 386.
[20] M. Tudorie, L. H. Coudert, T. R. Huet, D. Jegouso, G. Sedes, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074314.
[21] H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A* **1961**, *16*, 1354 – 1367.
[22] C. C. Lin, J. D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.* **1959**, *31*, 841.
[23] V. V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczolkowski, H. Mäder, J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **2010**, *259*, 26 – 38.
[24] V. V. Ilyushin, R. Rizzato, L. Evangelisti, G. Feng, A. Maris, S. Melandri, W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *267*, 186 – 190.
[25] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371 – 377.
[26] I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.* **2010**, *260*, 1 – 18.
[27] D. Jelisavac, D. C. Gómez, H. Nguyen, L. Sutikdja, W. Stahl, I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.* **2009**, *257*, 111 – 115.
[28] A. Cuisset, M. A. Martin-Drumel, F. Hindle, G. Mouret, D. A. Sadovskii, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *586*, 10 – 15.
[29] A. Roucou, G. Dhont, A. Cuisset, M. A. Martin-Drumel, S. Thorwirth, D. Fontanari, W. L. Meerts, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 054303.
[30] G. Mouret, M. Guinet, A. Cuisset, L. Croize, S. Eliet, R. Bocquet, F. Hindle, *IEEE Sens. J.* **2013**, *13*, 133 – 138.
[31] O. Pirali, Z. Kisiel, M. Goubet, S. Gruet, M. A. Martin-Drumel, A. Cuisset, F. Hindle, G. Mouret, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 104310.
[32] V. Ilyushin, A. Kryvda, E. Alekseev, *J. Mol. Spectrosc.* **2009**, *255*, 32 – 38.
[33] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10263 – 10272.
[34] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **2000**, *199*, 5 – 12.
[35] M. Martin-Drumel, F. Hindle, G. Mouret, A. Cuisset, J. Cernicharo, *Astrophys. J.* **2015**, *799*, 115.
[36] M. Biczysko, P. Panek, G. Scalmani, J. Bloino, V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2115 – 2125.
[37] N. W. Larsen, *J. Mol. Struct.* **2010**, *963*, 100 – 105.
[38] W. C. Bailey, *Chem. Phys.* **2000**, *252*, 57 – 66.
[39] M. Goubet, R. A. Motiyenko, L. Margulès, J.-C. Guillemin, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5405 – 5409.
[40] A. C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2686 – 2714; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2850 – 2880.
[41] A. P. Cox, S. Waring, K. Morgenstern, *Nat. Phys. Sci.* **1971**, *229*, 22 – 23.
[42] J.-U. Grabow in *Handbook of High-Resolution Spectroscopy, Vol. 2* (Eds.: M. Quack, F. Merkt), Wiley, Chichester, **2011**.
[43] G. Myszkiewicz, W. L. Meerts, C. Ratzer, M. Schmitt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1968**, *23a*, 68 – 76.
[44] J. A. Ruiz-Santoyo, J. Wilke, M. Wilke, J. T. Yi, D. W. Pratt, M. Schmitt, L. Alvarez-Valtierra, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 044303.
[45] Z. Kisiel, E. Bialkowska-Jaworska, L. Pszczolkowski, H. Mäder, J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, *227*, 109 – 113.
[46] J. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 4072 – 4084.
[47] H. D. Rudolph, A. Trinkaus, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56*, 635 – 640.
[48] K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito, *Laser Chem.* **1987**, *7*, 197 – 211.
[49] C. Thomsen, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56*, 635 – 640.
[50] A. Jabry, *Spectroscopie à haute résolution de molécules organiques d'intérêt astrophysique et atmosphérique contenant un ou deux rotateurs internes*, Ph.D. of the Sorbonne Paris Cité university, **2016**, p. 231.
[51] I. Kleiner, J. T. Hougen, J. U. Grabow, S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, J. Cosléou, *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, *179*, 41 – 60.
[52] T. J. Balle, W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 33 – 45.
[53] S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, *228*, 293 – 297.
[54] Gaussian 09 (Revision D.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2009**.
[55] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796 – 6806.
[56] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8877 – 8893.
[57] V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014108.
[58] S. Grimme, M. Steinmetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16031 – 16042.
[59] M. Goubet, P. Soulard, O. Pirali, P. Asselin, F. Real, S. Gruet, T. R. Huet, P. Roy, R. Georges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 7477 – 7488.
[60] D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 91 – 108.

Manuscript received: November 24, 2017
Revised manuscript received: January 12, 2018
Accepted manuscript online: January 12, 2018
Version of record online: ■■ ■■, 0000


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
↖↖ These are not the final page numbers!

## ARTICLES

**Is there any TNT taggant here?** High-resolution measurements and analysis of 3-NT, one of the TNT explosive taggants, are performed at room temperature in the mm-wave region, providing a rotational line list crucial for future gas-phase detection.




*A. Roucou,* I. Kleiner, M. Goubet, S. Bteich, G. Mouret, R. Bocquet, F. Hindle, W. L. Meerts, A. Cuisset**

■■ – ■■

**Towards the Detection of Explosive Taggants: Microwave and Millimetre-Wave Gas-Phase Spectroscopies of 3-Nitrotoluene**


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

# Full Conformational Landscape of 3-Methoxyphenol Revealed by Room Temperature mm-wave Rotational Spectroscopy Supported by Quantum Chemical Calculations

Anthony Roucou,[a] Daniele Fontanari,[a] Guillaume Dhont,[a] Atef Jabri,[a] Cédric Bray,[a] Francis Hindle,[a] Gaël Mouret,[a] Robin Bocquet,[a] and Arnaud Cuisset*[a]

Room temperature millimeter-wave rotational spectroscopy supported by high level of theory calculations have been employed to fully characterise the conformational landscape of 3-Methoxyphenol, a semi-volatile polar oxygenated aromatic compound precursor of secondary organic aerosols in the atmosphere arising from biomass combustion. While previous rotationally-resolved spectroscopic studies in the microwave and in the UV domains failed to observe the complete conformational landscape, the 70–330 GHz rotational spectrum measured in this study reveals the ground state rotational signatures of the four stable conformations theoretically predicted. Moreover, rotational transitions in the lowest energy vibrationally excited states were assigned for two conformers. While the inertial defect of methoxyphenol does not significantly change between conformers and isomers, the excitation of the methoxy out-of-plane bending is the main contribution to the non-planarity of the molecule.

Methoxyphenols are emitted in quantities during biomass fires. They result from the pyrolysis of lignin and their oxidation in the atmosphere participates in the production of secondary organic aerosols whose impact to the climate seems to be decisive.[1,2] The gas phase monitoring of these biomass burning tracers in the atmosphere requires rovibrational cross-sections[3] which can be accurately simulated if the conformational landscape is determined both in the ground states (GS) and in the low-energy vibrationally excited states (ES) using rotational spectroscopy. The group of Schmitt *et al.* investigated the conformational landscape of the three isomers of methoxyphenol by combining rotationally resolved electronic spectroscopy in molecular beam and *ab initio* calculations. The experimental and theoretical results demonstrated a strong dependence of the conformational flexibility with the isomeric form: In Ref. [4], for 2-Methoxyphenol (commonly called guaiacol), they observed a single conformation which is stabilized by an intramolecular hydrogen bond formation between the adjacent phenol and methoxy functional groups. The para isomer 4-Methoxyphenol (commonly called mequinol) was also investigated in the same study and two possible conformers of the molecule, trans and cis, have been identified. Very recently, the conformational space of 3-Methoxyphenol (3-MP) has been specifically studied by the same group.[5] For the meta isomer, four stable conformations are expected corresponding to the relative positions of the –OH and –$OCH_3$ groups in the benzene ring plane. Nevertheless, only three of the four possible conformers were characterized in their electronic GS and lowest excited single states on the basis of molecular parameters such as rotational constants, inertial defects and transition dipole moment orientation. Their results agree with previous hole-burning measurements in REMPI spectra performed by Ullrich *et al.*, which did not observe the fourth conformer with the –OH and –$OCH_3$ groups in "up" position.[6] The absence of one conformer was explained by the non-planar structure of 3-MP in the electronic singlet state by weakening the electronic transition with an unfavorable Franck-Condon factor.

This difficulty may be overcome by probing pure rotational transitions in the GS but the spectroscopic analysis is complicated by the congestion of the rotational spectra due to rather small rotational constants, low-frequency vibrational modes and the overlapping between conformational fingerprints. To date, no high resolution pure rotational spectroscopy has been performed on methoxyphenols except for 3-MP where the 28–40 GHz microwave (MW) frequency range have been investigated by Caminati *et al.*[7] They measured the rotational spectrum of 3-MP with a conventional Stark modulated spectrometer and the analysis revealed the presence of a single conformer while four plausible conformers were expected. In the present work, a frequency multiplication chain[8] was used to measure, at the Doppler limit and at room temperature, pure rotational transitions of 3-MP in the 70–330 GHz frequency range. In addition, high level of theory DFT and MP2 calculations have been performed to analyse the conformational flexibility of 3-MP. Unlike previous works,[5,6,7] our experimental results highlight the rotational signatures of the four stable conformations predicted theoretically. In addition to the GS assignment, rotational transitions in the vibrationally ES have been assigned for two conformers.

In order to identify the stable conformers of 3-MP and to predict their GS rotational and dipolar constants as accurately as possible, high level of theory quantum chemical calculations were performed using Gaussian 16.[9] Our strategy consisted in the use of larger basis sets compared to previous *ab initio* studies.[6,5] Dunning *et al.* correlation consistent basis set were used from cc-pVDZ to cc-pV5Z.[10] Extrapolations to complete basis set (CBS) for energies (including ZPE corrections), rotational and dipolar constants were performed using Dunning's equations[11] with the B3LYP method. MP2 calculations were also performed but were limited to the cc-pVQZ method due to the higher computing cost. Figure 1(top) shows a scan of the potential energy surface (PES) of 3-MP in the GS as a function of the dihedral angles of the phenol and methoxy groups with the benzene ring plane. This PES was built with a step of 5° at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory. Four conformations are identified and labelled as C1(180;180), C2(0;0), C3(180;0) and C4(0;180) according to the values of the dihedral angles *L*(C2, C1, O11, H12) and *L*(C4, C3, O13, C14), respectively and are classified according to their increasing relative stabilities. On this PES, the accurate energies of the four minima and the four saddle points were calculated at the B3LYP/CBS and the MP2/cc-pVQZ levels of theory. All stable geometries were fully optimised at the MP2 and B3LYP levels using the tight convergence criterion. The heights of the barriers between conformers are in the range 1070 $cm^{-1}$–1230 $cm^{-1}$. Moreover, the $V_3$ barrier characterising the $CH_3$ internal rotation potential has been also calculated around 900 $cm^{-1}$ for the different conformers. With so high barriers, the splitting of the rotational lines due to tunnelling effects cannot be resolved in the mm-wave spectra. The geometries optimized at the MP2/cc-pVQZ level of theory are shown in Figure 1(bottom). Relative stabilities and populations of the four conformers of 3-MP according to MP2/cc-pVQZ and B3LYP/CBS calculations are reported in Table 1 with different molecular properties such as GS rotational constants, inertial defects and polar components of the permanent electric dipole vector in the ab plane. Our calculations may be compared with the previous study of Ref. [5] at the CC2/cc-pVTZ level of theory and the experimental data in the UV range,[5] in the MW range[7] and in the mm-wave range (this work). The calculations are in good agreement except for the dipole components. This can be easily explained by the fact that our mm-wave measurements consider the permanent dipole moment of 3-MP in the GS while the electronic transitions probed in UV by Wilke *et al.* involve the transition dipole moment between the ground and the lowest electronically ES.[5]

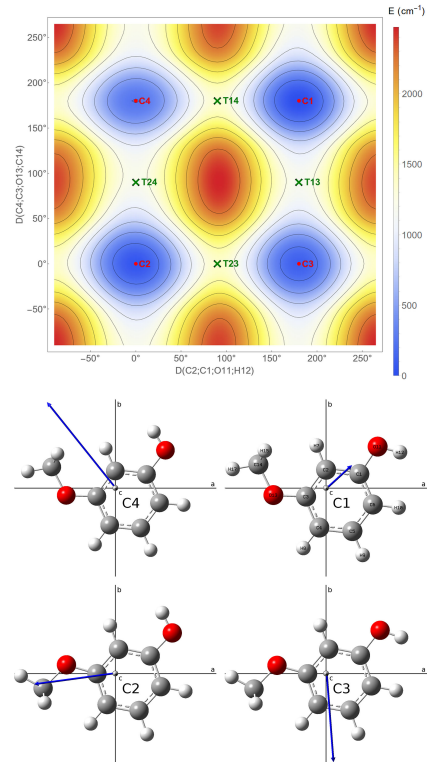



**Figure 1.** Top: PES describing the conformational space of 3-MP built with a step of 5° at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory. Local minima an saddle points are respectively marked with a red dot and a green cross. Bottom: geometries of the four stable conformers of 3-MP optimized at the MP2/cc-pVQZ level of theory shown in the *ab* inertial plane with the permanent dipolar vector (blue arrow).

The analysis of the 3-MP mm-wave spectra has been performed using SPFIT/SPCAT Pickett's programs[12] and the AABS package from Kisiel.[13,14] For the Hamiltonian, a Watson-type semi-rigid rotor model (reduction *A* and representation *I'*) developed up to quartic centrifugal distortion constants was used to reproduce the measured transitions at the 100 kHz experimental accuracy. The GS of the C2(0;0) conformer has been firstly assigned using the experimental rotational constants and dipole moment of Ref. [7]. The fit was extended from $J''_{max}=22$ to 175 including 6570 transitions. The C1(180;180) and C3(180;0) conformers were easily identified in the mm-wave spectra starting from the GS rotational constants (A'', B'', C'') determined from UV molecular analysis (see Table 1 and Ref. [5]). In the 70–330 GHz frequency range, 1176 and 4623 rotational transitions were assigned for C1(180;180) and C4(180;0), respectively. Sections of 15 GHz, 1.5 GHz and 0.3 GHz of the mm-wave 3-MP spectrum in the 200 GHz frequency region are shown in Figure 2 (black spectrum) highlighting the huge density of lines. Even after the successful analysis of the GS of the three most stable conformers, numerous rotational lines remained non-assigned (see Figure 2 (blue spectrum)). Therefore our strategy was to identify the spectroscopic signatures of the fourth C4(0;180) conformer and to look for pure rotational transitions in the lowest energy vibrationally ES. Because the C4(0;180) conformer was never observed, we started the analysis using *ab initio* constants calculated at the B3LYP/CBS level of theory (see Table 1) scaled with a factor

[a] A. Roucou, Dr. D. Fontanari, G. Dhont, Dr. A. Jabri, Dr. C. Bray, F. Hindle, Prof. G. Mouret, Prof. R. Bocquet, Prof. A. Cuisset
Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, CNRS EA-4493, Université du Littoral, Côte d'Opale, 59140 Dunkerque, France
E-mail: arnaud.cuisset@univ-littoral.fr

Supporting information for this article is available on the WWW under https://doi.org/10.1002/cphc.201800148


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**Table 1.** Calculated and experimental GS parameters of the four conformers of 3-MP: Relative energies $\Delta E$, calculated and semi-experimental populations at T = 298.15 K, inertial Defects $\Delta I'' = I_c - I_a - I_b$ and polar coordinates ($\mu$; $\theta$) of the permanent dipole vector.

| Unit | | Calculation Ref. [5]: CC2/cc-pVTZ | This work: MP2/cc-pVQZ | This work: B3LYP/CBS | Experiment Ref. [7]: MW | Ref. [5]: UV | This work: mm-wave |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C1(180;180) | | | | | | | |
| ΔE | $Cm^{-1}$ | 0 | 0 | 0 | | | |
| Population | % | 36.2 | 35.3 | 35.2 | | | 45.6 |
| A'' | MHz | 2830.76 | 2849.26 | 2860.46 | | 2841.06 (11) | 2840.8815 (55) |
| B'' | MHz | 1313.51 | 1319.46 | 1301.83 | | 1303.46 (2) | 1303.52742 (143) |
| C'' | MHz | 902.32 | 906.99 | 899.76 | | 899.02 (2) | 898.982164 (103) |
| ΔI'' | amu. Å$^2$ | −3.20 | −3.19 | −3.20 | | −3.46 | −3.42823 (83) |
| μ | D | | 0.77 | 0.72 | | | |
| θ* | ° | 16 | ±35.6 | ±41.3 | | ±19.9(1) | |
| C2(0;0) | | | | | | | |
| ΔE | $cm^{-1}$ | 50 | 36 | 45 | | | |
| Population | % | 28.3 | 29.6 | 28.2 | | | 25.3 |
| A'' | MHz | 3641.40 | 3663.76 | 3654.95 | 3628.68 (5) | 3628.47 (74) | 3628.74476 (136) |
| B'' | MHz | 1132.48 | 1138.26 | 1129.45 | 1129.682 (3) | 1129.75 (3) | 1129.694225 (50) |
| C'' | MHz | 868.58 | 873.24 | 867.56 | 866.625 (3) | 866.68 (3) | 866.618684 (49) |
| ΔI'' | amu. Å$^2$ | −3.2 | −3.20 | −3.20 | −3.479 | −3.50 | −3.46823 (10) |
| μ | D | | 1.74 | 1.78 | 1.72(3) | | |
| θ* | ° | 7 | ±5.3 | ±7.1 | ±15.5(13) | ±9.9 (3) | |
| C3(180;0) | | | | | | | |
| △E | $cm^{-1}$ | 98 | 81 | 77 | | | |
| Population | % | 22.4 | 23.7 | 24.1 | | | 21.5 |
| A'' | MHz | 3634.53 | 3656.55 | 3654.63 | | 3624.13 (62) | 3625.235359 (91) |
| B'' | MHz | 1135.29 | 1141.07 | 1131.30 | | 1131.59 (2) | 1131.967582 (42) |
| C'' | MHz | 869.84 | 874.48 | 868.63 | | 867.48 (2) | 867.7652716 (288) |
| △I'' | amu. Å$^2$ | −3.2 | −3.19 | −3.20 | | −3.47 | −3.475145 (40) |
| μ | D | | 2.01 | 1.92 | | | |
| θ* | ° | 3 | ±80.3 | ±78.6 | | ±8.8 (2) | |
| C4(0;180) | | | | | | | |
| △E | $cm^{-1}$ | 206 | 229 | 211 | | | |
| Population | % | 13.1 | 11.4 | 12.5 | | | 7.6 |
| A'' | MHz | 2839.75 | 2858.40 | 2864.91 | | | 2847.05497 (54) |
| B'' | MHz | 1307.00 | 1312.90 | 1297.13 | | | 1298.127597 (128) |
| C'' | MHz | 900.16 | 904.82 | 897.95 | | | 897.065116 (38) |
| △I'' | amu. Å$^2$ | −3.21 | −3.19 | −3.20 | | | −3.453841 (96) |
| μ | D | | 2.41 | 2.45 | | | |
| θ* | ° | 19 | ±54.1 | ±53.2 | | | |

*$\theta$ is the angle of the permanent dipole moment with the main inertial axis *a*.

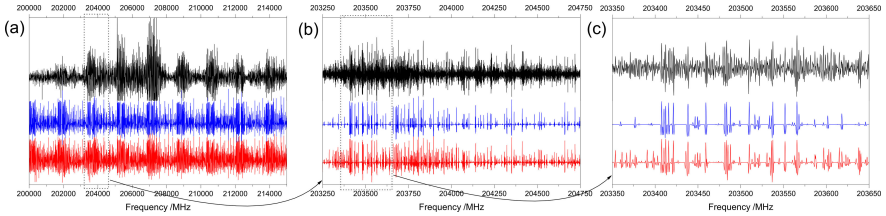



**Figure 2.** Experimental mm-wave spectrum of 3-MP (in black) is compared to two simulated spectra: the first one (in blue) includes the GS of C1(180;180), C2(0;0) and C3(180;0); the second one (in red) includes the previous contri- butions and the GS of C4(0;180) plus the vibrationally ES for C2(0;0) and C3(180;0). A large section of 15 GHz (a) is zoomed in a 1.5 GHz section (b), itself zoomed in a 0.3 GHz section (c), showing the density of lines.

determined by the ratio between experimental and calculated rotational constants of the C2(0;0) conformer. This method[15] allowed to predict GS rotational constants of C4(0;180) with a relative accuracy better than $10^{-3}$ and to provide the first experimental evidence of the fourth stable conformer of 3-MP with the observation and the assignment of 4623 GS a-type and b-type transitions in the mm-wave spectra. In a final step, rotational transitions in the lowest energy vibrational ES of the two conformers C2(0;0) and C3(180;0) were observed and assigned. B3LYP/cc-pVTZ calculations at the anharmonic level with a tight SCF convergence criterion and the ultra-fine integral grid option were performed to characterize the vibrational modes and to calculate as accurately as possible the variations of the rotational constants in the vibrationally ES. The


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim




**Table 2.** First part: summary of the fitted parameters of 3-MP in the GS, 1$\sigma$ uncertainties are quoted in parentheses in the unit of the last digit. Second part: the number *N* of assignments in the fit, maximum values of quantum number $J''_{max}$ and $K''_{a\,max}$ and standard and unitless standard deviations.

| Parameter | Unit | C1(180;180) Exp. | C2(0;0) Exp. | C3(180;0) Exp. | C4(0;180) Exp. |
|---|---|---|---|---|---|
| A | MHz | 2840.8815 (55) | 3628.74476 (136) | 3625.235359 (91) | 2847.05497 (54) |
| B | MHz | 1303.52742 (143) | 1129.694225 (50) | 1131.967582 (42) | 1298.127597 (128) |
| C | MHz | 898.982164 (103) | 866.618684 (49) | 867.7652716 (288) | 897.065116 (38) |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.05094 (36) | 0.02355328 (113) | 0.02332568 (184) | 0.0503420 (72) |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.4022 (153) | 0.54057 (103) | 0.532587 (35) | 0.38337 (36) |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | −0.09793 (244) | 0.0631726 (88) | 0.0651291 (157) | −0.091484 (53) |
| $\delta_J$ | Hz | 18.214 (183) | 5.96063 (66) | 5.87244 (87) | 17.9047 (36) |
| $\delta_K$ | Hz | 79.73 (106) | 85.686 (40) | 84.3342 (277) | 81.030 (48) |
| *N* a-type | | 934 | 6570 | 0 | 1850 |
| *N* b-type | | 842 | 0 | 4623 | 2063 |
| $J''_{max}$ | | 130 | 175 | 159 | 149 |
| $K''_{a\,max}$ | | 22 | 63 | 50 | 31 |
| Stand. Dev. | MHz | 0.0724 | 0.0748 | 0.0758 | 0.0759 |
| Unitless stand. dev.* | unitless | 1.035 | 1.065 | 1.083 | 1.084 |

*The unitless standard deviation of a set of *N* calculated frequency transition $f_i^{calc.}$ compared to a set of experimental frequency transitions $f_i^{obs.}$ measured with experimental error $\Delta_i$ is defined as: $\sqrt{\frac{1}{N}\sum_i\left(\frac{f_i^{obs.}-f_i^{calc.}}{\Delta_i}\right)^2}$.

two lowest energy fundamental modes of 3-MP correspond to the out-of-plane bending of the –OCH3 group and to the –CH3 torsion. The band center of the lowest energy fundamental vibration $v_b = 1$ was measured by Fourier Transform (FT) Far-IR spectroscopy at 78.3 $cm^{-1}$ by our group in Ref. [3]. Because the methyl torsion is non-active in the Far-IR, only our DFT calculations provide a rough idea of its vibrational energy around 240 $cm^{-1}$.[3] Nevertheless, a very weak vibrational band centred around 152 $cm^{-1}$ was observed in the FT Far-IR spectrum.[3] This band may be assigned to the overtone $v_b = 2$ of the methoxy out-of-plane bending, which is predicted at 174.6 $cm^{-1}$ by anharmonic B3LYP/cc-pVTZ calculations. The fit of rotational transitions in the vibrationally ES for the C2(0;0) conformer confirms this hypothesis. Indeed, the Table 3 shows the excellent agreement between the fitted and calculated rotational constants for C2(0;0) in $v_b = 1$ and $v_b = 2$ and for C3(180;0) in $v_b = 1$. In Ref. [7], Caminati *et al.* assigned MW rotational lines to three satellites ($v_t = 1$, 2, 3) of the C2(0;0) conformer of 3-MP. In this study, starting from the molecular parameters fitted in the MW frequency range, the mm-wave study allowed to extend the assignment up to $J_{max} = 170$ with the complete determination of the quartic centrifugal constants. Rotational transitions in the $v_b = 1$ ES were also observed and assigned for the C3(180;0) conformer. In this last case, a very good estimation of the rotational constants was obtained by scaling the GS experimental constants with a factor defined by the ratio between the anharmonic B3LYP/cc-pVTZ rotational constants of the $v_b = 1$ state and their equivalent in the GS (see Table 3).

We notice that, due to the weakness of their lines, we failed to assign rotational transitions in the $v_b = 1$ states of the C1(180;180) and C4(0;180) conformers. As shown in Tables 2 and 3, all the fits performed in this study provide standard deviations close to 80 kHz (the unitless standard deviations are always close to 1) and all the rotational constants up to quartic centrifugal distortion terms are experimentally determined, which allows to reproduce the mm-wave spectra at the experimental accuracy. The complete line list is provided in the supporting information.

The amplitude and the orientation of the permanent dipole moment is very sensitive to the conformation (see Table 1 and Figure 1). Our *ab initio* calculations show that the conformer C1(180;180) with the lowest energy has the weakest dipole moment and, reciprocally, the conformer C4(0;180) with the highest energy has the strongest dipole moment. This situation explains why the four stable conformers contribute significantly to the mm-wave spectrum with GS rotational lines close in intensity as shown in Figure 3. The good agreement of our calculated dipole vector for the C2(0;0) conformer and the Stark measurement performed by Caminati *et al.*[7] and the number of a-type and b-type transitions assigned in the fits (see Table 2) ensure the quality of our calculations both in MP2/cc-pVQZ and B3LYP/CBS levels of theory. While, for the C1(180;180) and C4(0;180) conformers both a-type and b-type transitions were assigned, for the C2(0;0) and C3(180;0) only b-type and a-type transitions were observed, respectively. For the calculations of the GS mm-wave spectra using the SPCAT program,[12] the components of dipole vector in the (a, b) inertia plane were fixed to the *ab initio* values and the conformational populations were fitted with the ASCP program[13,14] by considering the measured intensities. Therefore semi-experimental populations were determined for each conformer (see Table 1). The determined values do not modify the energetic classification between the four conformers but the semi-experimental populations are slightly different compared to the *ab initio* predictions with the C1(180;180) and C4(0;180) conformers respectively more and less abundant. The Figure 4a shows the evolution of the relative accuracy of the GS rotational constants for the four conformers of 3-MP. Compared to previous CC2/cc-pVTZ calculations,[5] the B3LYP/CBS calculations improve the prediction of the *B* and *C* constants by one order of magnitude. From the experimental point of view, the GS rotational constants are determined at the kHz level. Compared to the


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**Table 3.** First part: summary of the fitted parameters in the $v_b=1$ and $v_b=2$ ES compared with anharmonic corrected B3LYP/cc-pVTZ calculation. 1$\sigma$ uncertainties are quoted in parentheses in the unit of the last digit. The inertia defect is obtained by $\Delta I = I_c - I_a - I_b$. Second part: the number $N$ of assignments in the fit, maximum values of quantum number $J''_{max}$ and $K''_{a\,max}$ and standard and unitless standard deviations.

| Parameter | Unit | $v_b=1$ C2(0;0) Exp. | Calc.* | $v_b=1$ C3(180;0) Exp. | Calc.* | $v_b=2$ C2: (0;0) Exp. | Calc.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v_{harm}$ | $cm^{-1}$ | | 87.3 | | 86.6 | | 174.6 |
| $v_{anharm}$ | $cm^{-1}$ | 78.3** | 80.2 | 78.3** | 82.9 | 151.9** | 159.0 |
| A | MHz | 3615.98914 (157) | 3615.79 | 3605.03423 (137) | 3612.28 | 3603.19449 (189) | 3602.86 |
| B | MHz | 1130.478542 (55) | 1130.42 | 1133.495105 (159) | 1132.69 | 1131.283069 (70) | 1131.15 |
| C | MHz | 867.650530 (47) | 867.59 | 868.812985 (55) | 868.73 | 868.692281 (56) | 868.55 |
| $\Delta I$ | amu. Å$^2$ | −4.34266 (11) | −4.284 | −4.35697 (15) | −4.297 | −5.21953 (14) | −5.192 |
| $\Delta_J$ | kHz | 0.02393331 (137) | | 0.0235124 (104) | | 0.02435709 (178) | |
| $\Delta_K$ | kHz | 0.55091 (150) | | 0.49908 (115) | | 0.52144 (174) | |
| $\Delta_{JK}$ | kHz | 0.0637319 (148) | | 0.062605 (274) | | 0.0642602 (183) | |
| $\delta_J$ | Hz | 5.98882 (74) | | 5.7885 (52) | | 6.00687 (97) | |
| $\delta_K$ | Hz | 84.276 (46) | | 78.627 (122) | | 81.346 (59) | |
| $N$ a-type | | 4861 | | 0 | | 3117 | |
| $N$ b-type | | 0 | | 997 | | 0 | |
| $J''_{max}$ | | 170 | | 144 | | 160 | |
| $K''_{a\,max}$ | | 57 | | 25 | | 55 | |
| Stand. Dev. | MHz | 0.0791 | | 0.0819 | | 0.079 | |
| Unitless stand. dev. | unitless | 1.123 | | 1.169 | | 1.106 | |

*Frequencies and rotational constants in the ES were calculated at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory. The rotational constants $A$, $B$, $C$ were corrected following the relation: $[A,B,C]^{es}_{Corr.}(C_i) = [A,B,C]^{0}_{exp.}(Ci) \times \frac{[A,B,C]^{v_b}_{ab\ initio(Ci)}}{[A,B,C]^{0}_{ab\ initio(Ci)}}$ equations.[15] **FT Far-IR measurements [3].

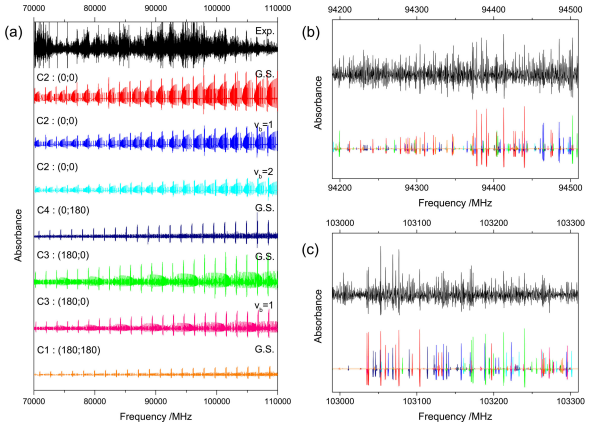



**Figure 3.** (a) The mm-wave spectrum (70–110 GHz) in black is compared with the fitted spectra of each conformer in the GS and ES ($OCH_3$ out-of-plane bending ($v_b=1$, 2)). (b) and (c) are zoom of 300 MHz in 94350 and 103150 MHz regions respectively, each contribution is identified with the code colour of (a).

UV measurements,[5] the accuracies of the GS rotational constants and the inertial defects were improved by at least two orders of magnitude (see Table 1). With such a degree of accuracy, we can conclude that the inertial defect is not dependent on the conformation as it was neither isomeric dependent by considering the results obtained on 2-MP and 4-MP in UV.[4] Nevertheless, our experimental results show an increasing of the inertial defect with the excitation of the methoxy out-of-plane bending as it was already observed in the MW domain by Caminati *et al.*[7] and with the anisole molecule which presents inertial defects very close to 3-MP.[16] This last point seems to indicate that the phenol group does not impact the planarity of the 3-MP molecule contrary to the methyl internal rotor in methylanisole where the inertial defects are significantly larger compared to methoxyphenol.[17,18]

The 70–330 GHz mm-wave rotational spectra of 3-MP were measured at room temperature using a frequency multiplication chain. In addition, B3LYP/CBS and MP2/cc-pVQZ high level of theory calculations was performed in order to analyse the conformational flexibility of 3-MP. Unlike previous MW[7] and UV studies,[5,6] our mm-wave analysis revealed the four stable conformations predicted theoretically. The conformer with the lowest energy has the weakest dipole moment and, reciprocally, the conformer with the highest energy has the strongest dipole moment. To reproduce the measured spectra of the four conformers at the experimental accuracy, the GS rotational constants are fitted at the kHz level of accuracy and the complete sets of quartic centrifugal distortion constants are determined. In addition to the GS assignment, rotational transitions in the vibrationally ES associated with the methoxy out-of-plane bending have been assigned for two conformers. While the degree of non-planarity does not seem to be sensitive to the conformation and isomerism of 3-MP, this out-of-plane vibration contributes to the inertial defect of the molecule. A similar study of 2-MP (guaiacol) and 4-MP (mequinol) has been undertaken to better understand the isomerism influence on the conformational landscape of methoxy-aromatic compounds.


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



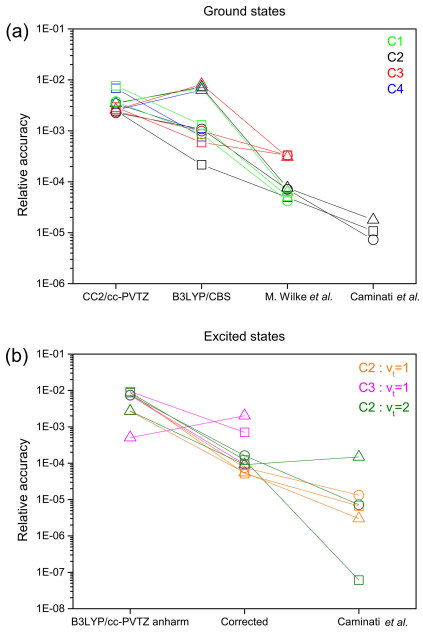




**Figure 4.** Evolution of the relative accuracy $\delta = |\text{experimental} - \text{calculated}|$ experimental of the rotational contants for the GS of the four conformers in (a) and for ES of C2(0; 0) and C3(180; 0) in (b). The rotational constants A, B and C correspond to the triangles, the squares and the circles respectively. In Figure 4 (a), CC2/cc-pVTZ level of theory calculations refer to Ref. [5], B3LYP/CBS calculations have been performed in this study, M. Wilke *et al.* are experimental values of Ref. [5], and Caminati *et al.* are the experimental values of Ref. [7]. In Figure 4 (b), the anharmonic B3LYP/cc-pVTZ calculations have been performed in this study. The corrected values are determined by scaling the experimental GS constants scaled with the ratio $\frac{[A,B,C]^{v_b}_{ab\ initio\ (Ci)}}{[A,B,C]^{0}_{ab\ initio\ (Ci)}}$ obtained with the anharmonic B3LYP/cc-pVTZ calculations.

## Experimental Section

3-MP was purchased from Alpha Aesar with a stated purity of 97% and mostly purified of methanol traces by continuous pumping. The room temperature absorption spectrum of 3-MP was measured in the mm-wave domain (70–330 GHz). A continuous flow at a pressure of 11 µbar was maintained by a roughing pump. The mm-wave radiation was passed through a 125 cm-long and 56 mm-diameter double path stainless steel absorption cell equipped with Teflon windows and probed by the radiation generated by a frequency multiplier chain described in Ref. [8]. The double pass configuration used in Ref. [19] has been made possible by adding a polarization grid and a rooftop mirror. Two off-axis parabolic mirrors are used, one before the grid to collimate the radiation into the cell and one after the grid to refocus it on a liquid helium cooled InSb bolometer (140–330 GHz) or at the entrance of the detector stage formed by a horn antenna and a zero bias Schottky diode (70–110 GHz). To optimise the spectrometer sensitivity a frequency modulation was added to the mm-wave source, while the signal detection was performed by a standard lock-in amplifier operating at the second harmonic of the modulation frequency. The frequency was modulated at 10 kHz with a depth in the range of 300 to 900 kHz, the individual frequency points were measured with an integration time of 50 ms or 200 ms and steps of 60 to 180 kHz. The baseline arising from Fabry-Pérot (FP) effects with an amplitude and a width around 50 times larger than the molecular intensities and linewidths, respectively, was easily removed by using a low pass FFT filter subtracted from the spectrum as described in Ref. [20]. The spectral resolution is limited to 100 kHz since the observed lines are Doppler limited ($\Delta\nu_{Doppler} \simeq 90$ kHz (FWHM)) and artificially broadened by the frequency modulation.[8] The experimental error of measured line frequencies was estimated to about 70 kHz using Eq. 2 of Ref. [21] taking into account the averaged S/N ratio (≃5), the frequency step and the molecular linewidth.

## *Acknowledgements*

*The present work takes place in the Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) funded by the French National Research Agency (ANR) throught the PIA (Programme d'Investissements d'Avenir) under contract ANR-11-LABX-005-01. We thank the PhD financial supports of A. Roucou, i.e. the r'égion Hauts-de-France and the French Délégation Générale pour l'Armement (DGA). The authors are also grateful for the financial support received from the Région Hauts-de-France, the Ministère de l'Enseignement Sup'érieur et de la Recherche (CPER Climibio), and the European Fund for Regional Economic Development. Finally, the authors would like to thank the Centre de Ressources Informatiques de Lille 1 (CRI) for the computational cluster.*

## *Conflict of Interest*

The authors declare no conflict of interest.


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**Keywords:** rotational spectroscopy · conformation analysis · methoxyphenol · molecular modelling · biomass

[1] W. Ahmad, C. Coeur, A. Tomas, T. Fagniez, J.-B. Brubach, A. Cuisset, *Appl. Opt.* **2017**, *56*, E116–E122.
[2] A. Lauragais, C. Coeur-Tourneur, A. Cassez, K. Deboudt, M. Fourmentin, M. Choël, *Atmos. Environ.* **2014**, *86*, 155–163.
[3] A. Cuisset, C. Coeur, G. Mouret, W. Ahmad, A. Tomas, O. Pirali, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2016**, *179*, 51–58.
[4] J. A. Ruiz-Santoyo, M. Rodriguez-Matus, J. L. Cabellos, J. T. Yi, D. W. Pratt, M. Schmitt, G. Merino, L. Álvarez-Valtierra, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 094301.
[5] M. Wilke, M. Schneider, J. Wilke, J. A. Ruiz-Santoyo, J. J. Campos-Amador, M. E. Gonzalez-Medina, L. Álvarez-Valtierra, M. Schmitt, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1140*, 59–66.
[6] S. Ullrich, W. D. Geppert, C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 11864–11869.
[7] W. Caminati, S. Melandri, L. B. Favero, *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, *161*, 427–434.
[8] G. Mouret, M. Guinet, A. Cuisset, L. Croize, S. Eliet, R. Bocquet, F. Hindle, *IEEE Sens. J.* **2013**, *13*, 133–138.
[9] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian16 Revision A.03. Gaussian Inc. Wallingford CT **2016**.
[10] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr, R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
[11] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8877–8893.
[12] H. M. Pickett. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371–377.
[13] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L Pszczółkowski, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10263–10272.
[14] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **2000**, *199*, 5–12.
[15] A. Roucou, G. Dhont, A. Cuisset, M. A. Martin-Drumel, S. Thorwirth, D. Fontanari, W. L. Meerts, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 054303.
[16] B. Reinhold, I. A. Finneran, S. T. Shipman, *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *270*, 89–97.
[17] L. Alvarez-Valtierra, J. T. Yi, D. W. Pratt, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19914–19922.
[18] L. Ferres, H. Mouhib, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 1855–1859.
[19] A. M. Daly, L. Kolesnikova, S. Mata, J. L. Alonso, *J. Mol. Spectrosc.* **2014**, *306*, 11–18.
[20] A. Roucou, I. Kleiner, M. Goubet, S. Bteich, G. Mouret, R. Bocquet, F. Hindle, W. L. Meerts, A. Cuisset, *ChemPhysChem* **2018**, DOI:10.1002/cphc.201701266.
[21] M. Martin-Drumel, F. Hindle, G. Mouret, A. Cuisset, J. Cernicharo, *Astrophys. J.* **2015**, *799(2)*, 115.

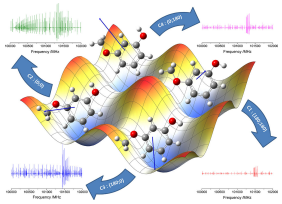
Manuscript received: February 16, 2018
Version of record online: March 30, 2018


© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim




## COMMUNICATIONS

Potential energy surface of the conformational landscape of 3-Methoxyphenol. Four conformers have been identified, C1 is the most stable and C4 the less stable. Parts of 1 GHz of their simulated mm-wave spectrum are presented.



*A. Roucou, Dr. D. Fontanari, G. Dhont, Dr. A. Jabri, Dr. C. Bray, F. Hindle, Prof. G. Mouret, Prof. R. Bocquet, Prof. A. Cuisset**

1 – 8

**Full Conformational Landscape of 3-Methoxyphenol Revealed by Room Temperature mm-wave Rotational Spectroscopy Supported by Quantum Chemical Calculations**