



HAL
open science

Spectroscopie de rotation pure de molécules stables et réactives d'intérêt astrophysique

Olivia E. Chitarra

► **To cite this version:**

Olivia E. Chitarra. Spectroscopie de rotation pure de molécules stables et réactives d'intérêt astrophysique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASP113 . tel-04061599

HAL Id: tel-04061599

<https://theses.hal.science/tel-04061599v1>

Submitted on 7 Apr 2023

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.

Spectroscopie de rotation pure
de molécules stables et réactives
d'intérêt astrophysique

*Pure rotational spectroscopy of astrophysically relevant
stable and reactive species*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 572 : ondes et matière (EDOM)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique, Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche Institut des Sciences Moléculaires
d'Orsay (Université Paris-Saclay, CNRS),
sous la direction de **Olivier PIRALI**, chercheur
et le co-encadrement de **Marie-Aline MARTIN-DRUMEL**, chercheuse.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 13 octobre 2022, par

Olivia E. CHITARRA

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibératives

Claudine Crépin-Gilbert Directrice de recherche (HDR), Université Paris-Saclay	Présidente
Pierre Asselin Chargé de recherche (HDR), Sorbonne Université	Rapporteur & Examineur
Arnaud Cuisset Professeur (HDR), Université du Littoral Côte d'Opale	Rapporteur & Examineur
Manuel Goubet Maître de conférence (HDR), Université de Lille	Examineur
Amanda Ross Directrice de recherche (HDR), Université Lyon 1	Examinatrice

Titre : Spectroscopie de rotation pure de molécules stables et réactives d'intérêt astrophysique

Mots clés : Spectroscopie de rotation pure - molécules dérivées de PAHs - radicaux - milieu interstellaire

Résumé : Pour comprendre les phénomènes physique et chimique qui se produisent dans le milieu interstellaire (MIS), les astrophysiciens ont besoin de connaître sa composition chimique. Les observations enregistrées dans la gamme micro-onde (1-900 GHz) permettent de résoudre la structure rotationnelle des espèces moléculaires et de réaliser des détections quantitatives et non ambiguës de nouvelles espèces moléculaires dans le MIS.

L'objectif de cette thèse est donc de réaliser des mesures en laboratoire de spectres de rotation pure d'espèces d'intérêt dans des gammes spectrales similaires à celles couvertes par les radiotélescopes afin de permettre leur détection. Dans ce manuscrit, les dispositifs expérimentaux présentés sont composés de deux spectromètres : un spectromètre d'absorption exploitant une chaîne de multiplication de fréquence et un spectromètre à dérive de fréquence, qui permettent de couvrir les gammes spectrales millimétrique et submillimétrique comprises entre 75 et 900 GHz. Ces deux spectromètres peuvent être couplés à différents environnements échantillons qui permettent d'étudier à la fois des molécules stables et de produire des molécules réactives comme les radicaux. Les performances des deux spectromètres ont été comparées ainsi que les capacités de production de radicaux de deux méthodes de synthèse fonctionnant à température ambiante. De plus, les premiers résultats obtenus avec un dispositif exploitant un jet

supersonique sont également présentés.

Depuis la détection récente du benzonitrile dans le MIS, un effort important se porte sur les molécules carbonées de grande taille fonctionnalisées par un groupement polaire. Dans ce travail, un intérêt s'est porté sur la spectroscopie de molécules stables dérivées de l'adamantane et du benzène fonctionnalisées par un (ou plusieurs) groupement(s) nitrile(s). Ainsi, cinq molécules ont été étudiées et quatre d'entre elle sont présentées en détail dans ce manuscrit.

La spectroscopie d'espèces radicalaires constitue une part importante de ce travail de thèse. Dans le MIS, ces espèces transitoires sont supposées être des précurseurs de molécules organiques complexes (MOCs) et leur détection est primordiale. Trois radicaux formés à partir de l'acétonitrile et du méthanol ont donc été étudiés. En particulier, nous avons poursuivi les mesures de transitions de rotation pure du radical CH_2CN dans la gamme submillimétrique. Une seconde étude a été réalisée sur le radical CH_2OH , non détecté dans le MIS à ce jour. Des transitions dans les domaines spectraux millimétrique et submillimétrique ont été enregistrées et un effort particulier a été fait sur la mesure des transitions de rotation pure prédites intenses à basse température. Ces nouvelles données vont permettre de rechercher le radical CH_2OH dans les différents milieux du MIS.

Title : Pure rotational spectroscopy of astrophysically relevant stable and reactive species

Keywords : Pure rotational spectroscopy - PAHs derivatives - radicals - interstellar medium

Abstract : To understand the physical and chemical phenomena occurring in the interstellar medium (ISM), astrophysicists need to know its chemical composition. Most observations, performed in the microwave domain (1–900 GHz), give access to the rotational structure of molecules and allows to detect unambiguously new species in the ISM.

The aim of this work is to perform pure rotational spectroscopy on species of interest in the laboratory in the same spectral range as the one covered by radiotelescopes. In this manuscript, experimental set-ups are presented. Two spectrometers are used : the first one is an absorption spectrometer based on a frequency multiplication chain and the second one is a chirped-pulse spectrometer. Those two spectrometers cover the millimeter and submillimeter spectral range from 75 to 900 GHz. They can be both associated with different gas cells that allow us to study stable molecules and produce reactive species like radicals. The specifications of both spectrometers are compared along with the capacity of two methods of radicals synthesis. Finally, the preliminary results obtained on a pulse jet discharge experiment are presented.

Since the recent detection of the benzonitrile in the ISM, large carbonaceous molecules functionalized by polar groups are of major interest. In this work, spectroscopy of adamantane and benzene derivatives (functionalized by a nitrile group) was investigated. Among the five species studied, four are presented in detail in this work.

An important part of this thesis concerns the spectroscopic study of radicals. As transient species, radicals are suspected to be involved in gas phase reactions occurring in the ISM to form complex organic molecules (COMs) and their detection gives important insights about the chemistry happening in the ISM. Three radicals, formed from acetonitrile and methanol, have been studied. In particular, we led a new investigation on the pure rotational spectrum of the CH_2CN radical up to the THz spectral region. A second study focused on the spectroscopy of the CH_2OH radical, not detected in the ISM to date. Pure rotational transitions have been measured in the millimeter and submillimeter spectral regions. Especially, we focused on the experimental measurement of astrophysically relevant transitions, i.e., transitions expected to be intense at low temperature. This work enables a confident search of the CH_2OH radical in the ISM.

Remerciements

Après ces trois années de thèse, vient enfin le moment de conclure. Pour ce faire, je voudrais remercier un certain nombre de personnes sans qui ces années auraient été bien différentes.

Tout d'abord, j'aimerais commencer par remercier les rapporteurs de mon jury, **Arnaud Cuisset** et **Pierre Asselin**, les examinateurs **Amanda Ross** et **Manuel Goubet** et enfin la présidente de mon jury **Claudine Crépin-Gilbert**. Je vous remercie d'avoir pris le temps d'évaluer mon travail, pour l'échange très intéressant que nous avons eu et pour tous les commentaires et conseils que vous m'avez donnés.

Mes plus sincères remerciements s'adressent à mes deux directeurs de thèse **Olivier Pirali** et **Marie-Aline Martin** pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe SPAM, pour votre accompagnement et votre implication pendant ces trois ans (et demi) et pour tous les conseils que vous m'avez prodigués. Merci de m'avoir formée et d'avoir partagé vos connaissances avec moi.

Je tiens également à remercier tous les collaborateurs qui ont travaillé sur les différents articles de ma thèse. En particulier, j'aimerais remercier **Manuel Goubet** pour son accueil chaleureux à Lille. Merci à **Jean-Christophe Loison** qui nous a prêté le matériel nécessaire à la « manip au fluor » ainsi que **Laurent Coudert** pour son travail sur le modèle décrivant le radical CH_2OH .

Un grand merci à tous les membres de l'équipe SYSTEMAE qui sont trop nombreux pour tous les citer mais qui ont permis de rendre ces années très sympathiques. Un merci tout particulier à **Bérenger Gans** qui m'a énormément aidée sur le set-up ICARE et **Marie Godard** qui m'a guidée pour l'enseignement.

Merci également à tout le personnel technique et administratif de l'ISMO qui m'ont également beaucoup épaulée. Notamment, merci au service méca, **Jérôme Guigand**, **Jean-Philippe Dugal** et **Hugo Bauduin** et plus particulièrement à **Sébastien Debest** du service info, qui a sauvé mon ordinateur plus d'une fois.

Je remercie également tous les « doctorants » de l'ISMO qui ont rendu l'expérience de la thèse très joyeuse. Merci aux docteurs **Oliver Harper**, **Ozan Lacinbala**, **Pauline Maury**, **Pierre Jouchet**, **Adrien Mau**, **Jordan Dezalay** et **Jean Baptiste Bodin**, aux futurs docteurs **Laurent Le**, **Anam Fatima**, **Lancelot Pincet**, **Ning Chen**, **Luan Juppet** et **Rosemonde Chahbazian** (bonne chance pour vos thèses) ainsi que tous les stagiaires qui nous ont rejoints pendant quelques semaines ou

quelques mois et avec qui nous avons passé de très bons moments. Je ne pouvais pas remercier les thésards sans mentionner le trio de doctorantes qui en plus de rendre chaque moment plus agréables m'ont également beaucoup soutenue **Delphine Pommier**, **Abigail Illand** et **Loïse Attal**.

Je vais finir par remercier ceux qui me soutiennent et m'encouragent depuis toujours, ma famille. Tous les remerciements du monde ne seraient pas suffisants pour exprimer ma gratitude. Merci à mes parents, mon père pour son soutien infailible dans ma carrière professionnel et ma mère pour tout ce qu'elle a pu faire pour moi (jusqu'à la relecture de mon manuscrit). Merci à **Sarah** et **Adrien** qui m'ont encouragée (jusqu'aux dernières secondes avant le début de la soutenance ;)). Merci également à **Christopher**, **Daria**, mon petit neveu **Andrea** et à ma belle-famille. Enfin, j'aimerais terminer par remercier **Joffrey**. Merci pour ton soutien et ta confiance même quand je doute (et c'est souvent). Merci pour tout ce que tu m'as apporté, tout ce que tu me donnes et pour tout ce qu'on partagera dans notre futur.

Table des matières

I	Introduction générale	23
II	Dispositifs expérimentaux et outils d'analyse	33
1	Instrumentation	37
1.1	Spectromètres	37
1.1.1	Spectromètre d'absorption exploitant une chaîne de multiplication de fréquences	38
1.1.2	Spectromètre à dérive de fréquence (chirped-pulse)	41
1.2	Environnements échantillons	47
1.2.1	Cellule pour les molécules faiblement réactives	48
1.2.2	Cellule à décharge radio-fréquence	49
1.2.3	Dispositif permettant l'abstraction d'hydrogène d'un précurseur par réaction avec le fluor atomique	51
1.2.4	Cellule à décharge électrique en jet supersonique	59
1.3	Collaborations	65
1.3.1	Spectromètre micro-onde à transformée de Fourier dans une cavité résonante au laboratoire du PhLAM	65
1.3.2	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL	67
2	Outils et méthodes d'analyse spectrale	69
2.1	Outils d'analyse	69
2.1.1	Calculs de chimie quantique	69
2.1.2	Programmes pour l'analyse des structures rotationnelles	70
2.2	Méthodologie pour l'analyse des spectres de rotation pure	71
2.2.1	Méthodologie pour les molécules stables	71
2.2.2	Méthodologie pour les espèces radicalaires	72
2.2.3	Méthodologie de caractérisation de la composition moléculaire d'un mélange	73
III	Comparaison et caractérisation des dispositifs expérimentaux	

taux	75
1 Comparaison des dispositifs expérimentaux	79
1.1 Comparaison des spectromètres	79
1.1.1 Sensibilité	79
1.1.2 Résolution	81
1.1.3 Complémentarité	82
1.2 Comparaison des méthodes de production d'espèces radicalaires à température ambiante	83
2 Comparaison des produits formés par différentes techniques de synthèse en phase gazeuse à température ambiante par spectroscopie CP	85
2.1 Produits synthétisés à partir de l'acétonitrile	85
2.1.1 Méthode d'abstraction d'hydrogène	86
2.1.2 Décharge RF	88
2.1.3 Vers la détection de nouvelles espèces	89
2.2 Produits synthétisés à partir de quatre alcools	91
2.2.1 Comparaison des méthodes de production	91
2.2.2 Vers la détection de nouvelles espèces	94
3 Mesures préliminaires en jet supersonique par spectroscopie CP	95
3.1 Estimation de la température au sein du jet supersonique	95
3.2 Produits synthétisés par la décharge DC en jet supersonique à partir de l'acétonitrile (CH ₃ CN)	96
3.3 Produits synthétisés par la décharge DC en jet supersonique à partir d'autres précurseurs oxygénés et azotés	99
3.3.1 Étude des produits formés	99
3.3.2 Étude des états vibrationnels excités de HC ₃ N	101
3.3.3 Synthèse d'espèces radicalaires	103
4 Conclusions et perspectives	105
IV Analyse des spectres de molécules carbonées composées un ou plusieurs groupements CN	107
1 Introduction	111
2 Rappel de spectroscopie	113
2.1 Toupie symétrique	114
2.2 Toupie asymétrique	115
2.3 Transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités	116
2.4 Interaction quadropolaire - spin nucléaire	118
3 Spectroscopie des dérivés nitriles des adamantanes	119

4	Spectroscopie des dérivés nitriles des benzènes	133
5	Conclusions et perspectives	143
V	Étude des spectres de rotation pure d'espèces radicalaires	145
1	Introduction	149
2	Rappel de spectroscopie	151
2.1	Structure fine	151
2.2	Structure hyperfine	152
2.3	Interaction avec un champ magnétique : l'effet Zeeman	152
3	Étude du spectre de rotation pure d'un dérivé de l'acétonitrile : CH ₂ CN	155
4	Étude des spectres de rotation pure d'un dérivé du méthanol : CH ₂ OH	177
4.1	Effet tunnel	177
4.2	Étude du radical CH ₂ OH	178
4.2.1	Première série de mesure à des fréquences inférieures à 300 GHz	178
4.2.2	Deuxième série de mesure de transitions jusqu'à 900 GHz	189
4.2.3	Conclusion de l'étude du radical CH ₂ OH	193
4.3	Étude du radical CH ₃ O	194
5	Conclusions et perspectives	197
VI	Conclusion générale et perspectives	201
A	Programmes pour l'analyse des structures rotationnelles	205
A.1	Logiciel PGOPHER	205
A.2	Programme d'ajustement des constantes spectroscopiques et de prédiction de niveaux d'énergie : SPFIT/ SPCAT	206
A.3	Programme Loomis-Wood for Windows	207
A.4	Programmes python pour l'attribution d'espèces dans un mélange	208

Table des figures

1	Évolution du nombre d'espèces détectées au cours du temps en fonction de la gamme spectrale des observations (figure réalisée à partir des données du site Astrochymist [Woon, 2019]). Les années de mise en service de trois grands instruments récents de radioastronomie sont également indiquées.	27
2	Spectre enregistré par ALMA en direction de Sagittarius B2 dans le cadre du programme EMOCA (<i>Exploring Molecular Complexity with ALMA</i>) [Belloche, 2015]. Le tracé rouge correspond au spectre enregistré et le vert à celui résultant du modèle actuel exploitant les bases de données (datant de 2019). Les transitions non reproduites par le modèle sont indiquées par la lettre "U" (pour <i>unassigned transition</i>) et proviennent de molécules absentes des bases des données. Image fournie (communication privée) par Arnaud Belloche, Max Planck Institute für Radioastronomy, Bonn, Allemagne (mars 2019).	28
1.1	Spectre électromagnétique de la lumière qui s'étend des longueurs d'onde centimétriques au domaine visible. Les gammes de longueurs d'onde couvertes par nos spectromètres ou via des collaborations sont indiquées (laboratoire de recherche ainsi que les gammes spectrales données en fréquences, longueurs d'onde, nombres d'onde et énergies).	37
1.2	Schéma des différents éléments composant le spectromètre exploitant une chaîne de multiplication de fréquence. Le dispositif est ici adapté à une mesure en simple passage et simple modulation (nous choisissons souvent une modulation de fréquence pour l'acquisition des spectres moléculaires).	38
1.3	Schéma de principe du fonctionnement de la modulation de fréquence employée pour détecter de faibles absorptions moléculaires. <i>En haut</i> : principe de la modulation de fréquence (FM) pour chaque point de balayage enregistré (sinusoïde de couleur) autour d'une raie d'absorption (en noir). <i>Au milieu et en bas</i> : signal détecté par l'amplificateur synchrone en première et seconde harmonique, respectivement. Les points de couleur correspondent au signal résultant de la FM sur chaque portion de spectre du tracé du haut.	40

1.4	Schéma du principe de fonctionnement du spectromètre CP. <i>En haut</i> : schéma temporel comprenant le pulse d'excitation et la fenêtre sur lequel le FID est transformé. Les moments dipolaires des molécules sont représentés par des flèches colorées. <i>Au milieu</i> : signal temporel enregistré sur lequel le pulse d'excitation est visible (en couleur) ainsi que le FID. <i>En bas</i> : Spectre en fréquence obtenu grâce à la transformée de Fourier de 4 μ s du signal temporel. Dans cet exemple, le mode ciblé (<i>target</i>) du spectromètre a été utilisé.	42
1.5	Schéma des différents éléments composant le spectromètre chirped-pulse. Tous ces éléments sont commerciaux et fournis par BrightSpec.	43
1.6	Transitions de rotation pure de la molécule d'isocyanoadamantane enregistrées avec le spectromètre CP en utilisant une fenêtre temporelle de 4 μ s (en vert, en bas). Ce signal a été retraité en utilisant des fenêtres temporelles de 0,5 μ s en rouge (en haut) et 2 μ s en bleu (au centre). La fonction Kaiser-Bessel a été utilisée en tant que fonction d'apodisation.	45
1.7	Réponse temporelle (en haut, en bleu) et fréquentiel (en bas) après l'excitation de transitions du méthanol. Deux fonctions d'apodisation sont utilisées pour traiter le signal : la fonction rectangulaire en vert et la fonction Kaiser-Bessel en rouge.	46
1.8	Représentation schématique des environnements échantillons disponibles à l'ISMO et utilisés durant cette thèse (au centre de la figure). Les blocs en haut et en bas de la figure correspondent aux deux spectromètres permettant d'enregistrer les spectres de rotation pure et pouvant être associé à tous les environnements échantillons. Cette illustration s'inspire d'une figure réalisée par Marie-Aline Martin.	47
1.9	Schéma de principe (a) et photographie (b) de la cellule utilisée pour l'étude de molécules stables. Elle correspond à la cellule longue adaptée au spectromètre d'absorption.	49
1.10	Représentation schématique, inspirée du travail de thèse de Marie-Aline Martin [Martin, 2012], (en haut) et photographie (en bas) du dispositif de décharge RF utilisé.	50
1.11	Portion d'un spectre de la décharge RF dans le méthanol enregistré avec le spectromètre d'absorption. La transition issue du radical CH ₃ O est visible (attribution réalisée à l'aide de la base de données [NRAO, 2019])).	51
1.12	Schéma réactionnel de la réaction de déshydrogénation d'un précurseur (méthanol ou acétonitrile) par un atome de fluor menant à la formation des radicaux CH ₃ O (en haut), CH ₂ OH (au milieu) et au CH ₂ CN (en bas) ainsi que de la molécule HF.	52
1.13	Schéma expérimental (en haut) et photographies (en bas) du dispositif de déshydrogénation utilisé avec un zoom sur la décharge MW et le plasma MW créés dans le mélange F ₂ /He.	53
1.14	Portion du spectre large bande enregistré avec le spectromètre CP en utilisant la méthode de déshydrogénation de l'acétonitrile par des atomes de fluor produits par une décharge MW. Deux mesures ont été réalisées : avec (en vert) et sans (en rouge) aimant permanent placé sous la zone d'injection du fluor atomique. Les transitions de rotation pure provenant du radical CH ₂ CN sont visibles sur le spectre en rouge uniquement.	55

1.15 Schéma des différents éléments du dispositif expérimental permettant l'étude de molécules radicalaires avec le spectromètre d'absorption. Le dispositif est ici adapté à une mesure en triple injection de fluor atomique, double passage et double modulation (modulation de fréquence et modulation de champ magnétique).	56
1.16 Amplitude maximale d'une transition de CH_3O à 82471,8 MHz en fonction de la distance (en cm) entre la zone d'injection du fluor atomique et l'aimant permanent. L'amplitude a été normalisée à l'amplitude maximale enregistré sans aimant permanent représentée par la ligne verte (sans aimant). A titre indicatif, l'aimant permanent mesure 5 cm de large et la distance est mesurée à partir du centre de cette aimant.	57
1.17 Spectres expérimentaux enregistrés avec le spectromètre d'absorption et obtenus après la première démodulation (modulation de fréquence, en vert) et après la double démodulation (modulation de fréquence puis modulation de champ magnétique, en rouge). Le dispositif de déshydrogénation a été utilisé avec l'acétonitrile (CH_3CN) en tant que précurseur.	59
1.18 Prédiction du spectre de rotation pure du radical CH_2CN à température ambiante (en haut, rouge) et 10 K (en bas, bleu). Le carré vert correspond à la gamme spectrale couverte par le spectromètre chirped-pulse entre 75 GHz et 110 GHz.	60
1.19 Schéma du dispositif expérimental associant un jet supersonique pulsé, une décharge électrique et le spectromètre CP.	61
1.20 Simulation de l'expansion supersonique 600 μs après l'injection de gaz. Le réservoir est caractérisé par une pression et une température indiquées par l'indice 0. Ces paramètres, qui évoluent au sein du jet, sont identifiés par l'indice 1. L'évolution de la température au sein du jet est représentée en couleur en fonction de la distance à l'orifice à partir duquel l'expansion supersonique se crée. A titre indicatif, dans l'enceinte ICARE, l'orifice du jet peut être translaté. Le cadre rectangulaire rose correspond à la largeur de la radiation chirped-pulse qui permet de sonder l'expansion supersonique. La simulation a été réalisée par Thomas Hearne, post-doctorant dans notre équipe avec le logiciel Openfoam.	62
1.21 Evolution de l'intensité de la transition à 91987,1 MHz provenant de l'acétonitrile, CH_3CN , en fonction du délai temporel entre l'ouverture de la vanne et l'émission de la radiation (temps caractéristique A-C en μs).	64
1.22 Photographie du dispositif de décharge électrique monté sur le support de vanne.	65
1.23 Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du dispositif expérimental SIMO disponible au PhLAM à Lille. Le schéma a été réalisé par les membres du PhLAM.	66
1.24 <i>En haut</i> : Exemple d'une mesure expérimentale d'une transition de rotation pure provenant du 1,2-DCB enregistrée avec le spectromètre SIMO et comparée avec une transition simulée avec (en rouge) et sans (en bleu) dédoublement Doppler. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel PGOPHER.	67
1.25 Photographie (a) et représentation schématique (b) du dispositif expérimental présent sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Le schéma et la photographie proviennent de la thèse de Marie-Aline Martin [Martin, 2012].	68

1.26	Spectre vibrationnel expérimental de l'AdaCN présenté en absorbance et enregistré entre 600 et 3200 cm^{-1} sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Deux échelles d'intensité ont été utilisées pour représenter les gammes 600–200 cm^{-1} et 2000–3200 cm^{-1} . Le changement d'échelle est indiqué par le trait vertical noir.	68
2.1	Procédure itérative pour l'analyse des spectres expérimentaux de molécules stables.	72
2.2	Procédure itérative pour l'analyse des spectres expérimentaux d'espèces radicalaires.	73
2.3	Procédure itérative pour l'analyse de la composition moléculaire des mélanges synthétisés par les dispositifs expérimentaux de décharge permettant de produire des espèces réactives.	74
1.1	Portion du spectre de rotation pure de la molécule de cyanoadamantane enregistré dans la gamme spectrale couvrant la gamme 91500–101300 GHz avec le spectromètre d'absorption (en rouge) et le spectromètre chirped-pulse (en vert). L'encadré rose correspond à la portion de spectre affichée sur la figure 1.2.	80
1.2	Portion du spectre de rotation pure de la molécule de cyanoadamantane couvrant la gamme spectrale 93680–94100 MHz enregistré avec le spectromètre d'absorption (en rouge) et le spectromètre chirped-pulse (en vert). Les transitions de rotation pure dans différents états vibrationnels (le fondamental et des états vibrationnels excités) sont mises en évidence par les flèches noires. Les attributions sont indiquées lorsqu'elles sont connues.	81
1.3	Portion du spectre de rotation pure de la molécule de cyanoadamantane enregistré dans la gamme spectrale comprise entre 92000 et 92040 MHz avec le spectromètre d'absorption (en rouge) et le spectromètre chirped-pulse (en vert). On remarque qu'au sein d'un cluster de raies, le spectre est très congestionné (un grand nombre de raies sont proches les unes des autres) sur la mesure avec le spectromètre CP mais il est très résolu lorsqu'il est mesuré avec le spectromètre d'absorption.	82
1.4	Portion de spectres contenant des transitions provenant de radicaux (CH_2OH et CH_3O) et d'espèces stables (CH_3OCH_3 et CH_3OH) enregistrés avec le spectromètre d'absorption (en simple passage et sans modulation du champ magnétique) et les deux méthodes de production : la décharge RF (spectres en vert) et la méthode de déshydrogénation (spectres en rouge). Dans les deux cas, le précurseur utilisé est le méthanol. Les spectres ont été normalisés sur la transition la plus intense de la gamme (de CH_3OCH_3 à 211495,4 MHz pour les spectres du haut et de CH_3OH à 191976,5 MHz pour les spectres du bas). On peut noter que les deux transitions attribuées au méthanol ne sont pas répertoriées dans les bases de données.	84
2.1	Spectres expérimentaux des produits formés à partir de l'acétonitrile enregistrés avec le spectromètre CP à température ambiante. Le tracé du haut (en rouge) correspond au spectre enregistré avec le dispositif de déshydrogénation par des atomes de fluor et le tracé du bas (en vert) correspond au spectre enregistré en décharge RF. Les transitions les plus intenses provenant du précurseur (CH_3CN) ont été encadrées par un rectangle rose.	86

2.2	Spectre expérimental enregistré avec le spectromètre CP (en noir) et le dispositif expérimental exploitant la réaction de déshydrogénation par du fluor atomique. Par souci de clarté, l'échelle en intensité a été tronquée et toutes les transitions provenant du précurseur ont été retirées. Toutes les transitions attribuées à des espèces produites en décharge sont tracées en couleur. Sur le tracé noir, toutes les transitions restantes proviennent d'espèces non identifiées.	87
2.3	Spectre expérimental, enregistré avec le spectromètre CP (en noir), de la décharge RF avec l'acétonitrile en tant que précurseur. Toutes les transitions provenant du précurseur ont été retirées. Toutes les transitions attribuées à des espèces produites par la décharge ont été représentées en couleur. Sur le tracé noir, toutes les transitions visibles proviennent d'espèces non attribuées.	89
2.4	Spectres expérimentaux enregistrés avec le spectromètre CP à température ambiante en utilisant CH ₃ CN comme précurseur. Le tracé du haut (en rouge) correspond au spectre enregistré lorsque la réaction avec du fluor atomique est employée et le tracé du bas (en vert) correspond au spectre enregistré avec la décharge RF. Ces deux spectres ne contiennent que les transitions qui proviennent d'espèces non identifiées à ce jour. Le cadre rose à gauche encadre une partie des transitions (visibles) en commun sur les deux spectres. Un zoom de cette partie est donnée à droite.	90
2.5	Transitions non attribuées sur les spectres expérimentaux des produits de décharge dans différents alcools enregistrés à température ambiante avec le spectromètre CP. Les quatre spectres du haut ont été enregistrés avec la décharge RF et les quatre du bas avec la méthode de déshydrogénation. Ces spectres ont été enregistrés en utilisant, en tant que précurseur, le méthanol (en vert), l'éthanol (en bleu), le propan-1-ol (en violet) et le propan-2-ol (en rouge). Les cadres roses encadrent les transitions les plus intenses communes entre les différents spectres enregistrés avec la méthode de déshydrogénation.	93
3.1	<i>En haut, en vert</i> : Spectre expérimental du méthanol enregistré avec le spectromètre chirped pulse. <i>En rouge, rose, violet et bleu</i> : spectres en bâtons calculés (en utilisant l'équation 2.1) aux températures de 300 K, 150 K, 40 K et 10 K, respectivement. . . .	96
3.2	Spectre expérimental enregistré avec le spectromètre CP (en noir) et la décharge DC en jet supersonique. Toutes les transitions provenant du précurseur ont été retirées. Toutes les transitions attribuées à des espèces produites en décharge sont représentées en couleur. Les transitions visibles sur le tracé noir proviennent d'espèces non identifiées (absentes des bases de données).	98
3.3	Spectres expérimentaux enregistrés avec le spectromètre CP avec le dispositif ICARE à l'issue de l'analyse. Ces spectres ont été enregistrés en utilisant différents précurseurs (de haut en bas) : le méthanol (en vert), l'acétaldéhyde (en bleu), l'acétonitrile (en violet) et l'acrylonitrile (en rouge). Toutes les transitions provenant d'espèces identifiées ont été retirées. Les transitions visibles sur le spectre proviennent d'espèces non identifiées.	101

3.4	Quatre portions du spectre expérimental enregistré avec le spectromètre CP couplé au dispositif ICARE obtenu à partir de l'acrylonitrile. Les transitions en couleur correspondent aux transitions provenant des différents états vibrationnels excités de la molécule de HC ₃ N. Les quatre portions de spectre ont été placées de telle sorte que les transitions provenant de l'état vibrationnel fondamental soit alignées verticalement.	102
3.5	Spectres expérimentaux de transitions provenant des radicaux CH ₂ CHO à gauche et CH ₃ CO à droite, synthétisés à partir de l'acétaldéhyde, enregistré dans le mode <i>target</i> du spectromètre CP couplé au dispositif ICARE. Deux mesures ont été réalisées sans l'aimant permanent (en rouge) et avec l'aimant permanent (en vert).	104
2.1	Comparaison entre une portion du spectre expérimental de rotation pure de l'AdaCN enregistrée avec le spectromètre d'absorption (en haut) pour la transition $J' = 83 \leftarrow J'' = 82$ vers 141,3 GHz et le diagramme LWW illustrant l'attribution des transitions de rotation pure sous forme de triangle. Les triangles bleus correspondent à des transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental tandis que les triangles verts ($l = +1$) et rouges ($l = -1$) correspondent à des transitions de rotation pure dans le premier état vibrationnel excité ($v_{50} = 1$).	117
3.1	Représentation (3D et squelettique) des molécules : (a) cyanoadamantane, (b) isocyanoadamantane.	119
4.1	Représentation des molécules : (a) 1,2-dicyanobenzène, (b) 1,3-dicyanobenzène et (c) phénylpropionitrile.	134
3.1	Représentation du radical CH ₂ CN. L'électron non apparié est représenté par un point noir.	155
3.2	Prédictions (en gris) du spectre de rotation pure du radical CH ₂ CN à température ambiante (en haut) et à 10 K (en bas) jusqu'à 900 GHz. Les tracés bleus correspondent aux transitions déjà mesurées dans la littérature tandis que les tracés rouges correspondent aux transitions mesurées lors de ce travail.	156
4.1	Représentation du radical CH ₂ OH. L'électron non apparié est représenté par un point noir.	177
4.2	Représentation moléculaire du radical CH ₂ OH sur laquelle le passage de l'hydrogène H1 d'une position à une autre par effet tunnel est représenté.	178
4.3	Mesure expérimentale des transitions $N'_{K'_a, K'_c} - N''_{K''_a, K''_c} = 1_{1,0} - 1_{0,1}$ provenant du radical CH ₂ OH. Les points expérimentaux sont représentés en rouge tandis que les courbes vertes correspondent au fit du signal expérimental par des profils de raies utilisant des dérivés secondes de gaussiennes.	189
4.4	Mesure typique d'un cluster de raies rotationnelles provenant du radical CH ₂ OH autour de 609420 MHz enregistré avec le spectromètre d'absorption et en utilisant le principe de double modulation du signal.	190

4.5	Portions de spectre (en vert) du radical CH ₂ OH enregistrées avec le spectromètre d'absorption (en utilisant le système de double modulation du signal) autour de 363150 MHz (à gauche) et 419250 MHz (à droite). La position des transitions prédite avec le modèle Watsonien (modèle Pickett) sont représentées en rouge et celles prédites avec le modèle du Dr. Coudert sont représentées en bleu.	193
4.6	Prédictions (en gris) des spectres de rotation pure du radical CH ₂ OH à température ambiante (en haut) et à 10 K (en bas) jusqu'à 900 GHz. Les tracés bleus correspondent aux transitions déjà mesurées dans la littérature tandis que les tracés rouges correspondent aux transitions mesurées lors de ce travail.	194
4.7	Prédictions (en gris) des spectres de rotation pure du radical CH ₃ O à température ambiante (en haut) et à 10 K (en bas) jusqu'à 900 GHz. Les tracés bleus correspondent aux transitions déjà mesurées dans la littérature tandis que les tracés rouges correspondent aux transitions mesurées lors de ce travail.	195
5.1	Représentation des molécules : (a) CH ₃ SH, (b) CH ₃ OCHO et (c) CH ₃ CCH.	199
A.1	Superposition des spectres expérimentaux (en rouge) et simulés (en vert) avec le logiciel PGOPHER pour l'AdaCN. Le spectre théorique a été simulé à température ambiante en utilisant les constantes rotationnelles optimisées, les largeurs de raies proches de la largeur des raies expérimentales et a été retraité ultérieurement afin de simuler des profils de dérivées secondes proches de ceux observés expérimentalement.	205
A.2	Schéma explicatif du fonctionnement des programmes SPFIT et SPCAT.	207
A.3	Exemple d'un diagramme de Loomis-Wood pour $K_a = 5$ pour le 1,2-DCB. La ligne rouge correspond à la position simulée des transitions de la branche $K_a = 5$. Les transitions qui forment une série sont encadrées en bleu.	208
A.4	Attribution de la molécule de COF ₂ . <i>En haut</i> : spectre expérimental enregistré avec le dispositif expérimental couplant le spectromètre CP avec la technique de déshydrogénation. Le méthanol a été utilisé en tant que précurseur. <i>Au milieu</i> : spectre, en bâton, de la molécule de COF ₂ disponible sur les sites de base de données. <i>En bas</i> : spectre expérimental visuellement simplifié ("nettoyé"). Les transitions expérimentales qui correspondaient à des transitions provenant du COF ₂ ont été retirées.	209
A.5	Spectres de rotation pure simulés et mesurés expérimentalement du méthanol (CH ₃ OH). En rouge, le spectre expérimental enregistré à température ambiante avec le spectromètre CP. En rose, le spectre simulé à température ambiante disponible sur les bases de données. En vert, le spectre expérimental enregistré à basse température (jet supersonique) avec le spectromètre CP. En bleu, conversion à basse température (10 K) du spectre à température ambiante en utilisant l'équation 2.1.	210

Liste des tableaux

1	Tableau récapitulatif des espèces détectées dans le milieu interstellaire jusqu'en mai 2022. Ce tableau a été construit grâce aux données du site Astrochymist [Woon, 2019].	26
1.1	Liste des molécules stables étudiées dans le cadre de ce travail de thèse par spectroscopie de rotation pure et lien vers les chapitres décrivant ces études.	48
1.2	Liste des précurseurs utilisés avec le dispositif de décharge RF dans le cadre de ce travail ainsi que les radicaux formés à partir de ces précurseurs.	50
1.3	Liste des molécules précurseurs utilisées avec le dispositif de déshydrogénation dans le cadre de ce travail de thèse par spectroscopie de rotation pure ainsi que les radicaux formés à partir de ces précurseurs.	54
1.4	Liste des molécules précurseurs utilisées et des radicaux formés à partir de ces précurseurs avec le dispositif de décharge électrique en jet supersonique.	65
1.1	Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement du spectre de rotation pure de l'AdaCN avec le spectromètre d'absorption et le spectromètre CP.	79
1.2	Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement des quatre spectres présentés sur la figure 1.4.	83
2.1	Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement des deux spectres présentés sur la figure 2.1.	86
2.2	Récapitulatif des attributions du spectre enregistré avec le spectromètre CP avec le dispositif de déshydrogénation et la décharge RF.	88
2.3	Récapitulatif des attributions (espèce formée : Oui , espèce non formée : Non) des spectres enregistrés avec le spectromètre CP par décharge RF et par déshydrogénation en utilisant du méthanol (CH_3OH), de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), du propan-1-ol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) et du propan-2-ol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) comme précurseurs.	92
3.1	Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement du spectre présenté sur la figure 3.1.	95
3.2	Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement du spectre présenté sur la figure 3.2.	97
3.3	Récapitulatif des attributions du spectre enregistré avec le spectromètre CP la décharge DC en jet supersonique.	98

3.4	Récapitulatif des attributions (espèce formée : Oui , espèce non formée : Non) des spectres enregistrés avec le spectromètre CP en jet supersonique couplé à une décharge DC en utilisant du méthanol (CH_3OH), de l'acétaldéhyde (CH_3CHO), de l'acétonitrile (CH_3CN) et de l'acrylonitrile (CH_2CHCN) en tant que précurseurs.	100
3.5	Énergie du niveau (en cm^{-1}), dégénérescence et température vibrationnelle associée à chacun des niveaux vibrationnels excités de HC_3N (pour lesquels des transitions de rotation pure ont été observées).	103
3.6	Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement du spectre présenté sur la figure 3.5.	103
2.1	Règles de sélection pour les différents types de transitions de rotation pure pour une toupie asymétrique.	116
4.1	Paramètres spectroscopiques (en MHz) du radical CH_2OH déterminés lors de la première étude ([Chitarra et al., 2020]) et après la mesure des raies à hautes fréquences (Final). Les programmes SPFIT/SPCAT ont été utilisés. Les nombres entre parenthèses correspondent à l'écart type donné dans l'unité du dernier chiffre significatif. Dans les constantes de structure hyperfine, l'hydrogène lié à l'oxygène est appelé H1 et les deux hydrogènes équivalents sont associés et indiqués par H.	191

Liste des abréviations utilisées

Abréviation	Signification
AWG	<i>Arbitrary Waveform Generator</i> (générateur de fonction d'onde arbitraire)
CDMS	<i>Cologne Database for Molecular Spectroscopy</i>
CfA	<i>Center for Astrophysics</i>
<i>cd</i>	<i>centrifugal distortion</i> (distorsion centrifuge)
COMs	<i>Complex Organic Molecules</i> (molécules organiques complexes)
CP	<i>Chirped-pulse</i> (dérive de fréquence)
DCB	Dicyanobenzène
DM	Double modulation
ETB	Ethynylbenzonnitrile
FID	<i>Free Induction Decay</i> (décroissance d'induction libre)
FTMW	<i>Fourier transform microwave spectrometer</i> (spectromètre micro-onde à transformée de Fourier)
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> (largeur à mi-hauteur)
FM	<i>Frequency modulation</i> (modulation de fréquence)
ISMO	Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
JPL	Jet Propulsory Laboratory
LWW	<i>Loomis Wood for Windows</i>
MIS	Milieu interstellaire
MW	<i>Microwave</i> (micro-onde)
MWC	<i>Microwave controller</i> (contrôleur micro-onde)
OL	Oscillateur Local
PAHs	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> (hydrocarbures polycycliques aromatiques)
Ph (PhC ₃ N)	Phényl (phénylpropionitril)
PhLAM	Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules
PTFE	Polytétrafluoroéthylène

Abréviation	Signification
QUIJOTE	<i>Q</i> -band <i>U</i> ltrasensitive <i>I</i> nspection <i>J</i> ourney to the <i>O</i> bscure <i>T</i> MC-1 <i>E</i> nvironment
RF	Radio-fréquence
<i>rr</i>	<i>rigid rotor</i> (rotateur rigide)
SIMO	Spectromètre à Impulsion Micro-Onde
SNR	<i>S</i> ignal to <i>N</i> oise <i>R</i> atio (rapport signal sur bruit)
SOLEIL	Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE
SPECIES	Spectroscopie Chirped-pulse en Expansion Supersonique

Première partie

Introduction générale

Contexte Astrophysique

Le milieu interstellaire (MIS) est un milieu complexe composé majoritairement d'hydrogène (93,4 %), d'hélium (6,5 %) et d'atomes plus lourds tels que le carbone, l'azote, l'oxygène ou le soufre (0,1 %) [Greenberg, 2002]. Ces éléments peuvent se retrouver dans la phase gazeuse ou solide sous leurs formes neutre, ionisée, radicalaire ou moléculaire [Tielens, 2005]. Afin de permettre une meilleure compréhension des processus de formation des étoiles et des systèmes planétaires, la connaissance de la composition chimique des différents objets du MIS est un paramètre important pour les astrophysiciens. En dehors des missions d'exploration de planètes et de satellites de notre système solaire, aucune mission spatiale n'est en capacité d'explorer le MIS. Les radiations qui parviennent jusqu'aux instruments (sur Terre ou embarqués) sont les seules sources d'information que les astrophysiciens peuvent exploiter. Ainsi, la connaissance de la composition chimique du MIS repose entièrement sur la comparaison des spectres moléculaires observés et ceux préalablement étudiés au laboratoire. A ce jour, l'étroite collaboration entre spectroscopie de laboratoire et observations astronomiques a permis la détection de presque 280 molécules dans le milieu interstellaire (voir le tableau 1). Les observations peuvent se faire sur une large gamme spectrale couvrant les domaines ultraviolet (UV), visible, infrarouge (IR) et micro-onde (MW, *micro-wave*). Les domaines UV et visible permettent principalement de sonder les transitions électroniques des molécules. La première détection de la molécule CH a été obtenue dans cette gamme spectrale [Swings and Rosenfeld, 1937]. La gamme IR permet d'étudier les bandes vibrationnelles et le domaine MW, qui comprend les gammes de fréquences centimétriques (0,3–30 GHz), millimétriques (30–300 GHz) et submillimétriques (300–3000 GHz), permet d'accéder à la structure rotationnelle des espèces moléculaires.

TABLE 1 – Tableau récapitulatif des espèces détectées dans le milieu interstellaire jusqu’en mai 2022. Ce tableau a été construit grâce aux données du site Astrochymist [Woon, 2019].

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes	10 atomes	11 atomes	12 atomes	> 12 atomes
H ₂	C ₃	c-C ₃ H	H ₂ COH ⁺	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N	HC ₉ N	c-C ₆ H ₆ ·	C ₆₀ ·
AlF	C ₂ H	l-C ₃ H	C ₄ H ⁻	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HC(O)OCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ C ₆ H	n-C ₃ H ₇ CN	C ₇₀ ·
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	HC(O)CN	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O	(CH ₂ OH) ₂	C ₂ H ₅ OCHO	i-C ₃ H ₇ CN	C ₆₀ ⁺ ·
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	HNCNH	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ OC(O)CH ₃	C ₂ H ₅ OCH ₃	c-C ₆ H ₅ CN
CH	CH ₂	C ₃ S	CH ₃ O	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	C ₆ H ₂	HC ₇ N	CH ₃ CHCH ₂ O	CH ₃ C(O)CH ₂ OH	1-c-C ₅ H ₅ CN	HC ₁₁ N
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	NH ₄ ⁺	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₂ OHCHO	C ₈ H	CH ₃ OCH ₂ OH	c-C ₅ H ₆	2-c-C ₅ H ₅ CN	1-C ₁₀ H ₇ CN
CN	HCO	NH ₃	H ₂ NCO ⁺	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	l-HC ₆ H	CH ₃ C(O)NH ₂	o-C ₆ H ₄	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	C ₂ H ₅ CONH ₂	2-C ₁₀ H ₇ CN
CO	HCO ⁺	HCCN	NCCNH ⁺	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCHOH	CH ₂ CHCHO	C ₈ H ⁻	C ₂ H ₅ NH ₂		CH ₃ C ₇ N	c-C ₉ H ₈
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	CH ₃ Cl	HC ₂ CHO	C ₆ H ⁻	CH ₂ CCHCN	C ₃ H ₆	HC ₇ NH ⁺		n-C ₃ H ₇ OH	1-c-C ₅ H ₅ CCH
CP	HOC ⁺	HNCO	MgC ₃ N	NH ₂ CHO	CH ₃ NCO	H ₂ NCH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ SH			iso-C ₃ H ₇ OH	2-c-C ₅ H ₅ CCH
SiC	H ₂ O	HNCS	NH ₂ OH	C ₅ N	HC ₅ O	CH ₃ CHNH	CH ₃ NHCHO				
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	HC ₃ O ⁺	l-HC ₄ H	HOCH ₂ CN	CH ₃ SiH ₃	HC ₇ O				
KCl	HNC	H ₂ CO	HC ₃ S ⁺	l-HC ₄ N	HCCCHNH	H ₂ NC(O)NH ₂	HCCCHCHCN				
NH	HNO	H ₂ CN	H ₂ C ₂ S	c-H ₂ C ₃ O	HC ₄ NC	HCCCH ₂ CN	H ₂ CCHC ₃ N				
NO	MgCN	H ₂ CS	C ₄ S	H ₂ CCNH	c-C ₃ HCCCH	HC ₅ NH ⁺	H ₂ CCCHCCH				
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	HC(O)SH	C ₅ N ⁻	H ₂ C ₅	CH ₂ CHCCH	HOCHCHCHO				
NaCl	N ₂ H ⁺	HNCN	C ₅	HNCHCN	MgC ₅ N	MgC ₆ H					
OH	N ₂ O	c-SiC ₃	C ₄ H	SiH ₃ CN	CH ₂ CCCN	C ₂ H ₃ NH ₂	(CHOH) ₂				
PN	NaCN	CH ₃	C ₄ Si	C ₅ S							
SO	OCS	C ₃ N ⁻	l-C ₃ H ₂	MgC ₄ H							
SO ⁺	SO ₂	PH ₃	c-C ₃ H ₂	CH ₃ CO ⁺							
SiN	c-SiC ₂	HCNO	H ₂ CCN	C ₃ H ₃							
SiO	CO ₂	HOCN	CH ₄ ·	H ₂ C ₃ S							
SiS	NH ₂	HSCN	HC ₃ N	HCSCCH							
CS	H ₃ ⁺	H ₂ O ₂	HC ₂ NC	C ₅ O							
HF	SiCN	C ₃ H ⁺	HCOOH	HCCNCH ⁺							
HD	AlNC	HMgNC	H ₂ CNH	CH ₂ CCH							
FeO	SiNC	HCCO	H ₂ C ₂ O								
O ₂	HCP	CNCN	H ₂ NCN								
CF ⁺	CCP	HONO	HNC ₃								
SiH	AlOH	MgC ₂ H	SiH ₄								
PO	H ₂ O ⁺	HCCS	HCSCN								
AlO	H ₂ Cl ⁺	H ₂ NC	HCCCO								
OH ⁺	KCN	HCCS ⁺									
+ 10...	+ 11...	H ₂ NC									

La structure rotationnelle des niveaux d'énergie d'une espèce moléculaire en phase gazeuse est directement liée à sa géométrie ; les spectres rotationnels sont donc spécifiques à chaque molécule et peuvent être assimilés à des empreintes digitales permettant une caractérisation précise et des détections non ambiguës et quantitatives des espèces dans le MIS. La gamme MW est donc très favorable pour la détection de nouvelles espèces dans le MIS. La figure 1 présente le nombre total de détections en fonction du temps et de la gamme spectrale des observations. On constate aisément que la spectroscopie rotationnelle qui s'effectue dans la gamme MW est un outil primordial puisqu'elle a permis de réaliser la majorité des détections (plus de 90 %) à ce jour.

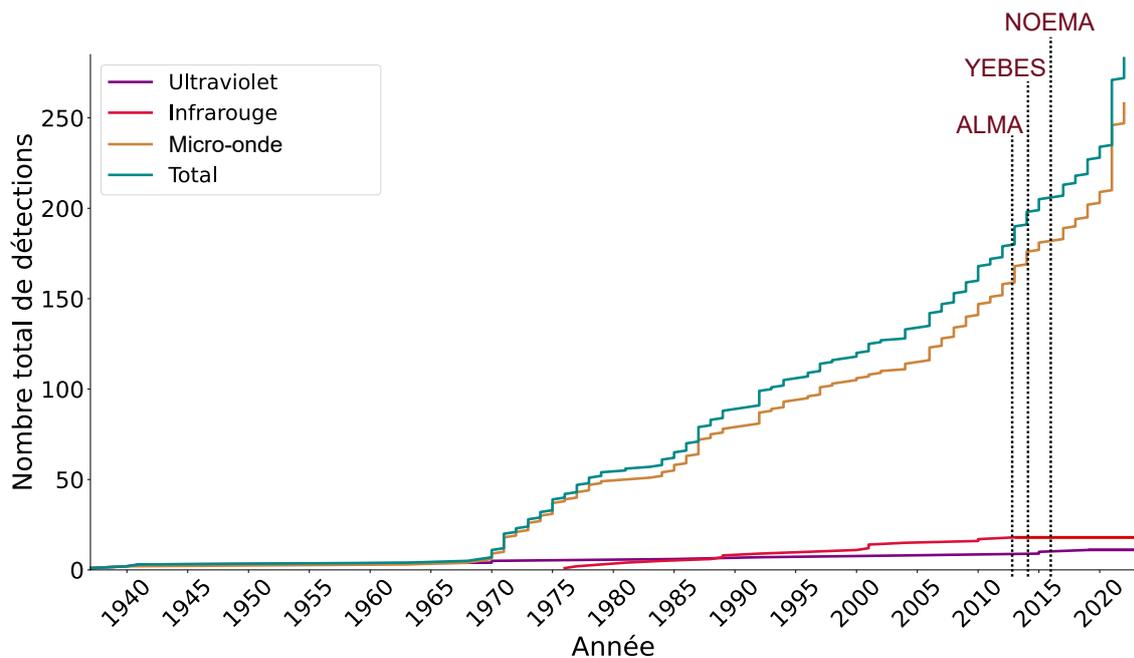


FIGURE 1 – Évolution du nombre d'espèces détectées au cours du temps en fonction de la gamme spectrale des observations (figure réalisée à partir des données du site Astrochymist [Woon, 2019]). Les années de mise en service de trois grands instruments récents de radioastronomie sont également indiquées.

Depuis quelques années, de nouvelles générations de plateformes observationnelles permettent d'enregistrer des spectres de rotation pure dans la gamme MW telles que YEBES, NOEMA et ALMA qui couvrent les gammes 5–90 GHz, 70–300 GHz et 50–950 GHz, respectivement (voir la figure 1 pour les années de mise en service). L'utilisation des données observationnelles de YEBES (via le programme QUIJOTE, *Q-band Ultrasensitive Inspection Journey to the Obscure TMC-1 Environment*) a notamment permis une très forte augmentation des détections ces deux dernières années (26 des 37 détections de l'année 2021 ont été faites par l'équipe de J. Cernicharo [Cernicharo et al., 2021]). La figure 2 présente une partie d'un spectre enregistré par le radiotélescope ALMA dans la direction de la source Sagitarius B2. Chaque raie correspond à une transition entre deux niveaux rotationnels d'une molécule. L'utilisation d'un modèle (datant de 2019) qui exploite les données spectroscopiques des molécules déjà détectées (tracé vert) permet d'attribuer une grande partie des transitions observées. Cependant, ce spectre présente un certain nombre de transitions marquées d'une lettre U signifiant *unassigned transition*. Ces transitions peuvent représenter jusqu'à 40% des raies observées sur les spectres astrophysiques et les espèces responsables de ces transitions restent non identifiées. Afin de

permettre l'attribution des transitions inconnues et donc d'aider la détection de nouvelles molécules dans le MIS, la spectroscopie de laboratoire d'espèces moléculaires d'intérêt astrophysique dans des gammes spectrales similaires à celles couvertes par les radiotélescopes est un pré-requis fondamental.

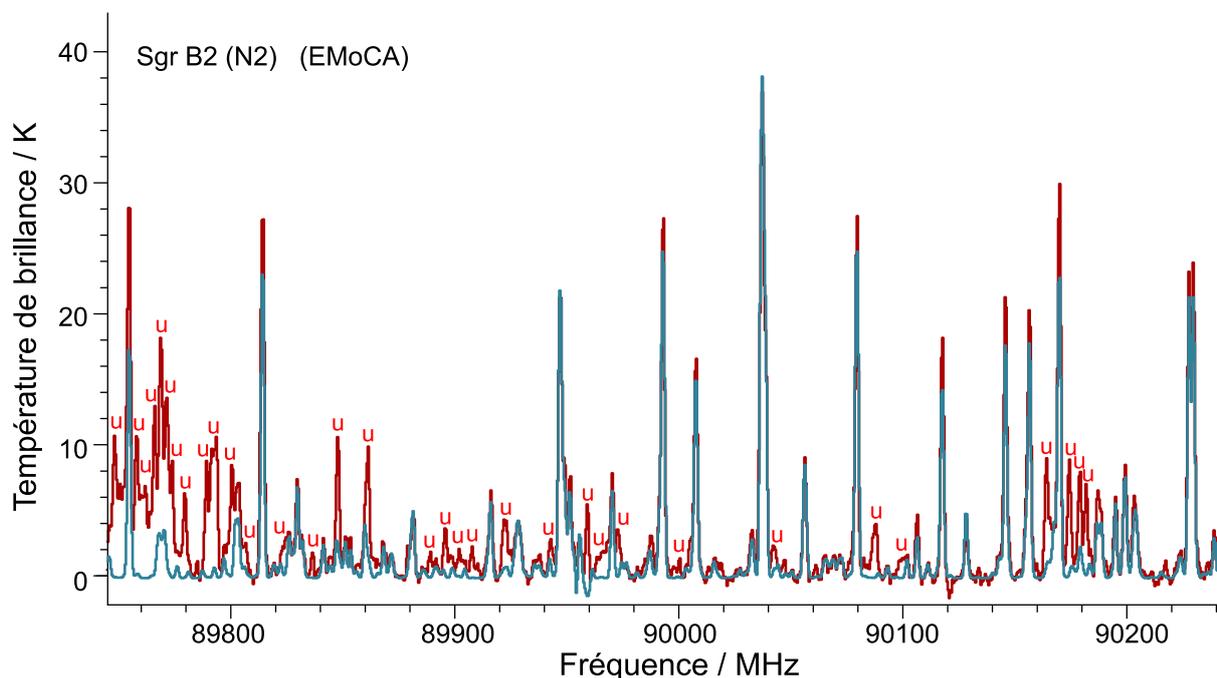


FIGURE 2 – Spectre enregistré par ALMA en direction de Sagittarius B2 dans le cadre du programme EMOCA (*Exploring Molecular Complexity with ALMA*) [Belloche, 2015]. Le tracé rouge correspond au spectre enregistré et le vert à celui résultant du modèle actuel exploitant les bases de données (datant de 2019). Les transitions non reproduites par le modèle sont indiquées par la lettre "U" (pour *unassigned transition*) et proviennent de molécules absentes des bases des données. Image fournie (communication privée) par Arnaud Belloche, Max Planck Institute für Radioastronomy, Bonn, Allemagne (mars 2019).

Techniques de mesure de spectres de rotation pure en laboratoire

Le premier spectre moléculaire enregistré en laboratoire dans le domaine centimétrique date des années 30 [Cleeton and Williams, 1934] et correspond au spectre de NH_3 . De nombreuses techniques ont depuis été développées afin de mesurer les spectres moléculaires d'espèces d'intérêt astrophysique. Dans les domaines centimétrique et (sub)-millimétrique, il est possible de distinguer deux types de techniques : monochromatique (ou *narrowband*) pour lesquelles le spectre est balayé par pas de fréquence et large bande (ou *broadband*) pour lesquelles un ensemble de fréquences est émis simultanément. L'un des instruments *narrowband* les plus utilisés dans le domaine centimétrique est le spectromètre micro-onde à transformée de Fourier en cavité (FTMW, *Fourier transform microwave spectrometer* en anglais), développé par les Dr Balle et Flygare [Balle and Flygare, 1981]. La technique couple une cavité Fabry-Perot avec un pulse micro-onde et un jet supersonique. La cavité est composée de deux miroirs dont la distance qui les sépare est ajustée à la fréquence de la radiation

afin d'obtenir une résonance et permet une augmentation de la puissance du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité. Le jet supersonique permet d'injecter les échantillons dans la cavité à des températures très basses permettant d'observer des transitions rotationnelles impliquant des niveaux de basses énergies. Les échantillons sont polarisés par la radiation et se dés excitent en émettant une décroissance d'induction libre (FID, *Free induction decay* en anglais). Un signal temporel de décohérence est enregistré et la transformée de Fourier de ce signal permet de mesurer un spectre dans le domaine fréquentiel. Une explication détaillée de cette technique sera donnée dans la partie II (section 1.3.1) à la page 65. Ce spectromètre a, par la suite, été amélioré notamment par le Dr Grabow [Grabow et al., 1996] qui a développé un arrangement coaxial du rayonnement avec le jet moléculaire. Cette innovation a permis une amélioration considérable de la résolution et de la sensibilité du spectromètre. Les spectres de rotation pure de très nombreuses molécules ont ainsi pu être étudiés à basses fréquences. À plus hautes fréquences (dans les domaines millimétrique et submillimétrique), les spectromètres exploitant des chaînes de multiplication de fréquence sont très largement employés. Ce sont également des spectromètres *narrowband* dont le fonctionnement est basé sur une absorption directe de la radiation par l'échantillon. Plusieurs approches de modulation du signal permettent d'enregistrer les signaux d'absorption. Une explication plus détaillée de ce type de spectromètre est donnée dans la partie II (section 1.1.1) à la page 38. En plus d'offrir une très large couverture spectrale permettant d'atteindre des fréquences THz, ce type de spectromètre peut être couplé à de nombreux environnements échantillons permettant l'étude d'une large variété d'espèces moléculaires. De nombreuses adaptations et améliorations de ce spectromètre ont été proposées. Par exemple, l'équipe du Pr. Schlemmer a installé un système de double résonance qui leur a permis d'observer séparément les spectres de rotation pure des espèces *syn*- et *trans*-propanal [Zingsheim et al., 2021]. Concernant les spectromètres *broadband*, l'une des plus grandes avancées techniques de ces dernières années pour la spectroscopie MW au sens large est le développement des spectromètres à dérive de fréquence, chirped-pulse (CP) en 2008 [Brown et al., 2008]. Le principe de fonctionnement de ce spectromètre *broadband* est similaire au spectromètre FTMW. L'échantillon est polarisé par une radiation et se dés excite en émettant un FID détecté dans le domaine temporel, le spectre fréquentiel étant obtenu par une transformée de Fourier. La grande différence de ce spectromètre avec le dispositif Balle-Flygare est que son principe repose sur l'émission d'un train de fréquences (ou *chirp* en anglais), composé de nombreuses fréquences d'excitation, ainsi que sur l'amplification large bande qui permet de se passer de la cavité Fabry Perot. Il est alors possible d'enregistrer un spectre large bande en très peu de temps. Le fonctionnement détaillé de cette technique est expliqué dans la partie II (section 1.1.2) à la page 41. D'abord développé dans le domaine centimétrique, il est aujourd'hui possible d'exploiter cette technique dans les domaines millimétrique et submillimétrique [Neill et al., 2013].

Présentation du travail de thèse

Au sein de l'équipe SYSTEMAE de l'ISMO, nous avons étudié les spectres de rotation pure de plusieurs molécules en laboratoire dans des gammes spectrales similaires à celles couvertes par les radiotélescopes. En utilisant différents dispositifs expérimentaux disponibles, nous avons enregistré les spectres de rotation pure de molécules très stables chimiquement mais également d'espèces ra-

dicalaires beaucoup plus réactives. Toutes les espèces étudiées au cours de cette thèse peuvent être considérées comme des candidats intéressants aux détections astrophysiques.

Cette thèse est constituée de quatre parties :

- Dans la première partie, nous présenterons les différents dispositifs expérimentaux, composés de spectromètres et d'environnements échantillons permettant de produire et sonder les espèces d'intérêt. Les différentes techniques de production d'espèces réactives à partir d'une réaction ou en utilisant une décharge seront introduites. Enfin, les outils nécessaires à l'analyse des spectres seront présentés.
- La seconde partie est composée d'une première section sur la comparaison des performances du spectromètre CP et du spectromètre d'absorption utilisés au cours de ce travail. Une seconde comparaison concernant l'efficacité de deux systèmes de production d'espèces radicalaires (décharge radio-fréquence et déshydrogénation de précurseurs) sera détaillée. Enfin, les produits synthétisés par les différentes méthodes de production seront étudiés : dans un premier temps, en utilisant les deux méthodes de production précédemment présentées fonctionnant à température ambiante puis, dans un second temps, une technique de décharge électrique couplée à un jet supersonique.
- Dans la troisième partie, après avoir rappelé les notions de spectroscopie nécessaires à la compréhension des spectres de rotation pure de molécules stables, nous présenterons l'étude de deux dérivés de la molécule d'adamantane (1-cyanoadamantane et 1-isocyanoadamante) et de deux dérivés de la molécule de benzène (1,2-dicyanobenzène et 1,3-dicyanobenzène). Ces études ayant été publiées, les articles seront présentés dans leur intégralité.
- La quatrième et dernière partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude des spectres de rotation pure d'espèces radicalaires synthétisées à partir du méthanol et de l'acétonitrile. Un bref rappel des notions de spectroscopie utilisées pour l'étude des spectres de rotation pure provenant des radicaux CH_2OH et CH_2CN sera donné. Enfin, les deux articles, l'un publié et le second récemment soumis, seront présentés dans leur intégralité.

Production scientifique

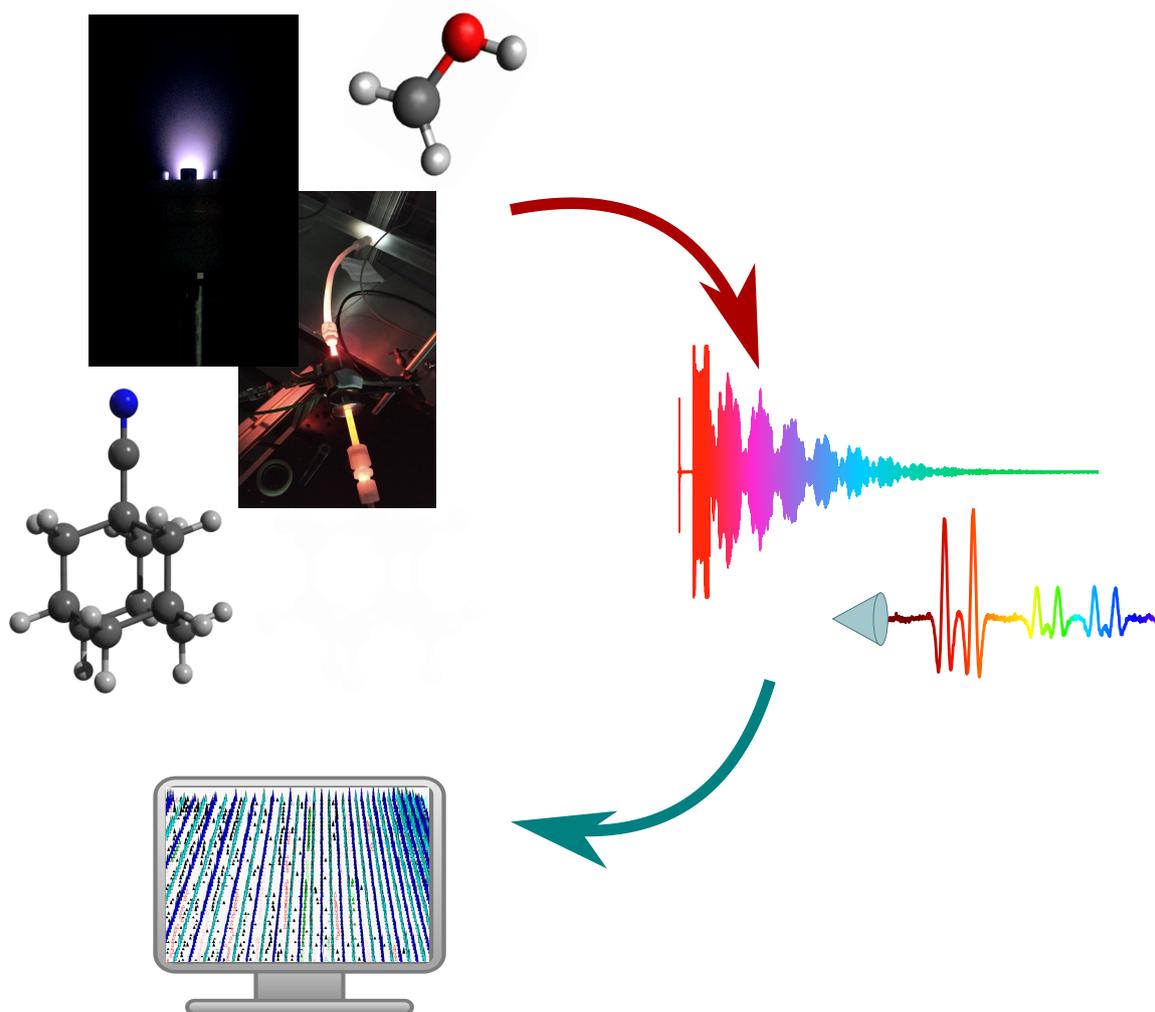
Les articles joints à ce manuscrit sont indiqués en couleur.

1. **O. CHITARRA**, M-A. MARTIN-DRUMEL, B. GANS, J-C. LOISON, S. SPEZZANO, V. LATTANZI, H. S. P. MULLER, O. PIRALI. "Reinvestigation of the rotation-tunneling spectrum of the CH₂OH radical - Accurate frequency determination of transitions of astrophysical interest up to 330 GHz". *Astronomy & Astrophysics* (2020).
2. **O. CHITARRA**, M-A. MARTIN-DRUMEL, Z. BUCHANAN, O. PIRALI. "Rotational and vibrational spectroscopy of 1-cyanoadamantane and 1-isocyanoadamantane". *Journal of Molecular Spectroscopy* (2021).
3. **O. CHITARRA**, K. L. K. Lee, Z. BUCHANAN, M. MELOSSO, B. A. McGUIRE, M. GOUBET, O. PIRALI, M-A. MARTIN-DRUMEL. "Hunting the relatives of benzonitrile : Rotational spectroscopy of dicyanobenzenes". *Astronomy & Astrophysics* (2021).
4. Z. BUCHANAN, K. L. K. Lee, **O. CHITARRA**, M. C. McCARTHY, O. PIRALI, M-A. MARTIN-DRUMEL. "A rotational and vibrational investigation of phenylpropionitrile (C₆H₅C₃N)". *Journal of Molecular Spectroscopy* (2021).
5. L. COUDERT, **O. CHITARRA**, J-T. SPANIOL, T. HEARNE, J-C. LOISON, M-A. MARTIN-DRUMEL, O. PIRALI. "Tunneling motion and splitting in the CH₂OH radical : (sub-)millimeter wave spectrum analysis". *Journal of Chemical Physics* (2022).
6. **O. CHITARRA**, O. PIRALI, J-T. SPANIOL, T. HEARNE, J-C. LOISON, J. F. STANTON, M-A. MARTIN-DRUMEL. "Pure rotational spectroscopy of the CH₂CN radical extended to the sub-millimeter wave spectral region". *Journal of Physical Chemistry A*, en cours d'évaluation (2022).

Deuxième partie

Dispositifs expérimentaux et outils d'analyse

Au cours de ce travail de thèse, nous avons travaillé sur les différentes étapes (expérimentales, théoriques et numériques) permettant l'étude du spectre de rotation pure de diverses familles moléculaires. Ces étapes requièrent l'exploitation de différents outils qui seront présentés dans cette partie. D'une part, les spectres sont enregistrés à l'aide des différents spectromètres disponibles au laboratoire dont je présenterai le principe de fonctionnement. D'autre part, les espèces d'intérêt sont injectées dans un environnement échantillon. Cette étape est généralement très simple pour des molécules dites stables, acquises commercialement, mais plus compliquée dans le cas de molécules réactives (des radicaux dans le cadre de ce travail) qu'il est nécessaire de produire *in situ*. Pour aider à la compréhension des spectres de rotation pure enregistrés, des calculs de chimie quantique ont été réalisés afin d'optimiser la géométrie des espèces d'intérêt. Enfin, des outils d'analyse nous ont permis d'interpréter les spectres obtenus expérimentalement. Dans ce chapitre, l'instrumentation sera d'abord présentée suivi des outils d'analyse spectrale utilisés.



Chapitre 1

Instrumentation

1.1 Spectromètres

Afin de mesurer les spectres de rotation pure des molécules qui nous intéressent, nous avons accès à deux spectromètres qui couvrent une large gamme spectrale (voir figure 1.1) qui s'étend de la gamme millimétrique (75-300 GHz) à la gamme sub-millimétrique (300-900 GHz). Pour compléter les données acquises à l'ISMO, nous avons collaboré à la fois avec le laboratoire du PhLAM à Lille qui possède un spectromètre capable de couvrir la gamme centimétrique (2-20 GHz) et avec la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, qui est capable de couvrir l'infrarouge (lointain et moyen entre 30 et 3500 cm^{-1}). Dans la suite de cette partie, nous détaillerons le principe de fonctionnement des deux spectromètres de l'ISMO et décrirons rapidement celui des spectromètres présents au PhLAM et à SOLEIL.



FIGURE 1.1 – Spectre électromagnétique de la lumière qui s'étend des longueurs d'onde centimétriques au domaine visible. Les gammes de longueurs d'onde couvertes par nos spectromètres ou via des collaborations sont indiquées (laboratoire de recherche ainsi que les gammes spectrales données en fréquences, longueurs d'onde, nombres d'onde et énergies).

1.1.1 Spectromètre d'absorption exploitant une chaîne de multiplication de fréquences

L'un des deux spectromètres utilisés au cours de cette thèse est un spectromètre d'absorption ayant une grande pureté spectrale, accordable en fréquence, et exploitant une chaîne de multiplication de fréquence. Pour simplifier, nous utiliserons, dans la suite, le terme de spectromètre d'absorption.

La figure 1.2 illustre les éléments qui composent ce spectromètre. La radiation est produite par un synthétiseur radio-fréquence (RF, Rhodes & Schwarz) capable de balayer des fréquences de 0,11 à 22 GHz. Une horloge de rubidium est utilisée en tant que fréquence de référence (10 MHz). Le signal RF généré par le synthétiseur alimente une chaîne de multiplication de fréquences constituée de diodes Schottky (Virginia Diodes Inc.) qui produit une radiation couvrant une très large gamme spectrale comprise entre 75 et 900 GHz par blocs. Nous disposons d'une seconde chaîne permettant uniquement d'accéder à la gamme spectrale comprise entre 75 et 110 GHz (Radiometer Physics GmbH). Pour les deux chaînes, une antenne permet d'émettre une radiation divergente dans l'espace libre. La radiation est par la suite collimatée par une lentille en Téflon (ou PTFE, polytétrafluoroéthylène, matériau faiblement absorbant dans le domaine (sub)-millimétrique). Le signal traverse ensuite une cellule d'absorption (voir la section 1.2 à la page 47). Du côté de la détection, nous utilisons une lentille (ou un miroir parabolique hors axe) pour focaliser la radiation sur le détecteur. Selon la gamme spectrale, nous utilisons des photodétecteurs (diodes Schottky dans la gamme comprise entre 75 et 330 GHz) ou un bolomètre refroidi à l'hélium liquide (de 330 à 900 GHz). Le détecteur transmet l'amplitude du signal détecté à un amplificateur synchrone dont le rôle est de démoduler les signaux en utilisant un signal de référence (nous utilisons couramment une fréquence de 48,157 kHz), lui-même généré par le synthétiseur. Les signaux sont finalement enregistrés par l'ordinateur.

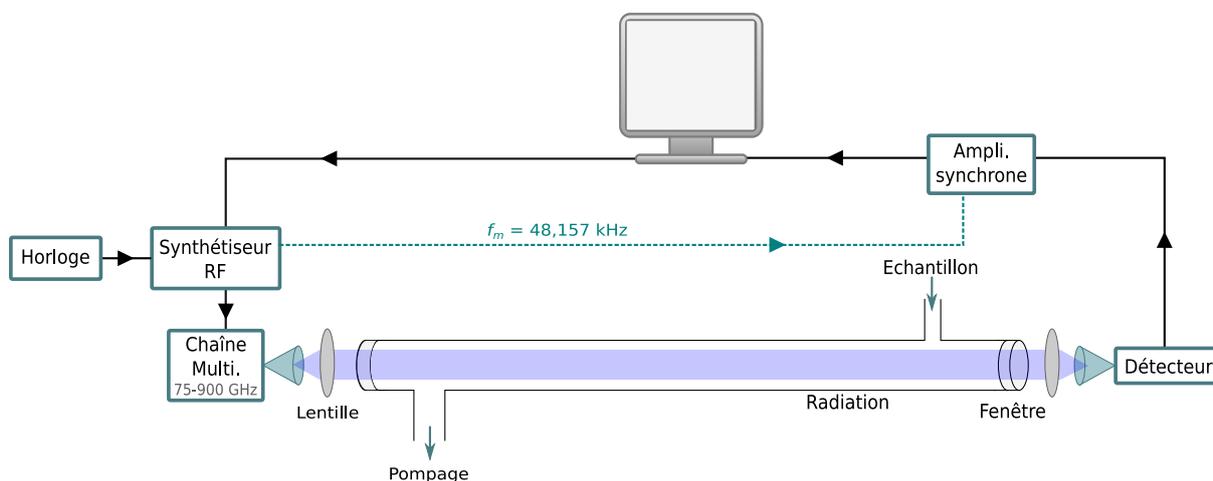


FIGURE 1.2 – Schéma des différents éléments composant le spectromètre exploitant une chaîne de multiplication de fréquence. Le dispositif est ici adapté à une mesure en simple passage et simple modulation (nous choisissons souvent une modulation de fréquence pour l'acquisition des spectres moléculaires).

La plupart des signaux moléculaires enregistrés au cours de la thèse possède une très faible intensité. Une technique de modulation de la fréquence (FM ou *frequency modulation* en anglais) du signal est donc appliquée afin d'améliorer la sensibilité du spectromètre. Le principe est illustré schématiquement sur la figure 1.3. Le premier signal représenté par la courbe noire correspond à une raie d'absorption tracée sur l'échelle des fréquences. La technique est basée sur un balayage d'une plage de fréquences autour de chaque point de fréquence d'échantillonnage. Ce balayage est représenté par les doubles flèches en couleur. Cette technique permet d'être sensible à la variation de signal sur chaque petite portion de gamme balayée. Par exemple, sur la figure 1.3, il n'y a pas de variation d'amplitude de signal entre le début et la fin des gammes marron, rouge, bleue foncée et violette. En revanche, il y a une variation d'amplitude du signal pour les gammes orange, jaune, verte et cyan. Le signal résultant a une forme de dérivée première (représentée en couleur) lorsque l'on détecte à la première harmonique de la fréquence de modulation. Les gammes jaune et cyan, qui correspondent aux gammes dans lesquelles les variations sont maximales, permettent d'obtenir les extrema du signal en première harmonique. La fréquence centrale de la raie d'absorption (représentée en pointillé et correspondant au sommet de la raie d'absorption) survient à $I = 0$ (point vert sur la figure 1.3). Le signal est conventionnellement démodulé à la seconde harmonique (tracé du bas sur la figure 1.3) afin d'obtenir un signal moléculaire ayant une forme de dérivée seconde pour lequel le centre de la raie est un maximum.

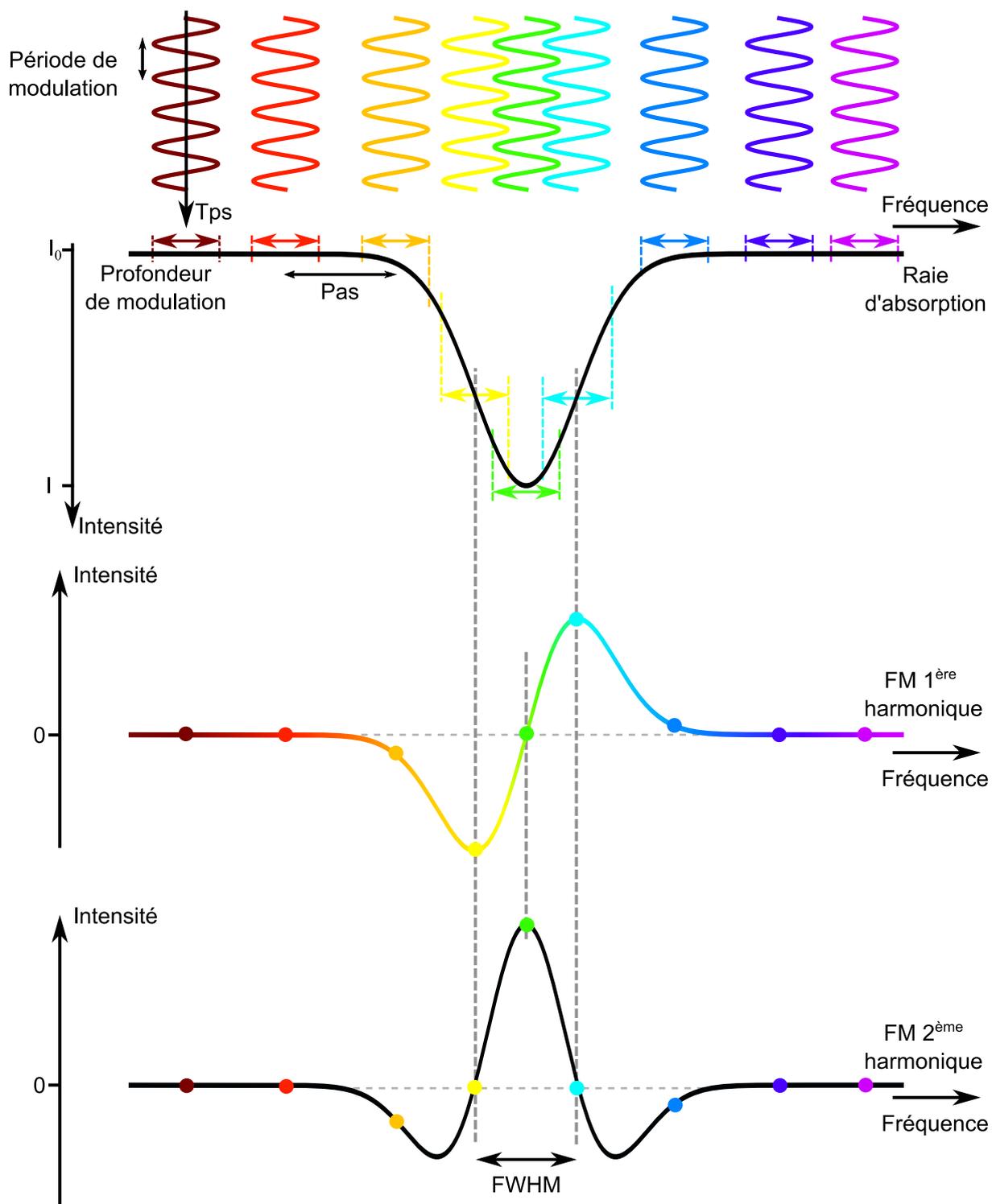


FIGURE 1.3 – Schéma de principe du fonctionnement de la modulation de fréquence employée pour détecter de faibles absorptions moléculaires. *En haut* : principe de la modulation de fréquence (FM) pour chaque point de balayage enregistré (sinusoïde de couleur) autour d'une raie d'absorption (en noir). *Au milieu et en bas* : signal détecté par l'amplificateur synchrone en première et seconde harmonique, respectivement. Les points de couleur correspondent au signal résultant de la FM sur chaque portion de spectre du tracé du haut.

La profondeur de modulation est un paramètre important puisqu'elle a un impact sur la largeur de la raie moléculaire. En effet, une profondeur de modulation trop grande élargit les raies ce qui est un réel problème lorsque l'on cherche à faire des mesures avec la plus grande résolution possible. Nous choisissons en général une profondeur de modulation de l'ordre de la largeur à mi-hauteur des raies (FWHM, *full width at half maximum* en anglais) soit environ 180 kHz dans la gamme comprise entre 140 et 220 GHz et pour une raie mesurée à température ambiante. Cependant, pour l'étude des radicaux, dont les transitions sont peu intenses, élargir les raies en augmentant la profondeur de modulation permet d'obtenir des signaux plus intenses et d'augmenter le rapport signal sur bruit. Il est également important de considérer le temps que prend la mesure pour chacun des balayages. En effet, pour toutes les mesures, nous avons choisi une constante de temps qui détermine le moyennage pour chaque point de mesure. En utilisant une constante de temps et un pas en fréquence typiques, les spectres de rotation pure de molécules stables sont enregistrés avec une vitesse de 0,3 MHz/min, plusieurs jours sont donc nécessaires pour mesurer toute la gamme 140–220 GHz. Pour l'étude d'un radical, il est nécessaire de moyennner plus longtemps et nous avons typiquement des vitesses d'acquisition d'environ 0,18 MHz/min.

1.1.2 Spectromètre à dérive de fréquence (chirped-pulse)

Au cours de cette thèse, l'équipe a fait l'acquisition d'un nouveau spectromètre commercial large bande (Brightspec Inc.) opérant dans la gamme des longueurs d'onde millimétriques (75-110 GHz) et basé sur une excitation à dérive de fréquence (*chirped-pulse* en anglais). Pour simplifier, je l'appellerai spectromètre chirped-pulse (CP).

La figure 1.4 illustre le principe de fonctionnement du spectromètre. A $t=0$, les molécules, représentées par leur moment dipolaire (flèches colorées), sont orientées aléatoirement dans l'espace. La radiation émise par le spectromètre consiste en une impulsion (pulse) de radiation contenant un train de fréquence et couvrant une gamme spectrale relativement large (typiquement 30-720 MHz) représenté en couleurs (rouge, rose, cyan et vert) sur la figure 1.4 (en haut). Si certaines fréquences du pulse sont en résonance avec des transitions, les molécules sont excitées et on observe une polarisation du gaz moléculaire (alignement macroscopique des moments dipolaires). Sur la figure 1.4 en haut, les flèches rouge, rose, bleue et verte se sont alignées car elles représentent les moments dipolaires des molécules qui ont été polarisées. En revanche, les flèches grises correspondent aux moments dipolaires de molécules qui ne sont pas excitées et qui gardent leur orientation d'origine. Après l'arrêt de la radiation (typiquement 0,2 μ s), on observe une relaxation des moments dipolaires macroscopiques au cours du temps (afin de revenir à leur état d'équilibre) qui est détectée sous forme de décroissance d'induction libre (FID en anglais pour *free induction decay*). Sur la figure 1.4 au milieu, une mesure temporelle typique est tracée correspondant à un cycle composé de l'excitation (visible en couleur) suivi de la relaxation du système que l'on enregistre sous forme de FID (en bleu). Après un certain délai (typiquement 0,1 μ s), la transformée de Fourier du signal temporel sur une fenêtre temporelle (ici 4 μ s, représentée en bleu) permet de calculer le spectre moléculaire dans le domaine des fréquences (les fréquences qui ont excitées les molécules et qui donc correspondent à des transitions). Sur la figure 1.4 en bas, le spectre en fréquence comprenant les quatre transitions excitées est représenté.

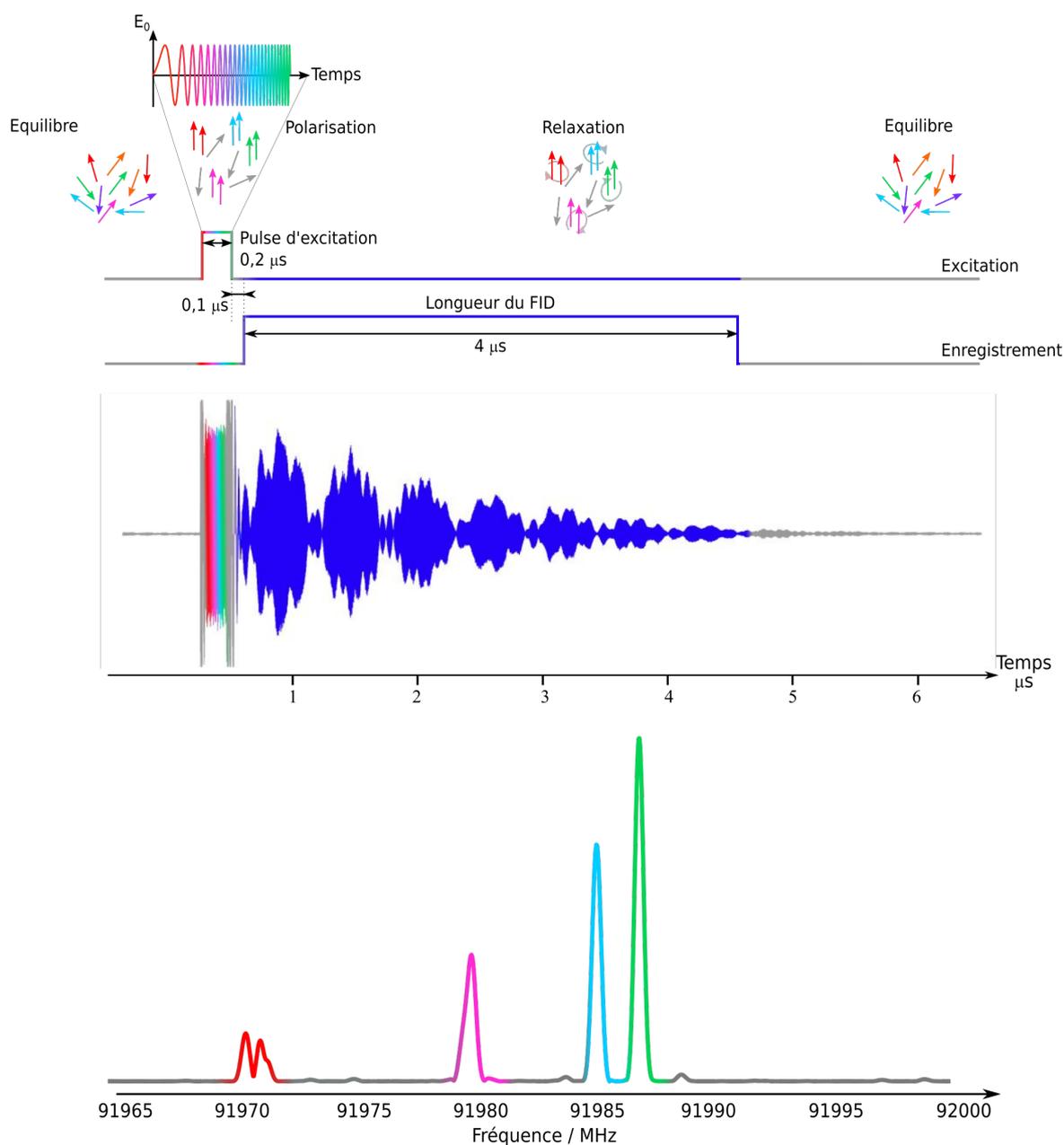


FIGURE 1.4 – Schéma du principe de fonctionnement du spectromètre CP. *En haut* : schéma temporel comprenant le pulse d’excitation et la fenêtre sur lequel le FID est transformé. Les moments dipolaires des molécules sont représentés par des flèches colorées. *Au milieu* : signal temporel enregistré sur lequel le pulse d’excitation est visible (en couleur) ainsi que le FID. *En bas* : Spectre en fréquence obtenu grâce à la transformée de Fourier de 4 μs du signal temporel. Dans cet exemple, le mode ciblé (*target*) du spectromètre a été utilisé.

Les différents éléments de ce spectromètre (éléments de production de la radiation, du récepteur ou du traitement du signal) sont commerciaux ainsi que le logiciel de contrôle du spectromètre (programme Edgar). La figure 1.5 représente ces différents éléments. La radiation est produite dans le domaine micro-onde par un générateur de fonction d’onde arbitraire (*arbitrary waveform generator*, AWG, en anglais), entre 1560 et 2280 MHz. Le signal est transmis à un contrôleur micro-onde (*microwave controller*, MWC, en anglais) et il est multiplié par un étage de multiplication ($\times 8$) pour

atteindre la gamme 12,5–18,5 GHz. La fréquence est par la suite transmise à la source qui la multiplie (x6) et l'amplifie afin d'atteindre la gamme 75–110 GHz (plus précisément 74880–109440 GHz) avec une puissance d'environ 0,1 W. Une antenne permet l'émission du signal divergent dans l'espace libre. Le signal est collimaté par un miroir parabolique hors axe et est dirigé dans une cellule contenant les espèces moléculaires d'intérêt en phase gazeuse. L'émission moléculaire (FID) est collectée dans le domaine temporel par un détecteur Schottky (photomixeur). Pour ne pas détériorer le détecteur, un système de switch permet d'atténuer la radiation excitatrice du spectromètre CP avant et après le pulse. L'effet de ces switches est visible sur la figure 1.4 (au milieu), ce sont les deux signaux intenses (en gris) qui entourent le pulse d'excitation (en couleur). La détection est basée sur un mélange hétérodyne entre l'émission moléculaire et un oscillateur local (OL). L'OL est fourni par le MWC avant d'être multiplié (x6) et amplifié afin d'atteindre des fréquences comprises entre 74160 et 108000 GHz. La différence entre les deux signaux (émission moléculaire et OL) correspond à la fréquence intermédiaire (IF, *intermediate frequency*, en anglais), qui couvre la gamme 720–1440 MHz. Ce signal est digitalisé et transmis à l'ordinateur qui effectue la transformée de Fourier du signal temporel afin d'obtenir le spectre dans le domaine des fréquences.

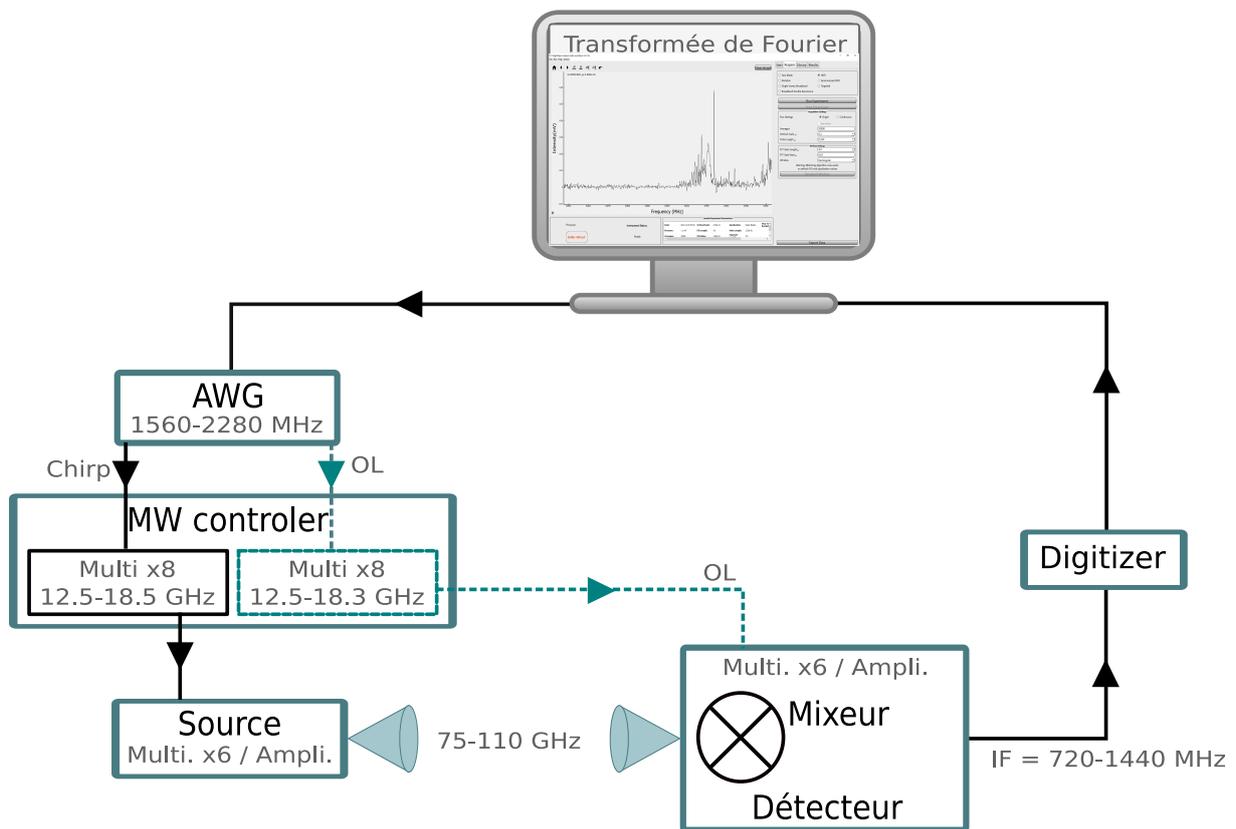


FIGURE 1.5 – Schéma des différents éléments composant le spectromètre chirped-pulse. Tous ces éléments sont commerciaux et fournis par BrightSpec.

Sur le spectre représenté dans le domaine fréquentiel, l'intensité des raies moléculaire est donnée par l'équation suivante [McGurk et al., 1974; Brown et al., 2008] :

$$S \propto \omega \mu^2 E_{pulse} \Delta N \sqrt{\frac{\pi t_{pulse}}{\Delta \omega}} \quad (1.1)$$

Avec ω la fréquence de la transition, μ le moment dipolaire de la transition, E_{pulse} l'intensité du champ électrique, ΔN la différence de population entre les deux niveaux de la transition, t_{pulse} la durée du pulse d'excitation et $\Delta\omega$ la gamme spectrale couverte par le pulse. Il est possible d'effectuer une mesure de l'intensité d'un signal moléculaire en fonction de la durée de l'excitation. Cette mesure nous permet d'adapter, pour chaque espèce moléculaire, la durée d'excitation optimale. Dans le mode de fonctionnement le plus utilisé au cours de cette thèse, la valeur maximale accessible est de 0,5 μ s bien que dans le mode *target* (mode ciblé autour d'une fréquence centrale), il soit possible de choisir la durée d'excitation sur une gamme qui s'étend de 0,1 à 1 μ s. En dehors de la durée du pulse d'excitation, l'instrument Brightspec, via le programme Edgar, nous permet de choisir le début (délai) et la durée de la fenêtre temporelle sur laquelle le FID est transformé. Si cette fenêtre commence trop tôt, nous risquons de traiter des données temporelles qui ne correspondent pas encore au FID et si elle commence trop tard, nous risquons de perdre du signal moléculaire. Typiquement, pour les molécules étudiées au cours de cette thèse, le FID est considéré 0,1 μ s après la fin du pulse d'excitation. Enfin, la durée de la fenêtre temporelle sur laquelle le FID est transformé est extrêmement importante puisqu'elle est liée à la résolution spectrale. A haute résolution, on choisit de transformer 4 μ s du signal temporel alors qu'à plus basse résolution, seulement 0,5 μ s est transformé. La figure 1.6 correspond à la mesure d'un cluster de transitions de rotation pure de la molécule d'isocyanoadamantane en utilisant différentes fenêtres temporelles sur laquelle la transformée de Fourier est effectuée (0,5 μ s en haut, 2 μ s au milieu et 4 μ s en bas). Cette figure illustre l'amélioration de la résolution spectrale en fonction de la durée de FID traitée par transformée de Fourier. De plus, nous pouvons remarquer que, bien que la résolution soit la plus basse lorsque seulement 0,5 μ s de FID est transformé (voir la figure 1.6), l'amplitude de la transition est la plus intense ce qui peut être intéressant lorsque l'on cherche un signal très faible. Il a donc souvent été préférable de commencer les recherches d'espèces nouvelles en utilisant une résolution dégradée mais qui permet d'avoir une plus grande intensité.

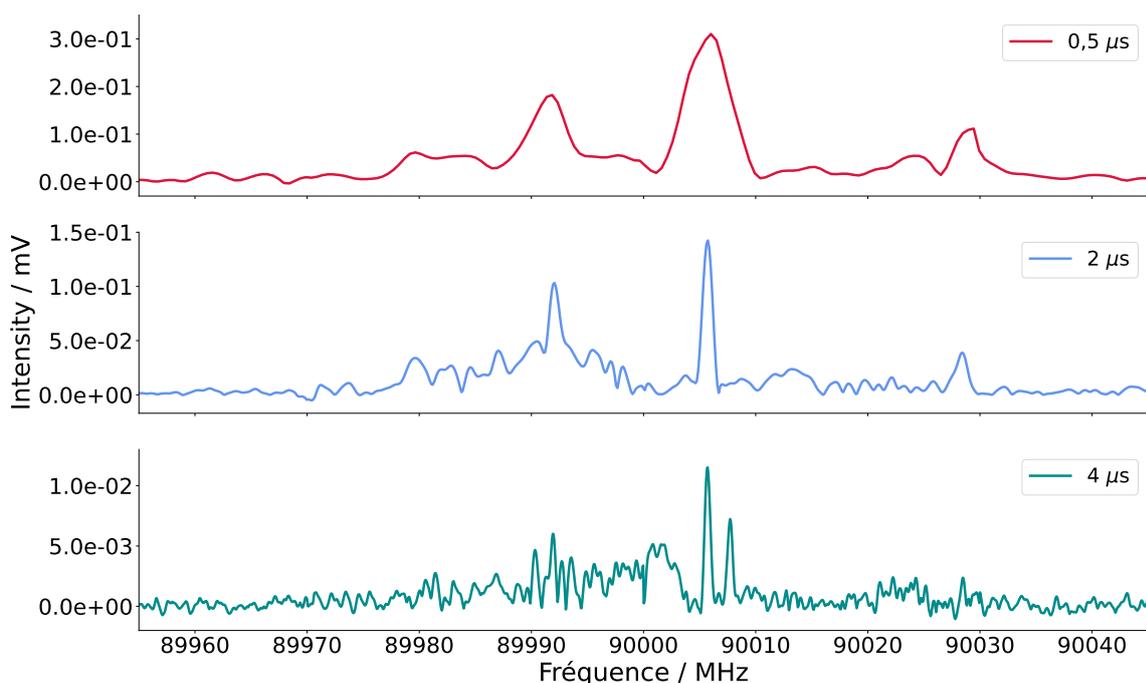


FIGURE 1.6 – Transitions de rotation pure de la molécule d’isocyanoadamantane enregistrées avec le spectromètre CP en utilisant une fenêtre temporelle de 4 μs (en vert, en bas). Ce signal a été retraité en utilisant des fenêtres temporelles de 0,5 μs en rouge (en haut) et 2 μs en bleu (au centre). La fonction Kaiser-Bessel a été utilisée en tant que fonction d’apodisation.

Afin d’effectuer la transformation de Fourier, le programme utilise une fonction d’apodisation égale à zéro en dehors de la fenêtre temporelle choisie et à une fonction symétrique dans l’intervalle choisi. Il existe plusieurs fonctions que nous pouvons choisir qui affectent l’allure générale du spectre. La figure 1.7 correspond à la réponse temporelle enregistrée (en bleu, en haut) après l’excitation de transitions du méthanol. Les spectres dans le domaine fréquentiel de la transformée de Fourier du signal temporel en utilisant deux fonctions d’apodisation sont également représentés : en rouge pour la fonction Kaiser-Bessel et en vert pour la fonction rectangulaire. Afin de pouvoir comparer le profil de ces raies moléculaires, les spectres ont été normalisés sur la transition à 96355 MHz. Nous remarquons que le spectre en fréquence tracé en rouge (fonction Kaiser-Bessel) présente des transitions dont la base est moins large que lorsque la fonction rectangulaire est utilisée pour la transformée de Fourier. Dans les deux cas, 4 μs de signal temporel ont été transformés. En revanche, il convient de noter que le délai utilisé est différent. La fenêtre de 4 μs commence 0,1 μs après la fin de l’excitation pour la fonction Kaiser-Bessel et 0,5 μs après pour la fonction rectangulaire. La fonction rectangulaire consiste à multiplier le signal temporel par 1 dans la fenêtre temporelle choisie et 0 sinon. Tout le signal à l’intérieur de la fenêtre est donc traité de la même façon. Ainsi, si on avait choisi un délai de 0,1 μs , du signal indésirable (reste de l’excitation) aurait été inclus dans le signal. En revanche, la forme de la fonction Kaiser-Bessel (visible sur la figure 1.7, en haut, en rouge) induit un traitement majoritaire des données temporelles du centre de la fenêtre. Les signaux indésirables ne sont ainsi pas (ou peu) traités. Pour que les signaux fréquentiels soient comparables, nous avons donc choisi des délais différents. Sur le spectre en fréquence, il est ainsi plus facile de distinguer des transitions proches avec la fonction

Kaiser-Bessel. Nous avons donc préféré travailler systématiquement avec une fonction d'apodisation Kaiser-Bessel.

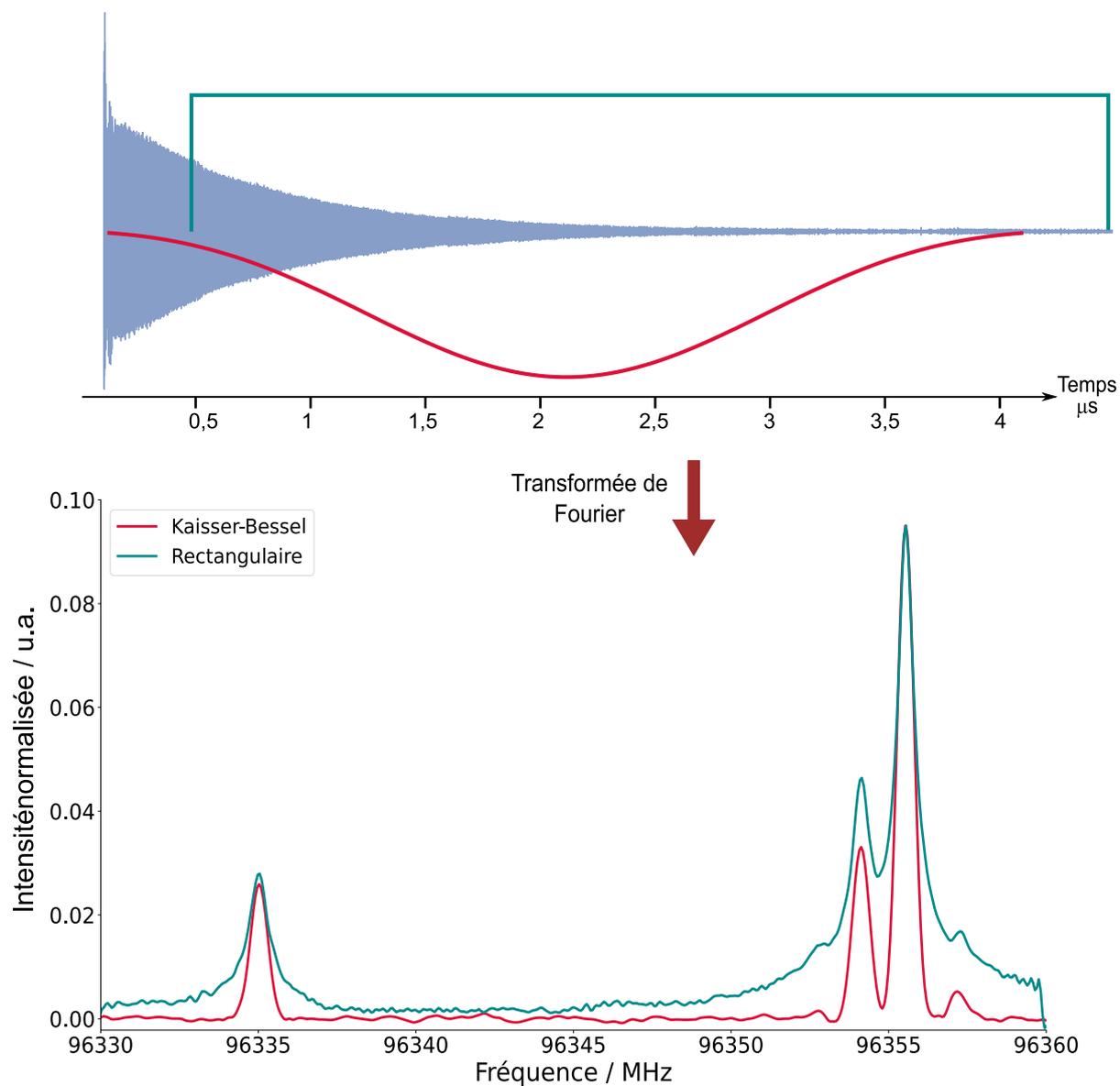


FIGURE 1.7 – Réponse temporelle (en haut, en bleu) et fréquentiel (en bas) après l'excitation de transitions du méthanol. Deux fonctions d'apodisation sont utilisées pour traiter le signal : la fonction rectangulaire en vert et la fonction Kaiser-Bessel en rouge.

1.2 Environnements échantillons

Dans notre équipe au laboratoire ISMO, nous avons accès à différents environnements échantillons (ou cellules) permettant la mise sous vide des espèces moléculaires d'intérêt (directement obtenues commercialement ou synthétisées *in situ*). Ces différentes cellules peuvent toutes être associées aux deux spectromètres (sub)-millimétriques disponibles au laboratoire. La figure 1.8 représente schématiquement les associations possibles entre les spectromètres (bloc du haut et du bas) et les différents environnements échantillons (au centre). Nous pouvons ainsi mesurer les spectres de rotation pure des différentes familles moléculaires. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à des molécules peu réactives (cellule à flux à température ambiante) ainsi qu'à des espèces radicalaires. Pour ces dernières, une des difficultés principales est leur production ; nous utilisons des techniques de décharge qui permettent de casser les liaisons chimiques d'une molécule précurseur afin de synthétiser les radicaux.

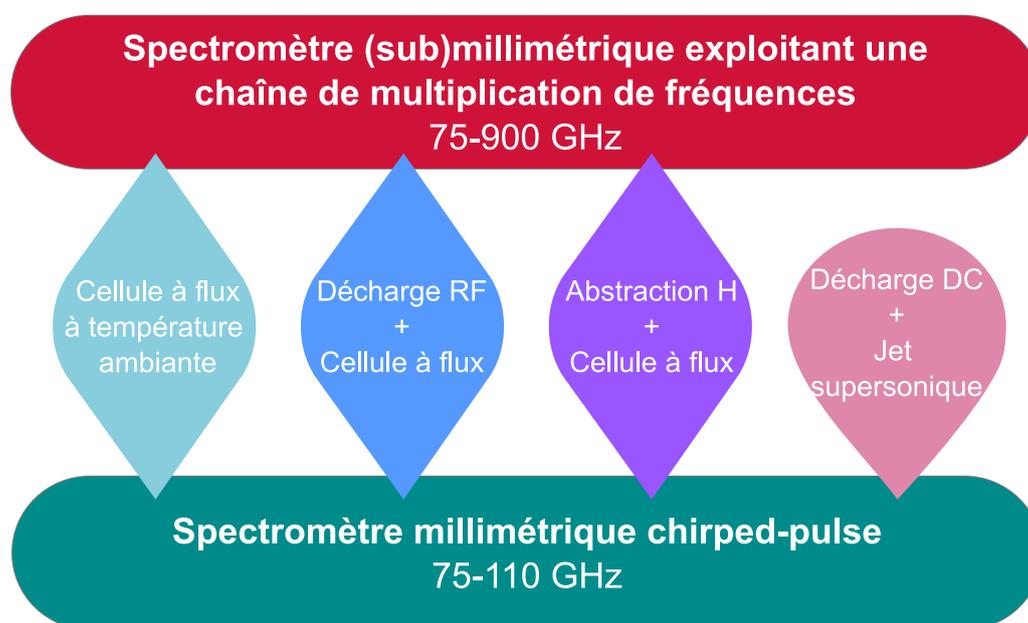


FIGURE 1.8 – Représentation schématique des environnements échantillons disponibles à l'ISMO et utilisés durant cette thèse (au centre de la figure). Les blocs en haut et en bas de la figure correspondent aux deux spectromètres permettant d'enregistrer les spectres de rotation pure et pouvant être associé à tous les environnements échantillons. Cette illustration s'inspire d'une figure réalisée par Marie-Aline Martin.

1.2.1 Cellule pour les molécules faiblement réactives

Nous nous sommes intéressés à la spectroscopie millimétrique de molécules faiblement réactives (appelées stables par la suite). Le tableau 1.1 présente les molécules stables qui ont été étudiées au cours de cette thèse.

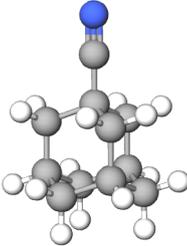
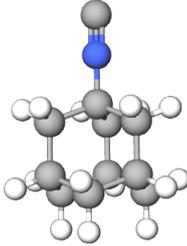
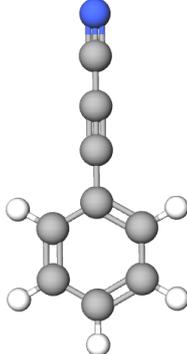
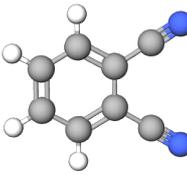
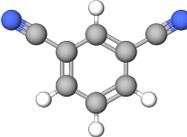
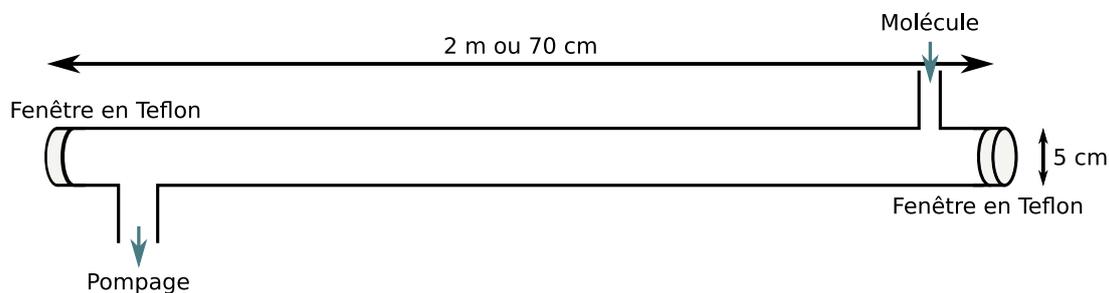
Molécule	Formule brute	Représentation moléculaire	Partie / Chapitre
Cyanoadamantane	$C_{10}H_{15}-CN$		IV/ 3
Isocyanoadamantane	$C_{10}H_{15}-NC$		IV/ 3
Phénylpropionitrile	$C_6H_5C_3N$		IV/ 4
<i>ortho</i> -dicyanobenzène	$C_6H_4(CN)_2$		IV/ 4
<i>meta</i> -dicyanobenzène	$C_6H_4(CN)_2$		IV/ 4

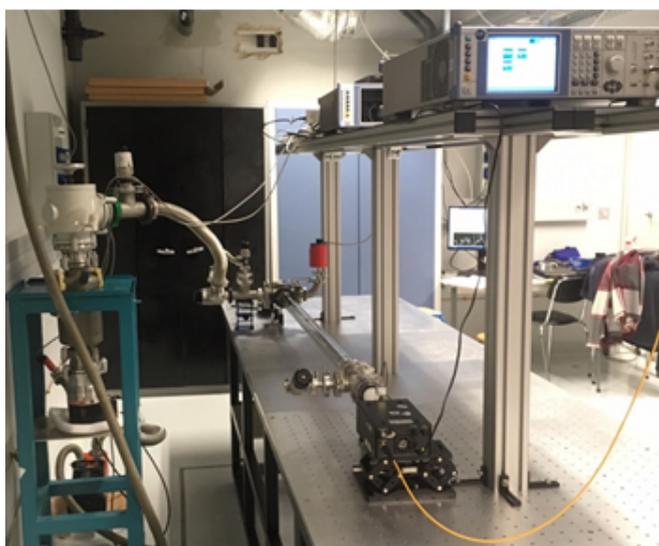
TABLE 1.1 – Liste des molécules stables étudiées dans le cadre de ce travail de thèse par spectroscopie de rotation pure et lien vers les chapitres décrivant ces études.

Tous ces échantillons (solides à température ambiante) ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire. La pression de vapeur de ces espèces est injectée dans une cellule en pyrex de 5 cm de diamètre et dont la longueur dépend du spectromètre utilisé (voir figure 1.9). Avec le spectromètre d'absorption, une cellule de 2 m de longueur est utilisée tandis que le spectromètre CP est optimisé pour une cellule mesurant 70 cm. Chaque cellule est maintenue sous vide grâce à une combinaison de pompes composée d'une pompe turbomoléculaire (Alcatel) elle-

même pompée par une pompe primaire (Alcatel). La pression dans la cellule est de quelques dizaines de μbar et la cellule est maintenue sous un léger flux afin de maintenir une pression stable au cours du temps (évitant ainsi la désorption d'eau venant des parois ou à des fuites éventuelles). De part et d'autre, la cellule est équipée de fenêtres en Téflon.



(a)



(b)

FIGURE 1.9 – Schéma de principe (a) et photographie (b) de la cellule utilisée pour l'étude de molécules stables. Elle correspond à la cellule longue adaptée au spectromètre d'absorption.

1.2.2 Cellule à décharge radio-fréquence

Une première méthode de production d'espèces réactives disponible dans notre équipe est basée sur l'utilisation d'une décharge radio-fréquence (RF). Notre dispositif se compose d'un générateur RF pouvant délivrer jusqu'à 1000 W de puissance, qui fonctionne à une fréquence d'excitation de 13,56 MHz et est connecté à une cavité RF (comme illustré sur la figure 1.10). Le générateur alimente une bobine par un courant RF qui crée un champ électromagnétique. Une cellule, identique à celle utilisée pour l'étude des molécules stables (5 cm de diamètre et 70 cm ou 2 m de longueur), est placée à l'intérieur de la bobine et de façon coaxiale. Un précurseur est injecté dans la cellule et un plasma se forme au sein de la cellule, caractérisé par le halo lumineux visible sur la photographie de la figure 1.10. Les plasmas sont caractérisés par le nombre important de collisions entre les particules chargées et les molécules neutres. Plusieurs mécanismes tels que l'ionisation, l'excitation ou la dissociation se

produisent. Une chimie riche et complexe a alors lieu, synthétisant de nouvelles espèces qui peuvent être stables ou réactives. Un flux continu de gaz permet de limiter les réactions de recombinaison entre molécules. Ce flux est assuré par un système de pompage composé d'une pompe roots (Edwards) elle-même pompée par une pompe primaire (PFPE-E2M28, Edwards) et permettant d'obtenir des pressions de travail de l'ordre de la dizaine de μbar . La présence d'un champ électromagnétique intense peut endommager les appareils électroniques. Pour limiter ce risque, la cellule est entourée d'une cage de Faraday composée d'un maillage métallique connecté à la masse électrique.

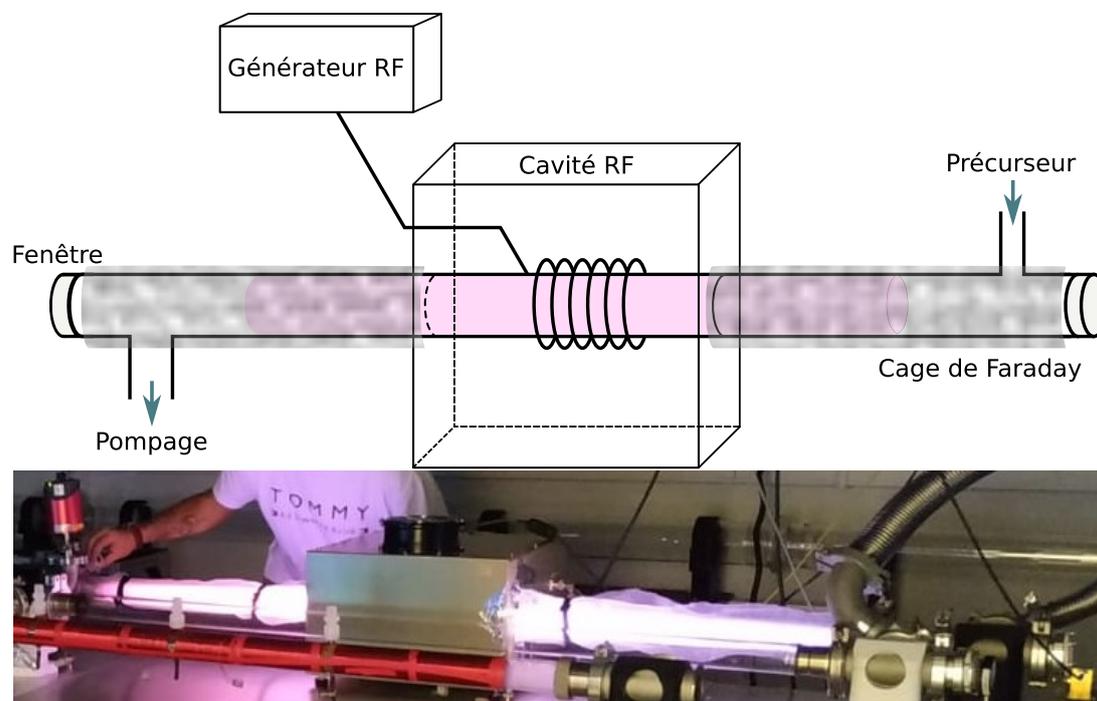


FIGURE 1.10 – Représentation schématique, inspirée du travail de thèse de Marie-Aline Martin [Martin, 2012], (en haut) et photographie (en bas) du dispositif de décharge RF utilisé.

Le tableau 1.2 présente les différents précurseurs utilisés dans le cadre de ce travail et dont les produits de décharge ont été étudiés. Les radicaux synthétisés et observés grâce à ce dispositif expérimental sont également indiqués. Pour les précurseurs éthanol, propan-1-ol et propan-2-ol, aucun radical n'a pu être observé mais nous avons tout de même pu étudier la composition moléculaire du mélange synthétisé par la décharge RF (voir la partie III, chapitre 2 à la page 85).

Précurseur	Formule brute	Radicaux formés	Partie/ chapitre
Acétonitrile	CH_3CN	CH_2CN	III/ 2
Méthanol	CH_3OH	CH_3O et CH_2OH	III/ 2
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		III/ 2
Propan-1-ol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$		III/ 2
Propan-2-ol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OHCH}_3$		III/ 2

TABLE 1.2 – Liste des précurseurs utilisés avec le dispositif de décharge RF dans le cadre de ce travail ainsi que les radicaux formés à partir de ces précurseurs.

La figure 1.11 correspond à une portion de spectre enregistré avec le spectromètre d'absorption

sur lequel une transition issue du radical CH_3O est visible. Deux autres transitions sont également présentes et proviennent probablement du précurseur (méthanol) bien que ces transitions ne soient pas répertoriées dans les bases de données. La technique de production par décharge RF est facile à mettre en place et permet de former des espèces radicalaires. Néanmoins, un grand nombre d'espèces sont formées dans le plasma et nous mesurons les transitions issues de toutes les espèces polaires qui absorbent dans la gamme spectrale sondée. Les spectres sont donc très denses et nous avons souvent des coïncidences entre la position d'une transition issue d'un radical et celle provenant d'une espèce plus stable.

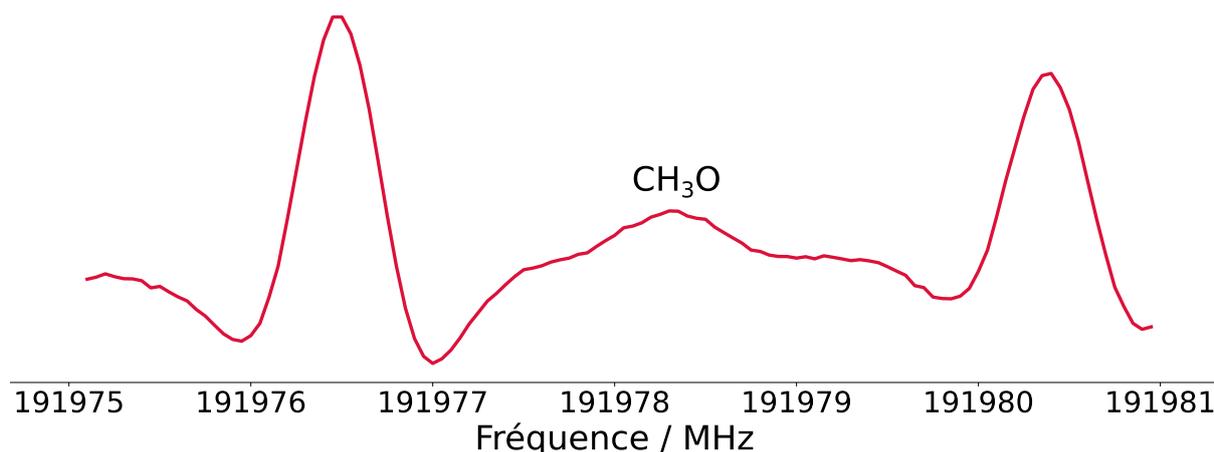


FIGURE 1.11 – Portion d'un spectre de la décharge RF dans le méthanol enregistré avec le spectromètre d'absorption. La transition issue du radical CH_3O est visible (attribution réalisée à l'aide de la base de données [NRAO, 2019]).

1.2.3 Dispositif permettant l'abstraction d'hydrogène d'un précurseur par réaction avec le fluor atomique

Méthode de production

Le principe de fonctionnement de cette méthode est de synthétiser les radicaux d'intérêt par la réaction d'un précurseur avec des atomes de fluor. Ces derniers ont une très grande affinité avec les atomes d'hydrogène. Les collisions entre les atomes de fluor et le précurseur engendrent une réaction de déshydrogénation du précurseur et va permettre de former les radicaux étudiés. Cette méthode est couramment utilisée par plusieurs équipes [voir par exemple, Garcia et al., 2015; Bermudez, C. et al., 2017]. Les radicaux étudiés lors de cette thèse, CH_3O , CH_2OH et CH_2CN , sont synthétisés à partir de la déshydrogénation du méthanol, CH_3OH , et de l'acétonitrile, CH_3CN . Le schéma réactionnel est illustré sur la figure 1.12.

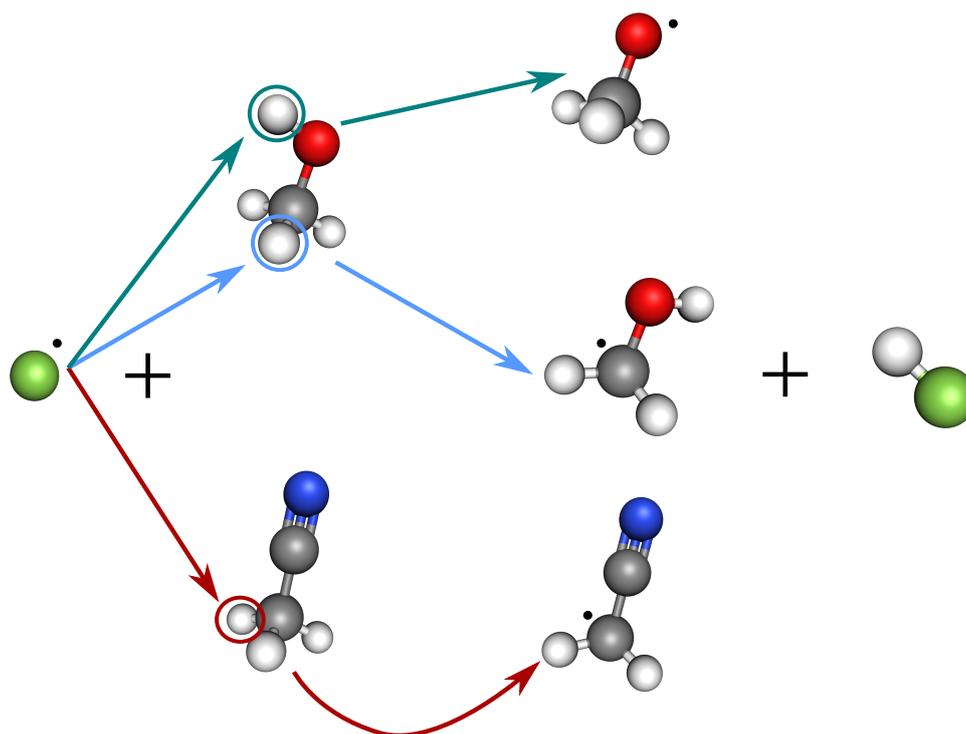


FIGURE 1.12 – Schéma réactionnel de la réaction de déshydrogénation d'un précurseur (méthanol ou acétonitrile) par un atome de fluor menant à la formation des radicaux CH₃O (en haut), CH₂OH (au milieu) et au CH₂CN (en bas) ainsi que de la molécule HF.

Pour synthétiser les atomes de fluor, une décharge micro-onde est utilisée (voir figure 1.13). Nous avons utilisé une bouteille de gaz composé de 5% de fluor diatomique (F₂) dilué dans 95% d'hélium. Le générateur produit une énergie micro-onde (MW, *micro-wave* en anglais) de 2,45 GHz transmise à un surfatron [Stevens et al., 1989] pour la génération d'un plasma visible sur la figure 1.13. Un tube en céramique, dans lequel circule le mélange F₂/He, est placé à l'intérieur de la cavité et sert de cellule à décharge. La décharge dissocie les molécules de F₂ et le mélange formé est injecté dans la cellule en Pyrex dans laquelle le précurseur est présent. Il est important de noter que des abstractions successives de plusieurs atomes d'hydrogène sont possibles ainsi que la formation de diverses molécules produites par des réactions secondaires.

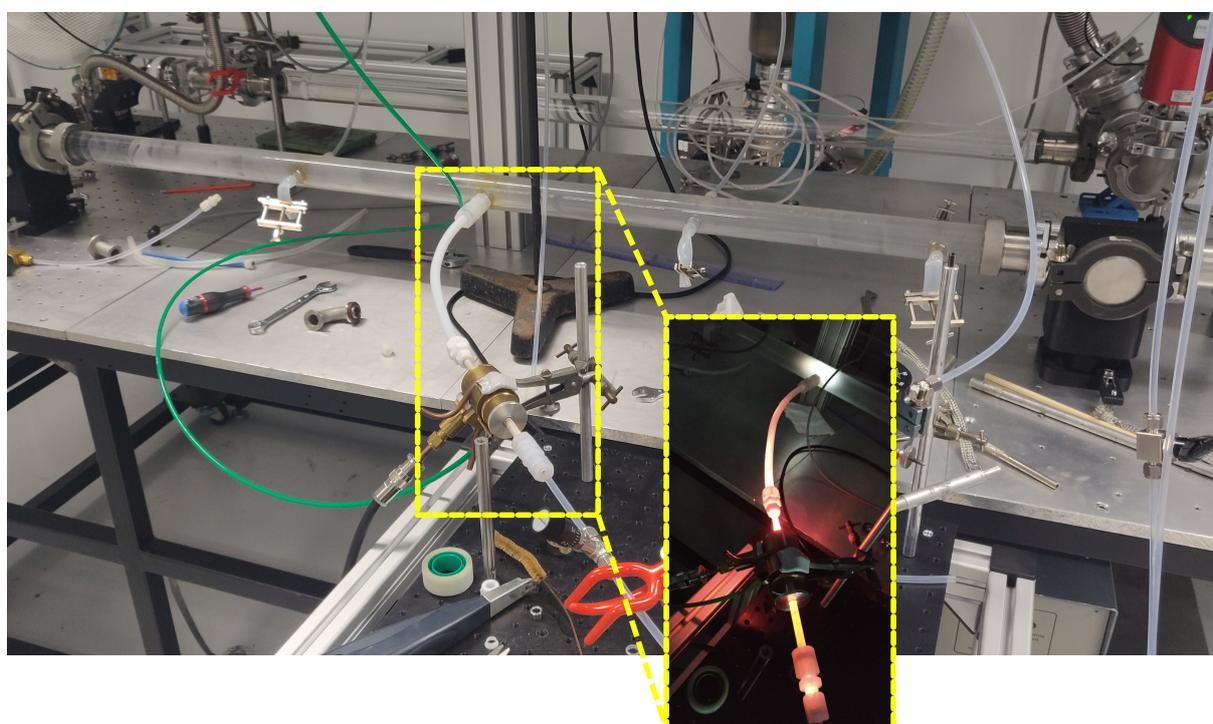
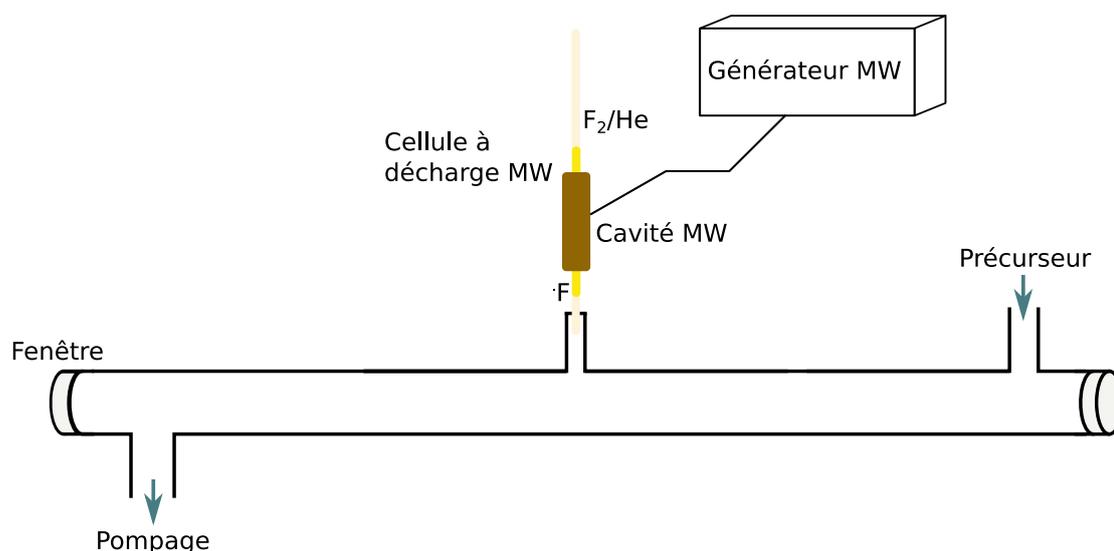


FIGURE 1.13 – Schéma expérimental (en haut) et photographies (en bas) du dispositif de déshydrogénation utilisé avec un zoom sur la décharge MW et le plasma MW créés dans le mélange F_2/He .

Un ensemble de pompage constitué d'une pompe roots (Edwards) et d'une pompe primaire chimique (Edwards) est utilisé afin d'assurer un flux continu de gaz. L'intérieur de la cellule en pyrex est recouvert d'une cire en polytetrafluoroethylene (PCTFE, $[(C_2ClF_3)_x]$) qui ne réagit pas avec le fluor et qui va protéger la cellule. Le dispositif a été adapté à la fois à une cellule longue (2 m de longueur, utilisée avec le spectromètre d'absorption) et à une cellule courte (70 cm de longueur, adaptée à l'utilisation du spectromètre CP). Le tableau 1.3 regroupe la liste des molécules utilisées en tant que précurseur au cours de cette thèse avec le dispositif de déshydrogénation ainsi que les radicaux synthétisés et étudiés. Aucun radical n'a été observé lorsque les précurseurs éthanol, propan-1-ol et propan-2-ol ont été utilisés mais nous avons étudié les produits synthétisés.

Molécule	Formule brute	Radicaux formés	Partie/ chapitre
Acétonitrile	CH ₃ CN	CH ₂ CN	III/ 2 et V/3
Méthanol	CH ₃ OH	CH ₃ O et CH ₂ OH	III/ 2 et V/4
Ethanol	C ₂ H ₅ OH		III/ 2
Propan-1-ol	C ₃ H ₇ OH		III/ 2
Propan-2-ol	C ₂ H ₅ OHCH ₃		III/ 2

TABLE 1.3 – Liste des molécules précurseurs utilisées avec le dispositif de déshydrogénation dans le cadre de ce travail de thèse par spectroscopie de rotation pure ainsi que les radicaux formés à partir de ces précurseurs.

Les radicaux sont des espèces à couche ouverte sensibles aux effets d'un champ magnétique par effet Zeeman (voir la partie V, chapitre 2 à la page 151). Pour les molécules étudiées dans cette thèse, cela se traduit, visuellement, par un élargissement voire une "disparition" de la raie rotationnelle mesurée en présence d'un champ magnétique. En utilisant un aimant permanent, dont l'amplitude du champ est d'environ 140 Gauss, et en effectuant deux mesures successives avec et sans aimant, il est possible de savoir quelles sont les raies qui sont affectées par le champ magnétique. La figure 1.14 correspond au spectre expérimental enregistré avec le spectromètre CP et en utilisant la technique de déshydrogénation de l'acétonitrile. Les deux mesures successives sont représentées (avec un aimant en vert et sans aimant en rouge). Cette méthode permet donc de discriminer les transitions provenant d'espèces à couche ouverte des espèces à couche fermée et, sur la figure 1.14, les transitions de rotation pure impactées par le champ magnétique ont été attribuées au radical CH₂CN. Lorsque le spectromètre d'absorption est utilisé, le fait de mesurer deux fois le spectre permet également de corriger les variations d'amplitude de ligne de base (lié à un effet Fabry Perot).

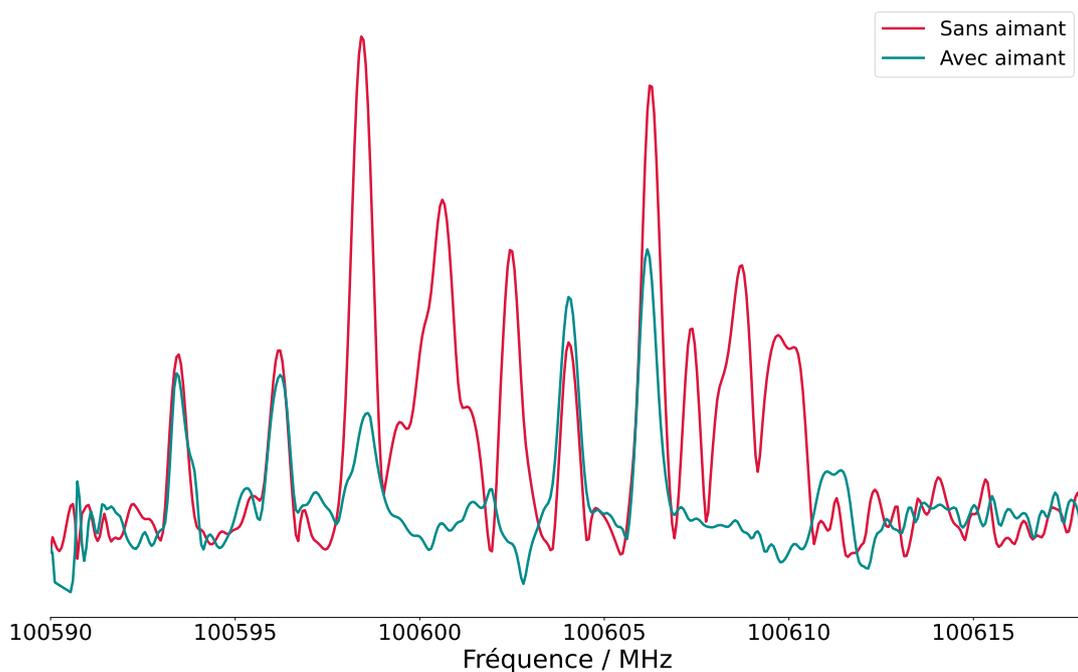


FIGURE 1.14 – Portion du spectre large bande enregistré avec le spectromètre CP en utilisant la méthode de déshydrogénation de l'acétonitrile par des atomes de fluor produits par une décharge MW. Deux mesures ont été réalisées : avec (en vert) et sans (en rouge) aimant permanent placé sous la zone d'injection du fluor atomique. Les transitions de rotation pure provenant du radical CH_2CN sont visibles sur le spectre en rouge uniquement.

Améliorations du dispositif expérimental dédiées au spectromètre d'absorption

L'un des objectifs de ce travail est l'analyse de spectres des espèces radicalaires CH_2OH et CH_2CN . Trois améliorations du dispositif expérimental permettant de synthétiser les radicaux par une réaction de déshydrogénation ont été mises en place lors du stage de master 2 de Jean-Thibaut Spaniol en 2021 ; une triple injection de fluor atomique, un double passage de la radiation dans la cellule ainsi qu'une double modulation du signal. La figure 1.15 illustre les trois améliorations apportées au dispositif expérimental utilisant une réaction de déshydrogénation pour synthétiser les radicaux et le spectromètre d'absorption pour l'enregistrement des transitions de rotation pure. Ces améliorations sont décrites dans les paragraphes suivants.

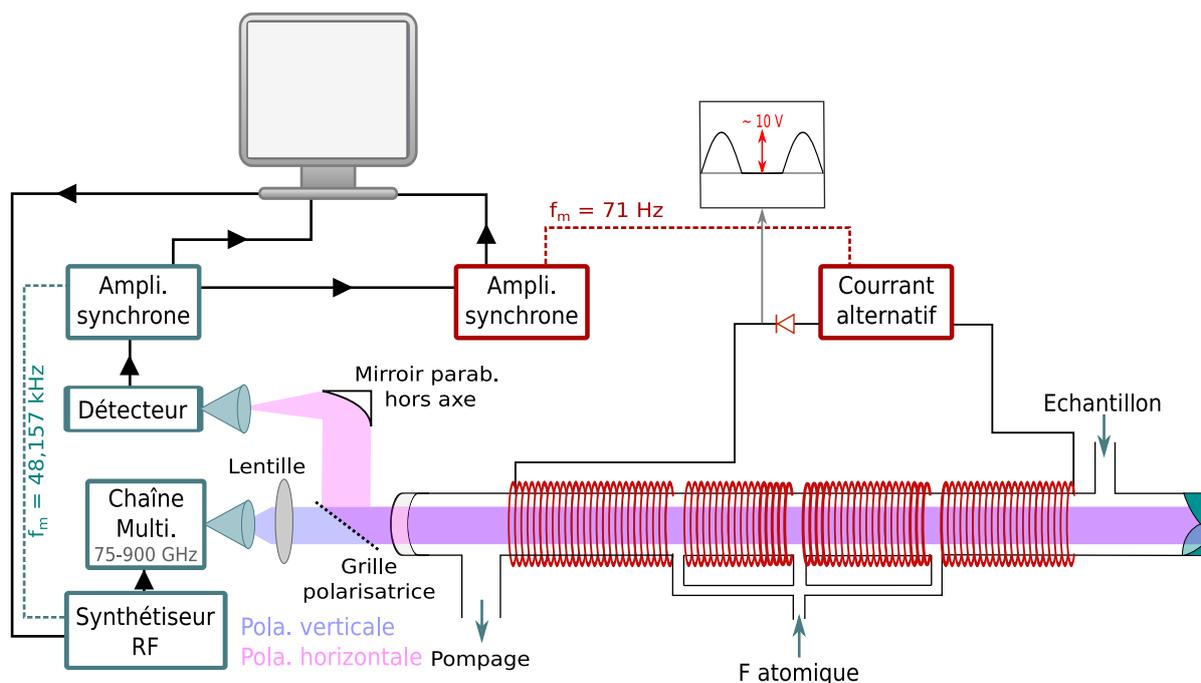


FIGURE 1.15 – Schéma des différents éléments du dispositif expérimental permettant l'étude de molécules radicalaires avec le spectromètre d'absorption. Le dispositif est ici adapté à une mesure en triple injection de fluor atomique, double passage et double modulation (modulation de fréquence et modulation de champ magnétique).

En utilisant un aimant permanent, il a été possible d'étudier l'évolution de l'amplitude maximale d'une raie en fonction de la distance entre l'aimant et la zone d'injection du fluor atomique. La figure 1.16 illustre cette étude pour une transition du radical CH_3O , mesurée avec le spectromètre CP, où l'on représente l'amplitude maximale d'une transition (à 82471,8 MHz) en fonction de la distance entre l'aimant et la zone d'injection du fluor. L'amplitude a été normalisée sur l'amplitude de la transition enregistrée en absence de champ magnétique représentée par la ligne horizontale verte (sans aimant) sur la figure. On remarque que lorsque l'aimant est sous la zone d'injection (distance de 0 cm), l'amplitude de la transition est minimale (mais pas nulle). Plus on éloigne l'aimant de la zone d'injection du fluor, moins le champ magnétique impacte la raie du radical et plus l'amplitude de la raie du radical est forte. Il y a peu de radicaux lorsque l'on s'éloigne de la zone d'injection. Les radicaux ne survivent donc pas, ou très peu, en dehors de la zone de rencontre du précurseur avec les atomes de fluor. Afin d'augmenter la concentration des radicaux, nous avons multiplié les zones d'injection de fluor atomique en implémentant un système avec une triple injection d'atomes de fluor et donc trois zones d'interaction le long de la cellule (voir la figure 1.15). Il est à noter que cette amélioration n'a été mise en place que pour la cellule longue (adaptée au spectromètre d'absorption) car la cellule utilisée avec le spectromètre CP est trop courte pour l'installer.

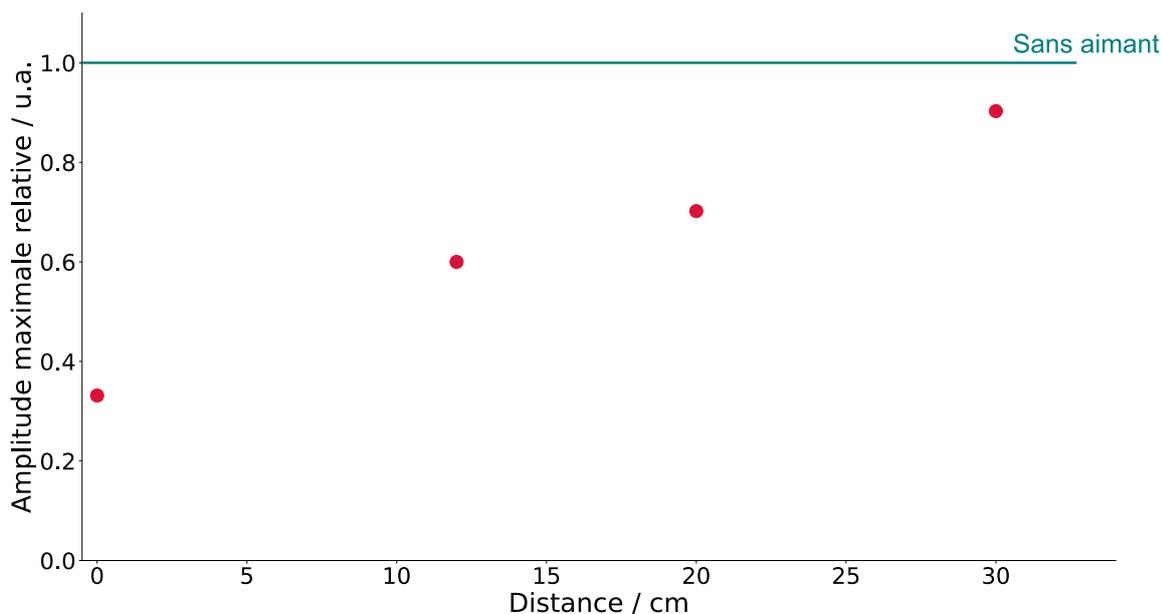


FIGURE 1.16 – Amplitude maximale d’une transition de CH_3O à 82471,8 MHz en fonction de la distance (en cm) entre la zone d’injection du fluor atomique et l’aimant permanent. L’amplitude a été normalisée à l’amplitude maximale enregistré sans aimant permanent représentée par la ligne verte (sans aimant). A titre indicatif, l’aimant permanent mesure 5 cm de large et la distance est mesurée à partir du centre de cette aimant.

Le principe de mesure du spectromètre d’absorption est basé sur l’application de la loi de Beer-lambert :

$$A = \epsilon l C = -\log(I/I_0) \quad (1.2)$$

où A est l’absorbance de l’échantillon, ϵ le coefficient d’absorption molaire, l la longueur d’absorption, C la concentration, et I et I_0 l’intensité lumineuse en présence et en absence d’échantillon, respectivement. D’après cette équation, l’absorbance est directement proportionnelle à la longueur d’absorption. Afin d’améliorer l’amplitude du signal, nous avons mis en place un système de double passage de la radiation dans la cellule afin d’augmenter la longueur d’absorption. La radiation transmise après les différents étages de multiplication est émise avec une polarisation verticale. Avant de pénétrer dans la cellule, la radiation passe à travers une grille de polarisation dont l’orientation des fils métalliques permet la transmission de la radiation. La radiation est injectée dans la cellule jusqu’à atteindre l’extrémité de celle-ci. Elle est alors réfléchié par un miroir dit "rooftop" dont l’orientation à 45° par rapport aux fils de la grille permet de réfléchir la radiation en tournant la polarisation de 90° . La radiation effectue le retour dans la cellule avec une polarisation horizontale. La grille de polarisation réfléchit la radiation de polarisation horizontale vers un miroir parabolique hors axe qui la focalise sur le détecteur. L’émission et la détection de la radiation se font donc du même côté de la cellule. La radiation effectue alors un double passage dans la cellule.

L'inconvénient principal dans l'utilisation d'un aimant permanent est l'obligation de mesurer deux fois chaque spectre. Pour pallier à cela, nous avons ajouté un second étage de modulation. Un générateur basse fréquence (waveform generator, MLTX 3240, Metrix) génère un signal sinusoïdal de 71 Hz de fréquence et de 1 V d'amplitude. Un amplificateur audio (X800 MOS-FET, Analogue Associates) amplifie ce signal afin d'atteindre un potentiel de 10 V. Le signal est filtré par une diode qui permet d'obtenir une sinusoïde tronquée (voir figure 1.15). Une bobine de 800 spires entoure la cellule de manière co-axiale (1,3 m de longueur). Avec une résistance totale de 6,5 Ω (résistance de la bobine et résistance de 1 Ω en série au circuit contenant la bobine), il est possible de faire passer un courant alternatif de 1,5 A. L'amplitude du champ magnétique produit est alors calculée avec l'équation suivante :

$$B = \frac{\mu_0 NI}{L} \quad (1.3)$$

Avec μ_0 , la perméabilité du vide ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T.m.A}^{-1}$), N le nombre de spires, I le courant et L la longueur de la bobine. On obtient un champ d'environ 12 Gauss qui modifie le profil des raies des espèces à couche ouverte uniquement. Le signal, démodulé par le premier amplificateur synchrone, est envoyé à un second amplificateur synchrone et subit une seconde démodulation en utilisant cette fois le signal de référence à 71 Hz. Ces deux signaux sont visualisés à l'ordinateur et enregistrés. Nous avons donc accès aux signaux après la première démodulation (FM, courbe en vert sur la figure 1.17) et après la double démodulation (DM, courbe en rouge sur la figure 1.17). La constante de temps utilisée pour le second étage de démodulation est fixée à 100 ms (10 fois plus grande que celle du première étage de démodulation) afin d'accumuler suffisamment de signal avec et sans champ magnétique. Comme on peut le remarquer sur la figure 1.17, des transitions appartenant à des espèces à couches fermées ne sont plus présentes sur la courbe après la double démodulation et seules les transitions des espèces à couches ouvertes restent visibles sur le spectre. De plus, la ligne de base du signal résultant de la double démodulation (en rouge sur la figure 1.17) est directement corrigée et aucun traitement du signal supplémentaire n'est alors nécessaire.

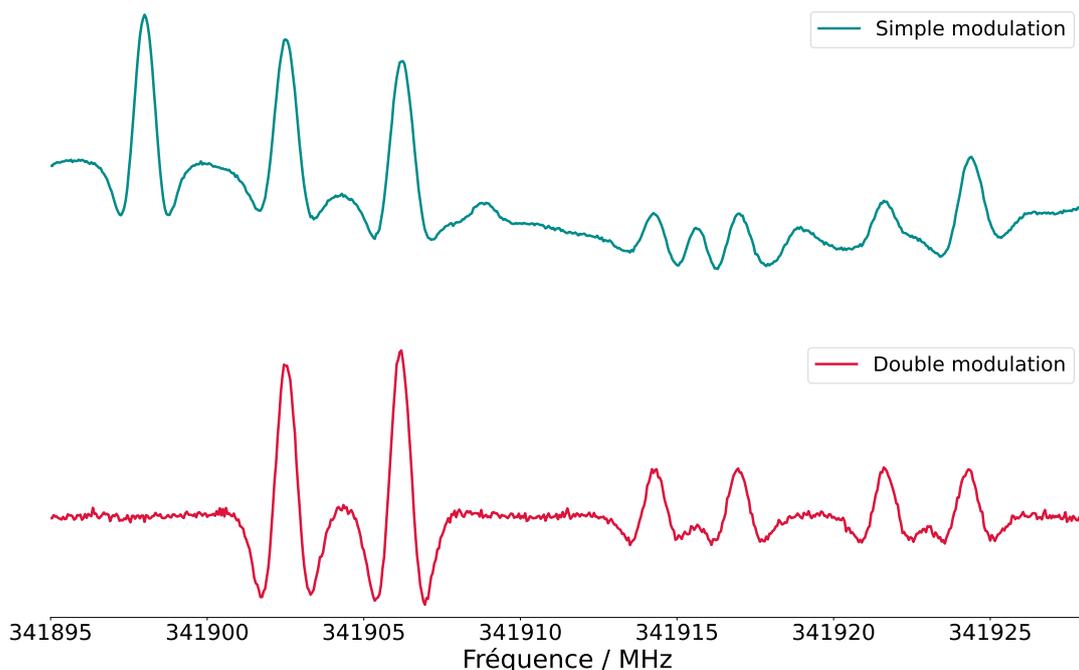


FIGURE 1.17 – Spectres expérimentaux enregistrés avec le spectromètre d’absorption et obtenus après la première démodulation (modulation de fréquence, en vert) et après la double démodulation (modulation de fréquence puis modulation de champ magnétique, en rouge). Le dispositif de déshydrogénation a été utilisé avec l’acétonitrile (CH_3CN) en tant que précurseur.

1.2.4 Cellule à décharge électrique en jet supersonique

Les techniques de production précédemment mentionnées ont été exploitées dans des cellules fonctionnant à température ambiante. Nous avons décidé de développer une expérience en jet supersonique afin d’étudier le spectre de molécules à basse température. L’intérêt de ce choix est double. Tout d’abord, le jet supersonique permet de se placer dans des conditions plus favorables à l’étude d’espèces réactives. En réduisant considérablement les collisions, l’expansion supersonique permet d’augmenter la densité d’espèces à courte durée de vie comme les radicaux. De plus, travailler à basse température permet de sonder des niveaux rotationnels différents de ceux étudiés à température ambiante. En effet, l’intensité des transitions qui sont visibles dépend de la distribution de population de Maxwell-Boltzmann. La fraction de population dans un niveau rotationnel, F' , est donnée par l’équation suivante [Gordy and Cook, 1970] :

$$F' = \frac{N'}{N} = g' \frac{e^{-\frac{E'}{kT}}}{Q(T)} \quad (1.4)$$

Avec N la population totale, N' la population dans l’état considéré, g' la dégénérescence, E' l’énergie associée au niveau, et $Q(T)$ la fonction de partition qui dépend de la température, T . Travailler à basse température permet donc de peupler des niveaux plus bas en énergie, qui sont peu peuplés à température ambiante. La figure 1.18 représente la prédiction du spectre de rotation pure du radical CH_2CN à température ambiante (en rouge) et à basse température (10 K, en bleu) dans la gamme 0–900 GHz et le cadre vert correspond à la gamme spectrale couverte par notre spectromètre

chirped-pulse. On remarque qu'à basse température, les transitions entre 75 et 110 GHz sont bien plus intenses et donc bien plus faciles à mesurer. De plus, l'étude de ces niveaux peut également se révéler importante pour les astrophysiciens. En effet, les objets du milieu interstellaire dans lesquels les molécules que nous étudions sont recherchées sont des milieux froids (souvent compris entre 5 et 10 K). Les transitions recherchées par les astrophysiciens dans leurs données observationnelles sont donc celles impliquant les niveaux d'énergie les plus bas des molécules.

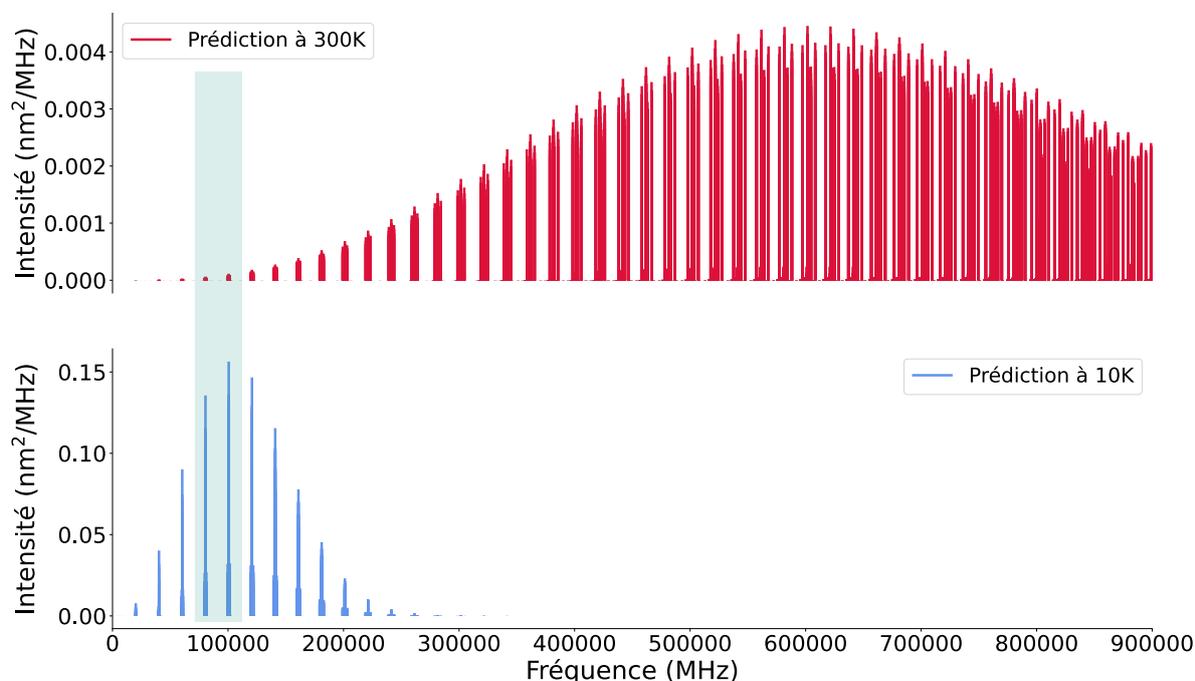


FIGURE 1.18 – Prédiction du spectre de rotation pure du radical CH_2CN à température ambiante (en haut, rouge) et 10 K (en bas, bleu). Le carré vert correspond à la gamme spectrale couverte par le spectromètre chirped-pulse entre 75 GHz et 110 GHz.

Nous avons eu la chance de pouvoir utiliser, pendant quelques mois, une enceinte à jet supersonique existante dans notre équipe, ICARE, qui nous a permis de mesurer les transitions d'espèces produites par une décharge électrique à basse température. Le dispositif expérimental est composé de trois parties : (i) la production d'espèces par une décharge électrique (DC), (ii) le refroidissement de ces espèces par expansion supersonique dans l'enceinte ICARE, (iii) l'enregistrement des spectres de rotation pure avec le spectromètre chirped-pulse. La figure 1.19 correspond à une représentation schématique du dispositif sur lequel la vanne pulsée (qui permet l'expansion supersonique), son système de contrôle, le spectromètre CP ainsi que l'enceinte sont représentés.

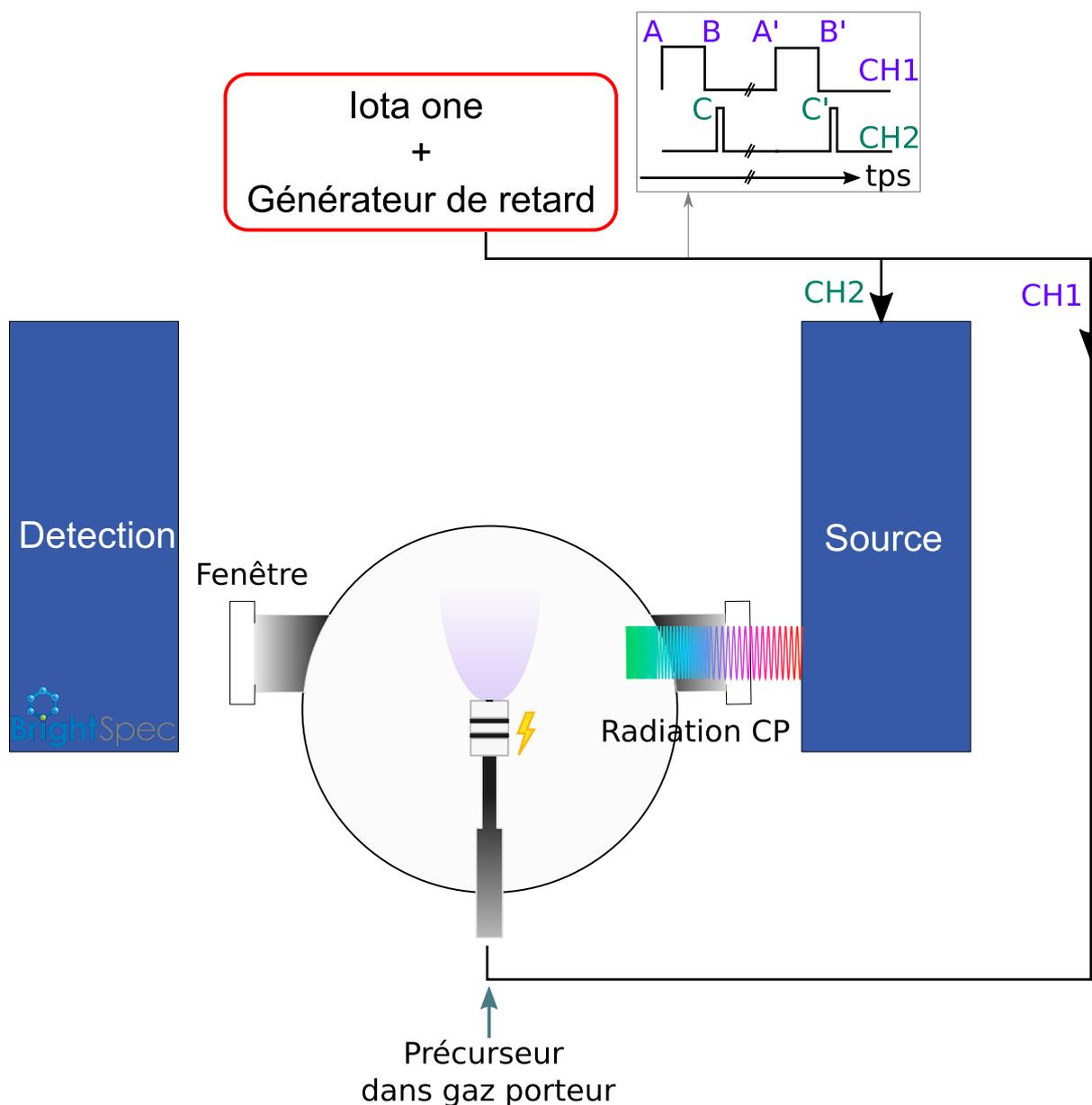


FIGURE 1.19 – Schéma du dispositif expérimental associant un jet supersonique pulsé, une décharge électrique et le spectromètre CP.

Il aurait été possible de réaliser un couplage entre l'expansion supersonique et le spectromètre d'absorption mais seul le spectromètre CP a été utilisé par manque de temps. Le dispositif ICARE est composé d'une enceinte à vide et d'un système de pompage constitué d'une pompe à diffusion (Diffstak 250, Edwards), pompée par une pompe primaire (Alcatel). Le jet supersonique sera d'abord présenté avant de décrire la technique de production utilisée.

Jet supersonique

Le jet supersonique est une méthode très efficace de refroidissement moléculaire. Au sein du jet, la température est abaissée de plusieurs centaines de Kelvin tout en conservant les molécules dans leur phase gazeuse. Pour réaliser une expansion, il suffit d'avoir un gaz contenu dans une enceinte maintenue en surpression et de provoquer une détente dans une seconde enceinte (enceinte à vide). Le

gaz expulsé de la zone en surpression vers la zone en sous-pression possède une vitesse supersonique et cette détente provoque un abaissement de la température. Le jet est composé d'une zone centrale, appelé zone de silence, dans laquelle on trouve les molécules froides, et d'une zone contenant le gaz résiduel qui entoure la zone froide [Georges, 1973]. La figure 1.20 correspond à une simulation de l'expansion supersonique sur laquelle les différentes zones d'intérêt sont représentées. La simulation mesure l'évolution de la température en fonction de la distance à l'orifice (x en mm). La zone refroidi correspond à la zone de silence et, au delà d'une distance correspondant au disque de Mach, le refroidissement n'existe plus (car l'écoulement a ralenti à cause du gaz résiduel). La simulation a été réalisée en utilisant comme conditions expérimentales un gaz monoatomique, une pression de 3 bar et une température de 300 K en amont. Nous avons considéré un orifice circulaire de 0,5 mm de diamètre. Comme le montre la figure 1.20, la température translationnelle hors axe diminue très rapidement après la sortie du gaz par l'orifice et peut, théoriquement, atteindre 2 K. A l'extérieur de cette zone de refroidissement, la température du gaz résiduel calculée est de 255 K. Le refroidissement dans la zone de silence est donc extrêmement efficace.

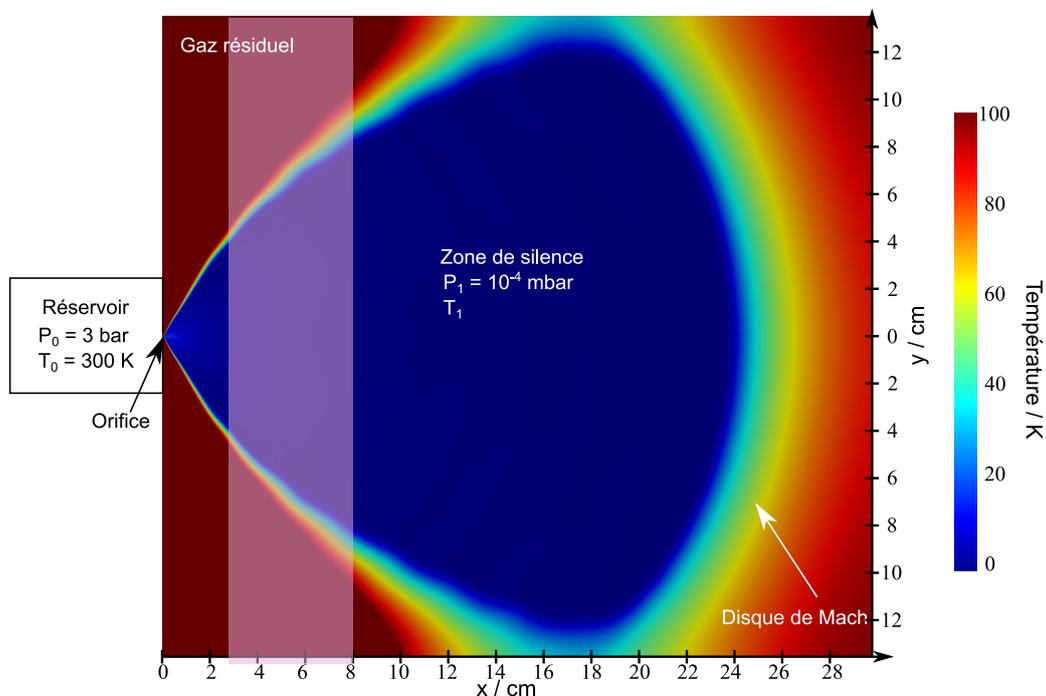


FIGURE 1.20 – Simulation de l'expansion supersonique 600 μ s après l'injection de gaz. Le réservoir est caractérisé par une pression et une température indiquées par l'indice 0. Ces paramètres, qui évoluent au sein du jet, sont identifiés par l'indice 1. L'évolution de la température au sein du jet est représentée en couleur en fonction de la distance à l'orifice à partir duquel l'expansion supersonique se crée. A titre indicatif, dans l'enceinte ICARE, l'orifice du jet peut être translaté. Le cadre rectangulaire rose correspond à la largeur de la radiation chirped-pulse qui permet de sonder l'expansion supersonique. La simulation a été réalisée par Thomas Hearne, post-doctorant dans notre équipe avec le logiciel Openfoam.

Les précurseurs que nous utilisons sont dilués dans un gaz porteur (hélium ou argon) à hauteur de 0,5% à 3%. Le mélange circule au travers d'une vanne pulsée (à impulsion, Parker, série 9). Elle est notamment composée d'un pointeau (en PTFE dont l'extrémité est conique) qui maintient l'orifice

clos. Quand le pointeau recule, le gaz est libre de passer par l'orifice de 0,5 mm créant ainsi l'expansion supersonique. La vanne est contrôlée par un générateur de retard et d'impulsion (Standford Research System) et par un régulateur de vanne (lota one). Il y a trois grandeurs temporelles importantes à ajuster : la durée d'ouverture de la vanne (correspondant au temps A-B sur la figure 1.19), la fréquence d'ouverture de la vanne (correspondant à l'inverse du temps A-A' sur la figure 1.19) et le délai entre l'ouverture de la vanne et l'émission de la radiation (correspondant au temps A-C sur la figure 1.19) puisque nous utilisons le spectromètre CP dans un mode pulsé. Le logiciel du spectromètre CP permet d'utiliser un signal de synchronisation externe. Ces temps ont été optimisés de telle sorte à maximiser l'intensité d'une transition de rotation pure (provenant du précurseur ou d'un produit).

Dans la plupart des tests de caractérisation que nous avons effectués, la durée d'ouverture de la vanne était fixée à 120 μ s. La figure 1.21 correspond à l'évolution de l'amplitude maximale de la transition provenant de l'acétonitrile (à 91987,1 MHz) en fonction du délai temporel entre l'ouverture de la vanne et l'émission de la radiation (mesure de la transition). Comme le montre la figure 1.21, avec une durée d'ouverture fixée à 120 μ s, nous mesurons une durée d'ouverture réelle de l'ordre de 600 μ s. Un temps plus court n'était pas accessible et un temps plus long correspond à une plus grande quantité de gaz injecté (qui limite l'efficacité de l'expansion supersonique à moins de diminuer le taux de répétition, ce qui entraîne des acquisitions plus longues). Ensuite, il est important de considérer le délai entre l'ouverture de la vanne et l'émission de la radiation puisqu'il a un impact importants sur les intensités des raies moléculaires mesurées. Pour cette raison, le délai est toujours optimisé avant une série de mesures. Sur la figure 1.21, nous pouvons remarquer que le signal le plus intense a été mesuré pour un délai de 730 μ s. Le cycle d'acquisition du spectre du spectromètre CP (polarisation puis relaxation) dure 133 μ s. On voit donc, grâce à la figure 1.21, qu'il n'est pas possible d'effectuer plus de trois cycles par impulsion de gaz avant que l'intensité du signal soit trop faible. Enfin, le générateur de retard permet également de contrôler la fréquence d'ouverture de la vanne et donc, par extension, la fréquence de mesure.

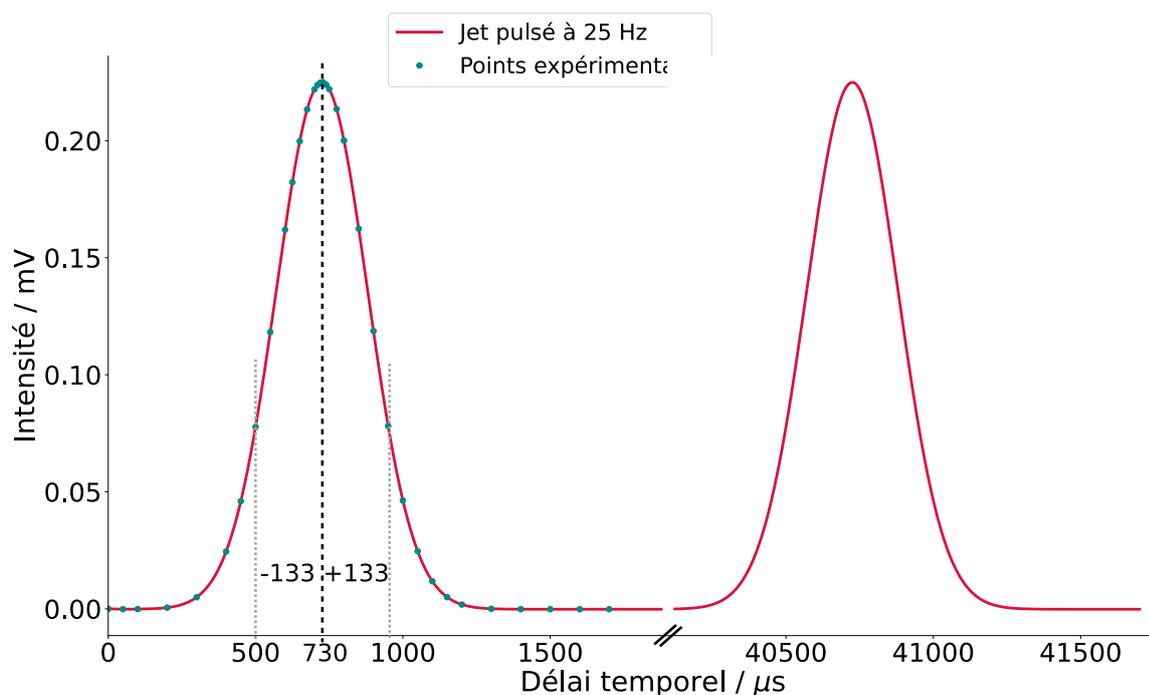


FIGURE 1.21 – Evolution de l'intensité de la transition à 91987,1 MHz provenant de l'acétonitrile, CH_3CN , en fonction du délai temporel entre l'ouverture de la vanne et l'émission de la radiation (temps caractéristique A-C en μs).

La décharge électrique

Nous avons associé au jet supersonique une décharge électrique permettant la synthèse d'espèces radicalaires. Les électrodes de la décharge ont été installées en aval de la vanne (voir figure 1.22). A la sortie de la vanne, après l'orifice, un premier isolant en Téflon est positionné (de 1,5 cm d'épaisseur) suivi d'une première électrode en acier inoxydable (de 0,2 cm d'épaisseur et avec un orifice de 0,25 cm de diamètre). Un second espaceur en Téflon (de 1 cm d'épaisseur) sépare la première et la seconde électrode (en acier inoxydable de 0,3 cm d'épaisseur et avec un orifice de 0,5 cm de diamètre). Enfin, un dernier espaceur en Téflon est positionné après la seconde électrode. Ce dispositif a été optimisé par l'équipe du Dr. McCarthy ([McCarthy et al., 2000]). Afin de contrôler l'intensité du courant électrique entre les deux électrodes, on applique des valeurs de tensions (de 0,5 à 2 kV) et de résistances de Ballast (de 5 à 100 k Ω) variables. Nous avons donc pu tester une large gamme de courant comprise entre 5 et 400 mA. De nombreuses études de la composition chimique du mélange synthétisé par la décharge ont été réalisés en changeant la polarité de la décharge (haute tension sur l'électrode extérieure ou intérieure selon le sens de propagation du gaz), en changeant la valeur et le signe des tensions (tensions positives ou négatives). Ces paramètres ont été optimisés afin de produire au mieux les espèces d'intérêt.

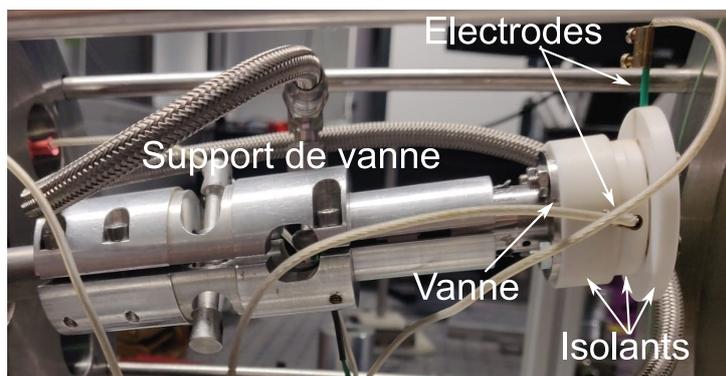


FIGURE 1.22 – Photographie du dispositif de décharge électrique monté sur le support de vanne.

Le tableau 1.4 correspond à la liste des molécules utilisées en tant que précurseur (diluées dans de l'hélium ou de l'argon) ainsi que les radicaux synthétisés au cours de cette thèse avec le dispositif de décharge électrique couplé à un jet supersonique.

Molécule	Formule brute	Radicaux formés	Partie / chapitre
Acétonitrile	CH ₃ CN	CH ₂ CN	III / 3
Méthanol	CH ₃ OH	CH ₃ O	III / 3
Acrylonitrile	C ₂ H ₃ CN	α -CH ₂ CCN	III / 3
Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	CH ₂ CHO et CH ₃ CO ^a	III / 3
Allène	C ₃ H ₄	1-C ₃ H, c-C ₃ H, 1-C ₃ H ₂ et c-C ₃ H ₂	

TABLE 1.4 – Liste des molécules précurseurs utilisées et des radicaux formés à partir de ces précurseurs avec le dispositif de décharge électrique en jet supersonique.

^(a) Proposition d'attribution

1.3 Collaborations

Nous avons collaboré avec des collègues d'autres laboratoires afin d'étendre nos études à plus basses fréquences, au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) à Lille, et à plus hautes fréquences sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

1.3.1 Spectromètre micro-onde à transformée de Fourier dans une cavité résonante au laboratoire du PhLAM

Nous avons collaboré avec le Dr. Manuel Goubet au laboratoire de PhLAM. Le spectromètre disponible (SIMO, spectromètre à impulsion micro-onde) couvre une gamme spectrale comprise entre 2 et 20 GHz. Cette gamme est intéressante puisqu'elle permet de sonder les transitions impliquant les niveaux de basses énergies de nombreuses molécules. Il est nécessaire de refroidir l'échantillon afin d'augmenter la population de ces niveaux (voir équation 1.4). Pour ce faire, le dispositif utilise un jet moléculaire pulsé permettant d'atteindre une température de quelques Kelvin (entre 4 et 10 K) associé à un spectromètre micro-onde à transformation de Fourier (voir figure 1.23) [Kassi et al., 2000]. La

radiation, produite par un synthétiseur micro-onde, est émise dans une cavité Fabry-Perot. Celle-ci est composée de deux miroirs. L'un est fixe (du côté de l'injection de l'échantillon, de la radiation et de la détection du signal) et le second est mobile afin que la longueur de la cavité soit en résonance avec la fréquence d'excitation. Le principe de fonctionnement est proche du spectromètre CP puisque la radiation d'excitation va polariser les molécules absorbant à cette fréquence afin de créer un moment dipolaire macro-moléculaire. Le détecteur, placé à côté de l'injecteur, enregistre la relaxation de ce moment dipolaire macro-moléculaire au cours du temps (FID). La transformation de Fourier de ce signal temporel permet d'obtenir les fréquences des transitions émises par le gaz excité par la radiation initiale. Ce spectromètre permet d'enregistrer de petites gammes spectrales de quelques MHz pas à pas. Le dispositif est maintenu sous vide grâce une pompe turbo-moléculaire permettant de travailler avec des pressions résiduelles d'environ 10^{-5} mbar.

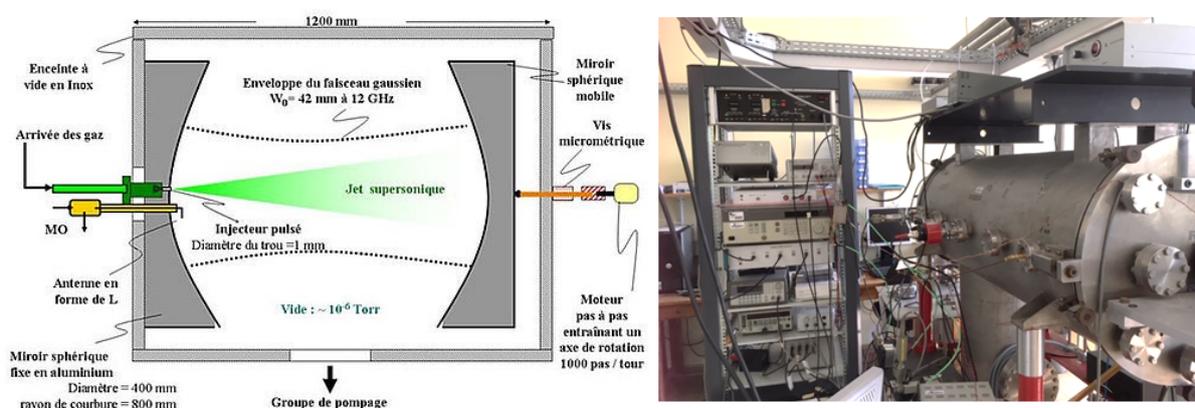


FIGURE 1.23 – Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du dispositif expérimental SIMO disponible au PhLAM à Lille. Le schéma a été réalisé par les membres du PhLAM.

Lorsque l'on enregistre un spectre avec le spectromètre SIMO, on observe un dédoublement des transitions rotationnelles qui correspond à un décalage en fréquence par effet Doppler dû à la configuration co-axiale du jet moléculaire et de la radiation dans la cavité [Grabow et al., 1996]. Ce dédoublement Doppler est visible sur la figure 1.24 (tracé en vert). La fréquence centrale des transitions s'obtient en moyennant les fréquences des deux composantes du doublet (tracé en bleu). Ce dispositif expérimental a été utilisé pour l'étude de l'ortho-dicyanobenzène, aussi appelé 1,2-DCB, et du meta-dicyanobenzène, aussi appelé 1,3-DCB (voir la partie IV et le chapitre 4 à la page 133).

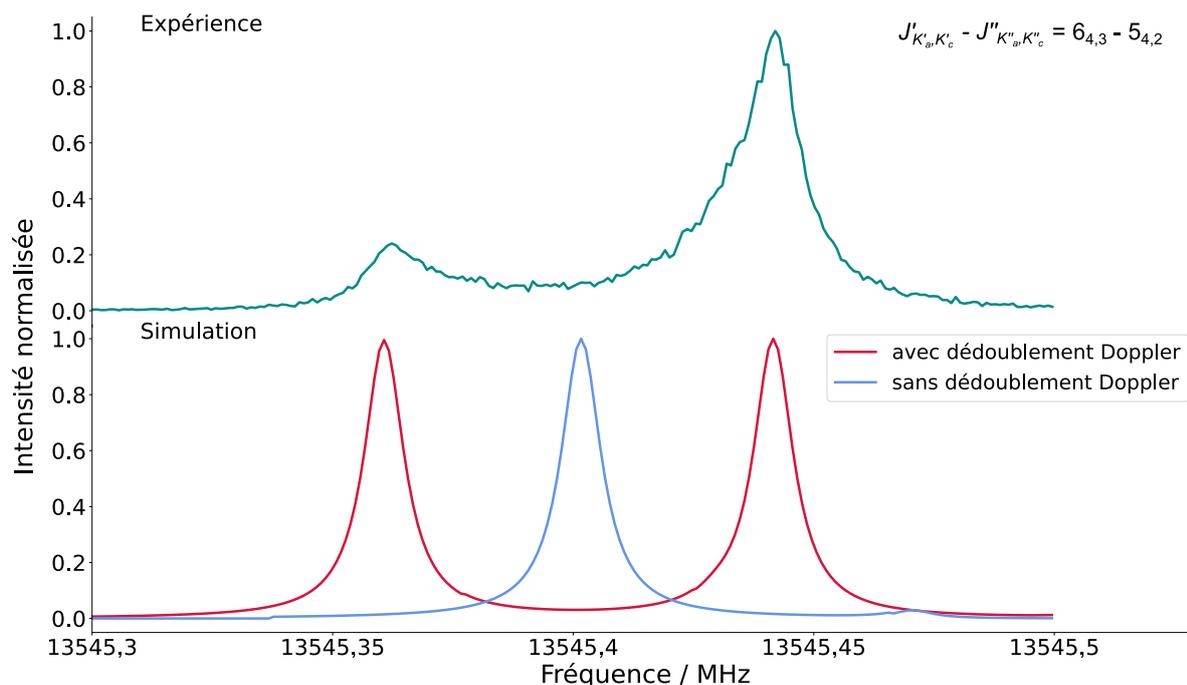


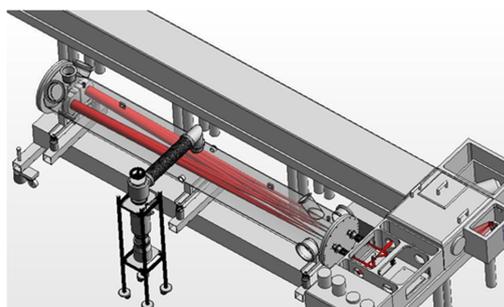
FIGURE 1.24 – *En haut* : Exemple d’une mesure expérimentale d’une transition de rotation pure provenant du 1,2-DCB enregistrée avec le spectromètre SIMO et comparée avec une transition simulée avec (en rouge) et sans (en bleu) dédoublement Doppler. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel PGOPHER.

1.3.2 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL

Le spectromètre disponible sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL couvre la gamme spectrale allant de l’infrarouge lointain à l’infrarouge proche et permet d’accéder aux structures ro-vibrationnelles des molécules étudiées. Traditionnellement, la ligne AILES extrait et exploite le continuum d’émission synchrotron pour effectuer des travaux de spectroscopie moléculaire. Pour cela, la ligne est équipée d’un interféromètre de Michelson commercial (Brucker IFS125 HR) dont la résolution ultime est égale à $0,00102 \text{ cm}^{-1}$ permettant de résoudre la structure rotationnelle des bandes vibrationnelles de nombreuses molécules. En complément de la source de rayonnement synchrotron, le spectromètre est notamment équipé d’une source global (barreau de carbure de silicium chauffé à 900 K) dont la brillance est suffisante pour l’acquisition de spectres à moyenne résolution (environ $0,5 \text{ cm}^{-1}$) dans l’infrarouge lointain et moyen. Les échantillons sont injectés en phase gazeuse dans une cellule d’absorption multi-passages de type White (présentée sur la figure 1.25(b), [Pirali et al., 2013]) permettant d’atteindre une longueur totale d’absorption de 150 m. Une telle cellule permet d’enregistrer des spectres d’absorption d’échantillons à faible pression de vapeur saturante (de l’ordre du μbar à température ambiante).



(a)



(b)

FIGURE 1.25 – Photographie (a) et représentation schématique (b) du dispositif expérimental présent sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Le schéma et la photographie proviennent de la thèse de Marie-Aline Martin [Martin, 2012].

Dans le cadre de ce travail, nos spectres ont été enregistrés avec une résolution spectrale de $0,5\text{ cm}^{-1}$ et nous avons utilisé la source globar. Nous avons observé les contours rotationnels des bandes vibrationnelles du cyanoadamantane (AdaCN) et de l'isocyanoadamantane (AdaNC, voir la partie IV et le chapitre 3 à la page 119). La figure 1.26 correspond au spectre de vibration de l'AdaCN dans la gamme de l'infrarouge moyen (entre 680 et 3200 cm^{-1}).

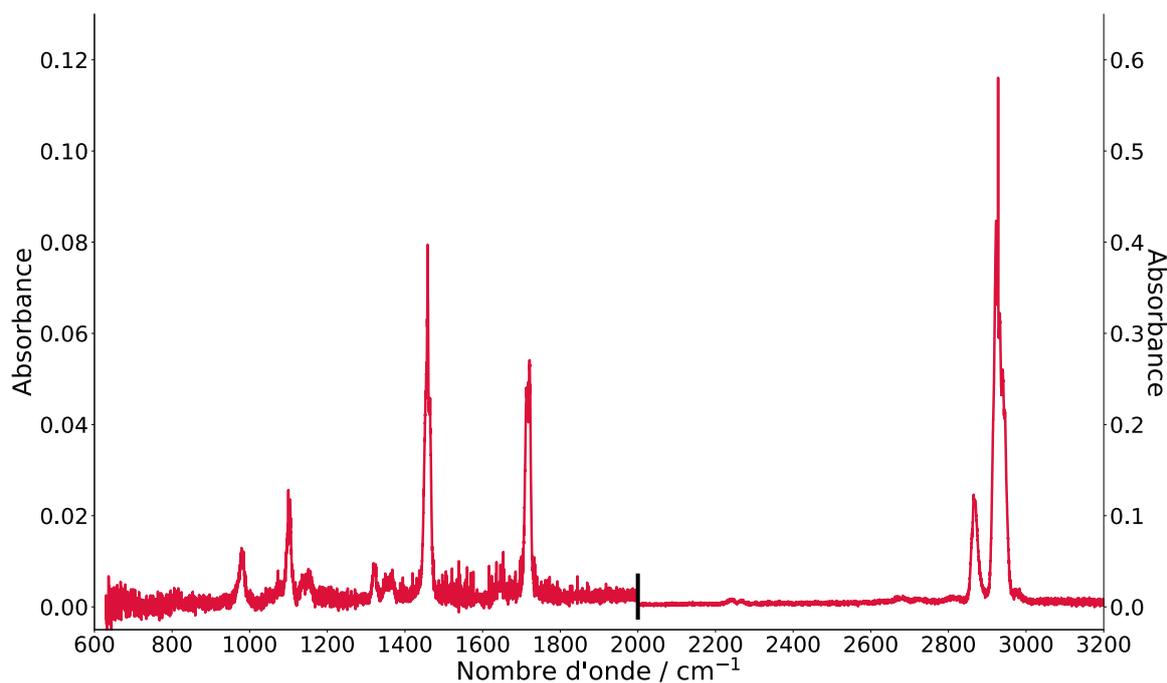


FIGURE 1.26 – Spectre vibrationnel expérimental de l'AdaCN présenté en absorbance et enregistré entre 600 et 3200 cm^{-1} sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Deux échelles d'intensité ont été utilisées pour représenter les gammes $600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ et $2000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Le changement d'échelle est indiqué par le trait vertical noir.

Chapitre 2

Outils et méthodes d'analyse spectrale

Pour analyser les spectres enregistrés avec les dispositifs expérimentaux présentés précédemment, plusieurs outils sont utilisés. Les méthodologies employées pour l'analyse d'un spectre de rotation pure d'une espèce stable, pour l'étude de la spectroscopie d'une espèce radicalaire et pour la caractérisation de la composition moléculaire de mélanges formés par décharge sont présentées dans la suite du chapitre et font appel aux mêmes outils que nous commencerons par présenter.

2.1 Outils d'analyse

2.1.1 Calculs de chimie quantique

L'analyse de nos spectres expérimentaux est largement facilitée par l'utilisation de calculs de chimie quantique qui permettent d'obtenir la géométrie d'équilibre des molécules d'intérêt. A partir de cette géométrie, le calcul détermine la projection du moment dipolaire sur les axes principaux d'inertie, les moments d'inertie (I_a, I_b et I_c en $\text{amu} \cdot \text{Å}^2$) et les constantes rotationnelles (A, B et C en MHz). Une fois que la géométrie d'équilibre de l'espèce a été calculée, on calcule l'énergie des états vibrationnels dans l'approximation harmonique. On obtient alors, entre autres, des valeurs calculées des constantes rotationnelles et des constantes de distorsion centrifuge. Pour effectuer tous ces calculs, nous avons utilisé le programme Gaussian dans ces versions 9 et 16 [Frisch et al., 2009, 2016]. Pour l'étude des adamantanes (AdaCN et AdaNC) ou des dicyanobenzènes (1,2-DCB et 1,3-DCB), la méthode MP2 [Møller and Plesset, 1934] associée à la base cc-pVTZ [Dunning, 1989] a été utilisée. Dernièrement, Lee and McCarthy [2020] ont montré que la fonctionnelle $\omega\text{B97X-D}$ [Chai and Head-Gordon, 2008] associée à la base cc-pVTZ [Dunning, 1989] était extrêmement performante pour optimiser la géométrie et estimer des constantes rotationnelles précises de larges molécules carbonées pour un faible coût en temps. Nous avons donc utilisé cette méthode/ base pour effectuer des calculs rapidement sur de potentiels candidats d'espèces non identifiées dans les mélanges produits par les différents dispositifs expérimentaux.

2.1.2 Programmes pour l'analyse des structures rotationnelles

Pour analyser les spectres de rotation pure, nous utilisons plusieurs programmes développés par différents groupes et mis à disposition de la communauté de spectroscopie moléculaire. Ces programmes permettent d'ajuster les constantes rotationnelles d'un Hamiltonien adapté à la molécule étudiée de manière à reproduire le jeu de données expérimentales mais également à simuler un spectre théorique à partir des constantes rotationnelles définies.

Logiciel PGOPHER

Le logiciel PGOPHER [Western, 2017] permet de simuler le spectre en renseignant les paramètres spectroscopiques (moment dipolaire, constantes rotationnelles, symétrie, température, etc...). Il est également possible de comparer le spectre simulé avec un spectre expérimental et d'effectuer des attributions du spectre expérimental en ajustant les différents paramètres moléculaires de manière à reproduire le spectre expérimental. Dans cette thèse, le logiciel a été utilisé comme outil de simulation de spectres (voir l'annexe A.1).

Programme d'ajustement des constantes spectroscopiques et de prédiction de niveaux d'énergie : SPFIT/ SPCAT

Les programmes SPFIT et SPCAT [Pickett, 1991] sont les outils que j'ai majoritairement utilisé pour ajuster les jeux de constantes rotationnelles et pour calculer les niveaux d'énergie de rotation des différentes molécules étudiées. L'utilisation de ces programmes est présentée en annexe A.2.

Programme Loomis-Wood for Windows

Le logiciel *Loomis Wood for Windows* (LWW) [Lodyga et al., 2007] est un logiciel d'attribution des spectres de ro-vibration et de rotation pure pour des toupies symétriques ou asymétriques. Il possède une interface graphique permettant de visualiser les fréquences calculées des transitions moléculaires en appliquant des règles de sélection adaptées à chaque problématique. LWW utilise également la liste des pics expérimentaux (position en fréquence des centres des raies et intensité relative) afin de générer des graphiques présentant des séries de transitions et facilitant les analyses spectrales. Ce programme est particulièrement utile pour les spectres denses enregistrés sur de larges gammes spectrales (voir l'annexe A.3 pour plus de détails).

Programmes python pour l'attribution d'espèces dans un mélange

Lorsque le spectromètre CP est couplé aux méthodes de production d'espèces radicalaires (décharge RF, déshydrogénation et décharge électrique en jet supersonique), nous obtenons des spectres large bande où les transitions de toutes les espèces polaires et qui absorbent dans la gamme spectrale couverte sont visibles. Il est donc nécessaire de faire le tri entre toutes ces contributions pour savoir quelles espèces sont produites. Pour "retirer" (attribuer) les transitions de rotation pure provenant d'une espèce, que ce soit le précurseur ou une espèce produite en décharge, un programme python écrit par Marie-Aline Martin a été utilisé. Le principe est de comparer une liste de fréquences expérimentales avec une liste de fréquences connues appartenant à une molécule donnée. En comparant les

catalogues de fréquences, le programme attribue des transitions à des espèces connues. Il produit une variante du spectre expérimental sur lequel les intensités dans une fenêtre autour de ces contributions valent 0. Ainsi, le spectre de sortie est visuellement "simplifié" ce qui permet d'attribuer facilement de nouvelles espèces (voir annexe A.4).

Les bases de données telles que Splatalogue [NRAO, 2019] nous donnent accès à des catalogues contenant des listes des fréquences et des intensités calculées à température ambiante. Ces catalogues peuvent donc être utilisés lorsqu'un dispositif fonctionnant à température ambiante est employé. Dans le cadre de la caractérisation des produits synthétisés par une décharge électrique en jet supersonique, il est nécessaire de convertir ces catalogues à basse température. A partir de la population d'un état, il est possible de déterminer l'intensité d'une transition qui dépend de la température [Poynter and Pickett, 1985] et il est alors possible de calculer les intensités des transitions d'une espèce à une température T si l'on connaît les intensités de ces mêmes transitions à une température T_0 (ce qui est donné dans les bases de données) en utilisant l'équation suivante :

$$I(T) = I(T_0) \frac{Q(T_0) [e^{-\frac{E''}{kT}} - e^{-\frac{E'}{kT}}]}{Q(T) [e^{-\frac{E''}{kT_0}} - e^{-\frac{E'}{kT_0}}]} \quad (2.1)$$

Avec, $I(T)$ (et $I(T_0)$) l'intensité d'une transition rotationnelle à la température T (et T_0), $Q(T)$ (et $Q(T_0)$) la fonction de partition à la température T (et T_0), k la constante de Boltzmann et E' (et E'') l'énergie du niveau du haut (et du bas) impliqué dans la transition. L'équation 2.1 n'est valable que dans un cas d'équilibre thermodynamique. Bien que cette condition ne soit pas vérifiée pour notre expansion supersonique, nous pouvons faire l'approximation afin de l'utiliser. A partir de l'équation 2.1 et des données disponibles sur les sites de bases de données ($I(T_0)$, $Q(T)$, $Q(T_0)$, E'' et E'), j'ai écrit un programme python qui permet d'obtenir une liste de fréquences pour lesquelles les intensités associées ont été recalculées à la température voulue. Il est alors possible de simuler un spectre à différentes températures (voir annexe A.4).

2.2 Méthodologie pour l'analyse des spectres de rotation pure

2.2.1 Méthodologie pour les molécules stables

Après avoir enregistré les spectres de rotation pure de molécules stables, on utilise une procédure itérative qui nous permet d'attribuer aux transitions rotationnelles mesurées les nombres quantiques associés afin de déterminer un jeu de paramètres spectroscopiques qui va décrire la structure rotationnelle de la molécule. Cette procédure est illustrée par la figure 2.1 et se compose comme suit :

- Si les constantes rotationnelles ne sont pas connues dans la littérature, réalisation de calculs de chimie quantique pour optimiser la géométrie de la molécule afin d'estimer les constantes rotationnelles (A , B et C) et les constantes de distorsion centrifuge (DC) qui permettent de simuler un spectre rotationnel.
- Attributions de quelques transitions, avec le programme PGOPHER, afin d'obtenir un ajustement approximatif des constantes rotationnelles.

- Utilisation des programmes SPFIT et SPCAT afin de calculer de nouvelles valeurs de niveaux d'énergie.
- Attribution des séries à l'aide de diagrammes de Loomis-Wood et export de la liste de ces attributions (nombres quantiques attribués aux niveaux rotationnels impliqués dans la transition).
- Ajustement des paramètres spectroscopiques du modèle utilisé (en utilisant le programme SPFIT).
- Calcul des niveaux d'énergie en utilisant le programme SPCAT.
- Attribution de nouvelles séries (ou correction des attributions précédentes) grâce au programme LWW.
- Une fois qu'il n'y a pas d'attribution possible, obtention d'un jeu de paramètres spectroscopiques qui décrivent la structure rotationnelle de la molécule étudiée et une liste des attributions.

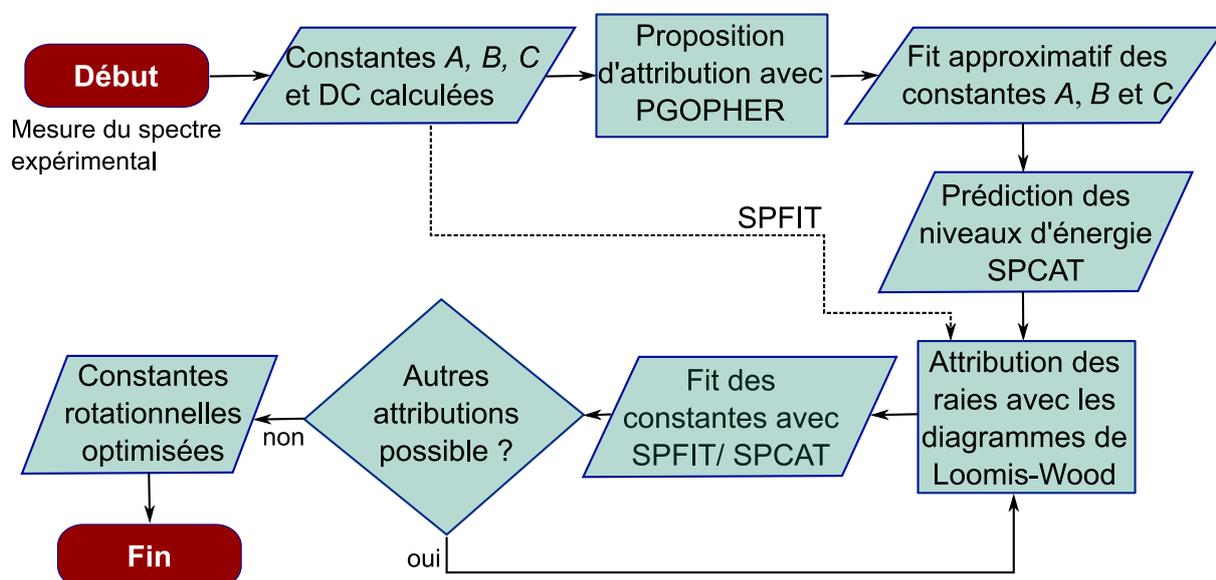


FIGURE 2.1 – Procédure itérative pour l'analyse des spectres expérimentaux de molécules stables.

2.2.2 Méthodologie pour les espèces radicalaires

Pour l'étude d'espèces radicalaires, la procédure est différente et est présentée sur la figure 2.2. Ces espèces sont difficiles à synthétiser en grande quantité. L'intensité des raies est bien plus faible que pour une molécule stable et l'acquisition du spectre requière un temps d'intégration beaucoup plus long que ces dernières. Pour l'étude des radicaux avec le spectromètre d'absorption, nous avons réalisé des mesures dites "raie par raie" dont la procédure est la suivante :

- En utilisant les données enregistrées à haute résolution et disponibles dans la littérature, création des fichiers nécessaires à l'utilisation du programme SPFIT/ SPCAT.
- Réajustement des données de la littérature afin d'obtenir une première prédiction du spectre.
- Dans la plupart des cas, remesure des raies de la littérature qui se trouvent dans la gamme spectrale couverte par le spectromètre d'absorption puis mesure de nouvelles raies.

- Comme les modèles ont tendance à rapidement diverger, ajout des nouvelles raies mesurées pour réajuster le fit et obtenir une nouvelle prédiction du spectre.
- Mesures de nouvelles raies et ajustement des paramètres rotationnels jusqu'à ce que le modèle reproduise toutes les raies expérimentales.

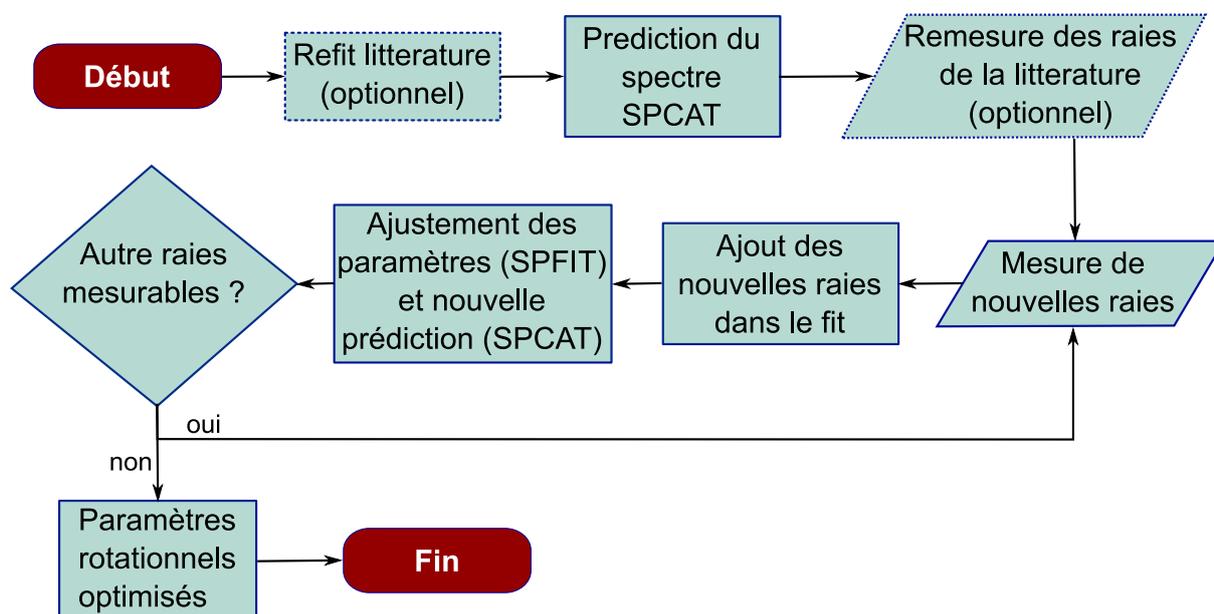


FIGURE 2.2 – Procédure itérative pour l'analyse des spectres expérimentaux d'espèces radicalaires.

2.2.3 Méthodologie de caractérisation de la composition moléculaire d'un mélange

Lorsque le spectromètre CP est couplé aux méthodes de production d'espèces moléculaires, nous avons accès à une vue d'ensemble (dans la gamme spectrale comprise entre 75 et 110 GHz) de toutes les espèces polaires, produites par la décharge, qui absorbent dans la gamme 75-110 GHz et dont les transitions sont plus intenses que le taux de bruit. Afin de déterminer les produits formés en décharge, la procédure suivante a été utilisée (voir la figure 2.3) :

- Mesure des spectres expérimentaux avec le spectromètre CP :
 - Enregistrement du spectre large bande sans décharge. Ce spectre permet de mesurer le spectre de rotation pure du précurseur (injecté seul) ainsi que toutes les transitions qui proviendraient d'espèces contaminantes.
 - Enregistrement du spectre large bande avec la décharge allumée. Les transitions provenant du précurseur voient leurs intensités diminuer (car le précurseur est consommé) et des transitions provenant d'espèces produites en décharge apparaissent.
 - Lorsque le dispositif de déshydrogénation est employée, enregistrement d'un spectre large bande avec la décharge allumée et en présence d'un champ magnétique (aimant permanent). Toutes les transitions provenant d'espèces à couche ouverte sont affectées et seules les transitions provenant d'espèces à couche fermée restent visibles.
- Analyse du spectre :

- En comparant les spectres enregistrés avec et sans décharge, identification des transitions qui proviennent du précurseur et de possibles contaminants. Ces contributions sont "retirées" en utilisant le programme python décrit précédemment.
- Identification de la transition la plus intense en utilisant les bases de données spectroscopiques comme CDMS (Cologne Database for Molecular Spectroscopy [Endres et al., 2016]) ou JPL (Jet Propulsory Laboratory [Pickett et al., 1998]), des bases de données qui sont regroupées sur le site de Splatalogue [NRAO, 2019]. Le spectre du potentiel candidat est alors récupéré.
- Si les correspondances entre le spectre expérimental et le spectre d'un candidat sont cohérentes (les transitions les plus intenses au moins sont présentes sur le spectre expérimental), attribution de ce candidat (retrait des contributions à l'aide du programme python). Sinon, aucune contribution n'est retiré et la molécule candidate n'est pas attribuée.
- Attribution de toutes les transitions provenant d'espèces référencées dans les bases de données. On sait alors quelles sont les espèces, déjà connues par la communauté, qui sont synthétisées en décharge et quelles sont les transitions qui restent non attribuées et qui proviennent potentiellement de nouvelles espèces.

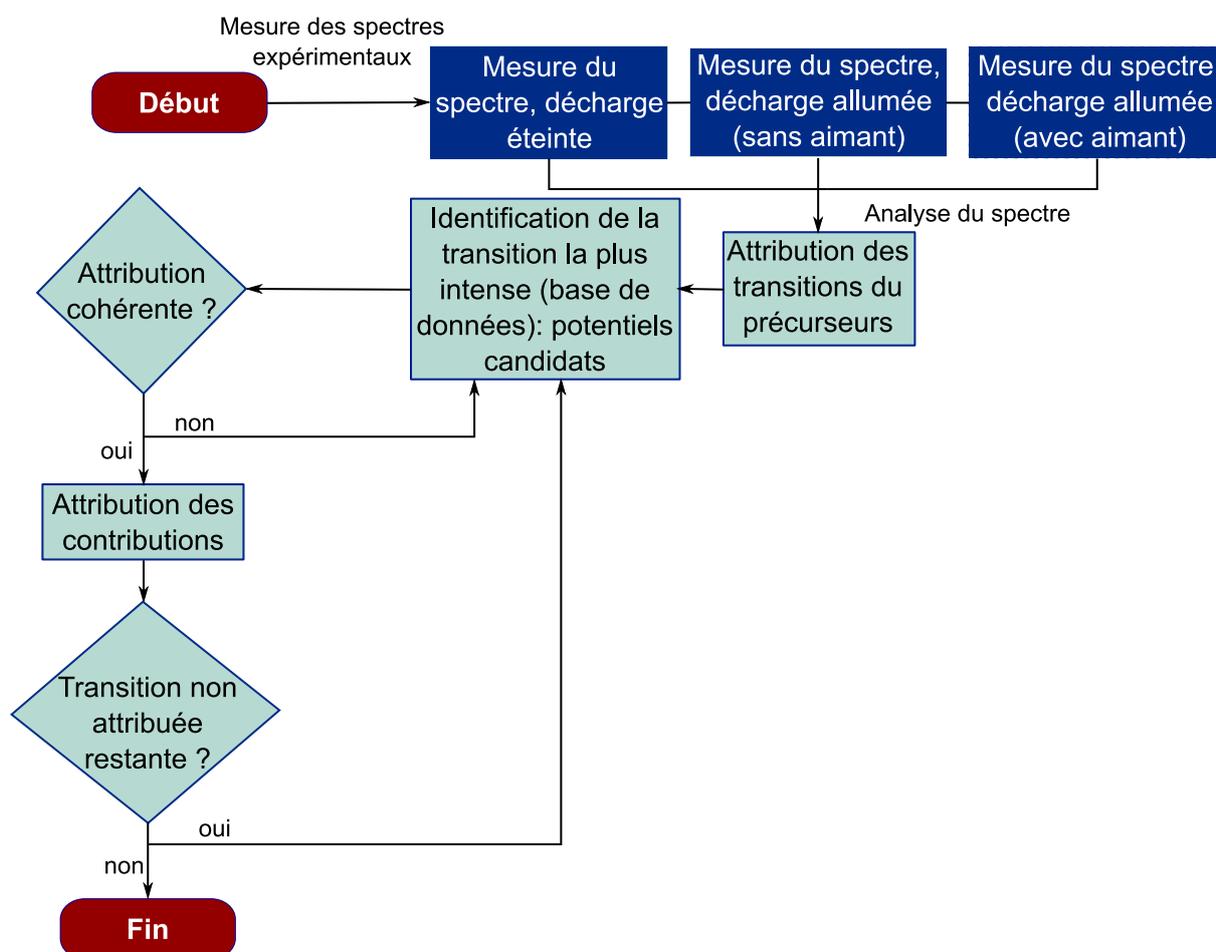
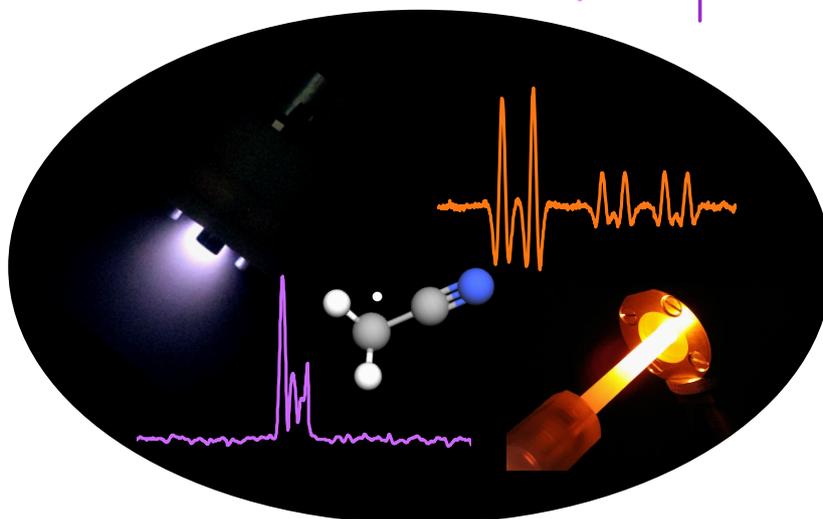
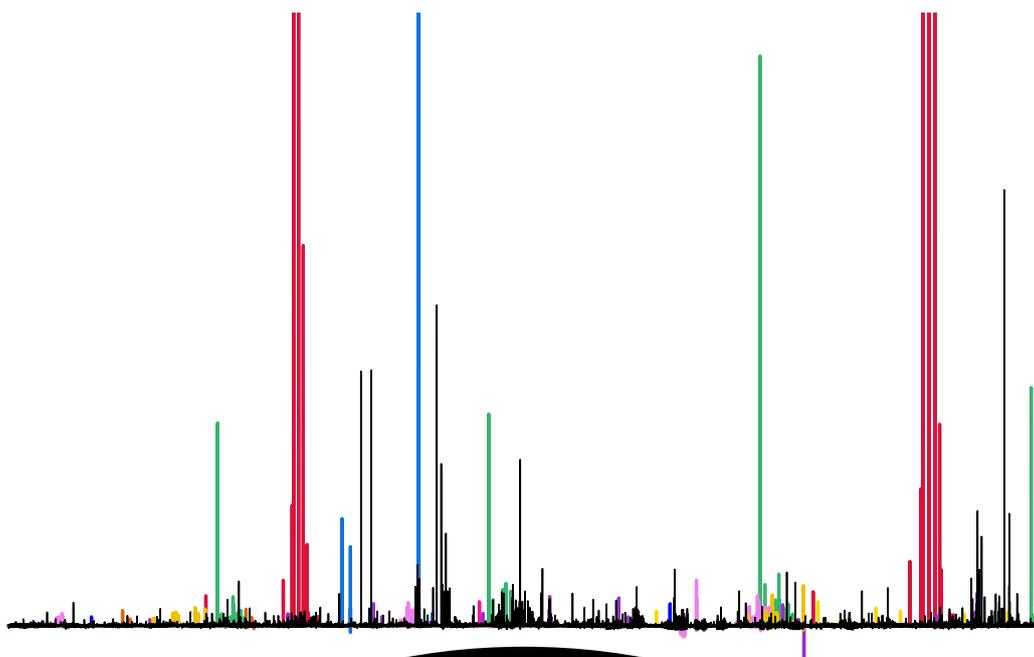


FIGURE 2.3 – Procédure itérative pour l'analyse de la composition moléculaire des mélanges synthétisés par les dispositifs expérimentaux de décharge permettant de produire des espèces réactives.

Troisième partie

Comparaison et caractérisation des dispositifs expérimentaux

Dans cette partie, les possibilités offertes par les deux spectromètres, disponibles à l'ISMO et présentés dans la partie précédente, pour l'enregistrement des spectres de rotation pure de molécules stables vont être comparées. Je présenterai ensuite une comparaison de l'efficacité de production d'espèces radicalaires par deux méthodes de production à température ambiante présentées précédemment. Enfin, en exploitant la capacité du spectromètre chirped-pulse à enregistrer des spectres large bande, je caractériserai les mélanges produits par les deux méthodes de production à température ambiante et par la décharge électrique en jet supersonique.



Chapitre 1

Comparaison des dispositifs expérimentaux

1.1 Comparaison des spectromètres

Dans cette partie, je propose une comparaison des spectres enregistrés avec les deux spectromètres dans leur gamme spectrale commune comprise entre 75 et 110 GHz.

1.1.1 Sensibilité

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'enregistrement du spectre de rotation pure de la molécule d'AdaCN (ayant un moment dipolaire de 4,9 Debye) dans la gamme 75–110 GHz. La figure 1.1 correspond à une portion (91500–101300 GHz) du spectre de rotation pure de la molécule d'AdaCN enregistré avec le spectromètre d'absorption (en rouge) et avec le spectromètre chirped-pulse (en vert). Les conditions expérimentales pour réaliser les mesures sont données dans le tableau 1.1.

Spectromètre d'absorption		Spectromètre CP	
Pas en fréquence (kHz)	30	Durée du pulse d'excitation (μ s)	0,1
Profondeur de modulation (kHz)	130	Durée du FID traité (μ s)	4
Temps (MHz/min)	0,3	Nombre de pulse	2 500 000
Pression (μ bar)	1,5	Pression (μ bar)	1,8
Temps d'acquisition (jours)	6,8	Temps d'acquisition (h)	4,5

TABLE 1.1 – Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement du spectre de rotation pure de l'AdaCN avec le spectromètre d'absorption et le spectromètre CP.

On remarque que l'on distingue sur les deux spectres des groupements de raies (cluster) régulièrement espacés typiques de l'AdaCN (l'analyse complète de ce spectre a été publié dans l'article [Chitarra et al., 2021], voir la partie IV, le chapitre 3 à la page 119). Avec le spectromètre d'absorption, l'enregistrement est lancé en une seule acquisition et celle-ci est relativement longue pour avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant (38 pour la raie la plus intense à 100551 MHz). La mesure de la gamme spectrale comprise entre 75 et 110 GHz a nécessité presque 7 jours. Le spectre enregistré avec le spectromètre chirped-pulse a un rapport signal sur bruit bien plus grand que celui enregistré

avec le spectromètre d'absorption (255 pour la raie la plus intense à 100551 MHz). La mesure de ce spectre (qui correspond à un moyennage de 2,5 millions de FIDs) a nécessité 4h30 (pour la gamme 75–110 GHz). Il y a donc un gain de temps considérable en utilisant le spectromètre chirped-pulse pour obtenir un rapport signal sur bruit équivalent au spectromètre d'absorption.

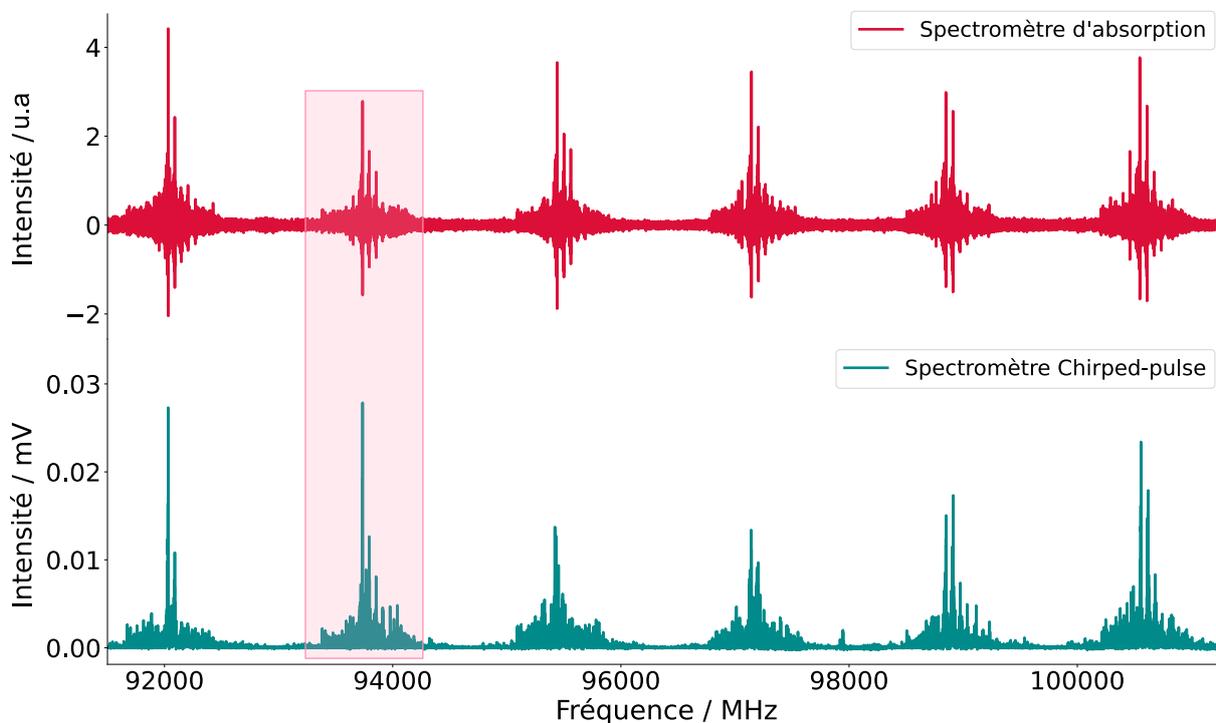


FIGURE 1.1 – Portion du spectre de rotation pure de la molécule de cyanoadamantane enregistré dans la gamme spectrale couvrant la gamme 91500–101300 GHz avec le spectromètre d'absorption (en rouge) et le spectromètre chirped-pulse (en vert). L'encadré rose correspond à la portion de spectre affichée sur la figure 1.2.

La figure 1.2 correspond à une portion du spectre de rotation pure de l'AdaCN entre 93680 et 94100 MHz (encadré en rose sur la figure 1.1) correspondant à un zoom sur l'un des groupements de raies. On remarque qu'un cluster de raies est composé de plusieurs clusters successifs qui correspondent à des transitions de rotation pure dans différents états vibrationnels excités peuplés à température ambiante (voir l'étude complète dans l'article [Chitarra et al., 2021]). La figure 1.2 montre les transitions de rotation pure dans les différents états vibrationnels qu'il est possible d'observer avec les deux spectromètres. Le rapport signal sur bruit limité du spectre enregistré avec le spectromètre d'absorption nous permet d'observer uniquement des transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental et deux états vibrationnels excités, que nous pouvons attribuer à $\nu_{50} = 1$ (134 cm^{-1}) et $\nu_{50} = 2$ (268 cm^{-1}) de façon certaine. Il est important de noter que l'état $\nu_{49} = 1$ (307 cm^{-1}) est proche de l'état $\nu_{50} = 2$ et qu'il est possible de mesurer des transitions de rotation pure dans cet état également. Cependant, nous ne pouvons pas proposer d'attribution certaine. Avec le spectromètre chirped-pulse, il est possible d'observer des transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental ainsi que dans au moins cinq états vibrationnels excités. Pour un temps d'acquisition limité, le spectromètre CP offre une plus grande sensibilité que le spectromètre d'absorption ce qui est un avantage pour l'étude des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités,

pour l'étude d'isotopologues (présents avec une abondance bien plus faible que l'isotope principal) ou encore pour la recherche et l'étude de molécules réactives, synthétisées en faible quantité.

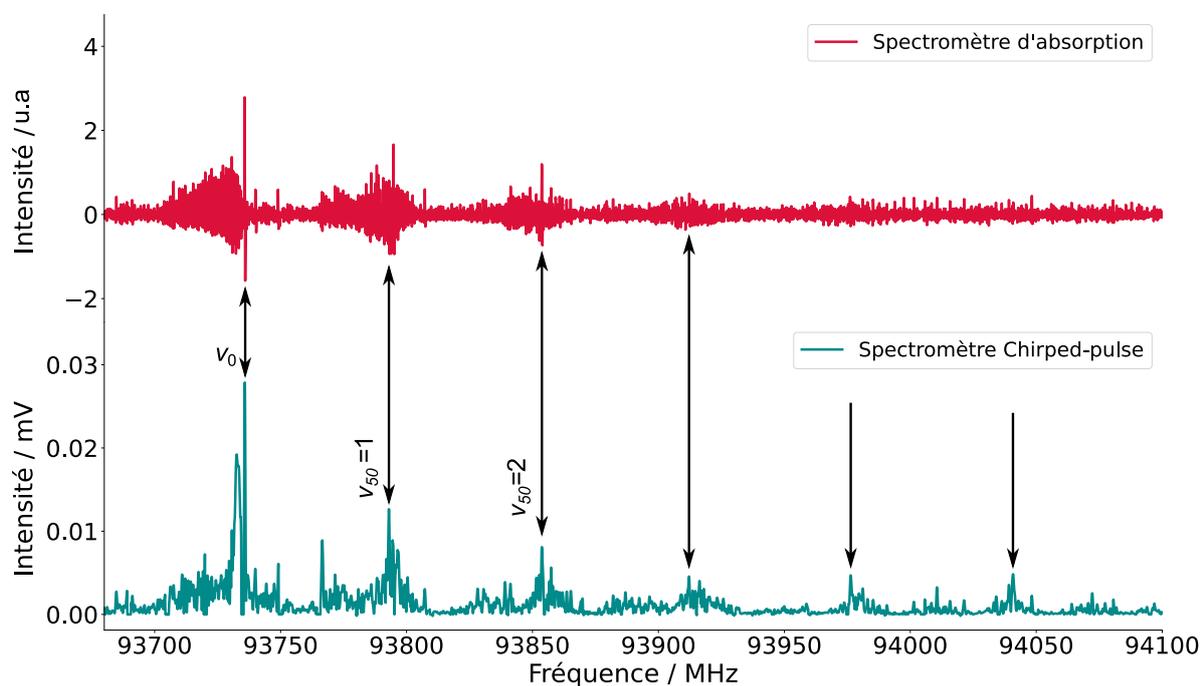


FIGURE 1.2 – Portion du spectre de rotation pure de la molécule de cyanoadamantane couvrant la gamme spectrale 93680–94100 MHz enregistré avec le spectromètre d'absorption (en rouge) et le spectromètre chirped-pulse (en vert). Les transitions de rotation pure dans différents états vibrationnels (le fondamental et des états vibrationnels excités) sont mises en évidence par les flèches noires. Les attributions sont indiquées lorsqu'elles sont connues.

1.1.2 Résolution

La résolution est un paramètre important notamment pour l'étude d'espèces assez lourdes (composées d'une dizaine d'atomes voire plus, ici l'AdaCN a pour formule brute $C_{10}H_{15}CN$) qui possèdent des spectres de rotation pure très denses. La figure 1.3 correspond à une portion du spectre de rotation pure de l'AdaCN entre 92000 et 92040 MHz correspondant à un zoom sur un cluster composé des transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental (le cluster le plus intense). On remarque que le spectre est très dense et qu'il n'est pas, ou peu, résolu lorsqu'il est mesuré avec le spectromètre chirped-pulse. En effet, sur ce spectre on observe une transition intense précédée d'une très large contribution dans laquelle il est compliqué de résoudre les différentes transitions. En dehors de la raie intense, il est très difficile d'attribuer des transitions individuelles. A l'inverse, lorsque cette portion de spectre est mesurée avec le spectromètre d'absorption, on observe également une raie très intense mais elle est cette fois-ci précédée de nombreuses raies résolues. Le spectromètre CP limite le nombre de points qui compose le spectre dans le domaine temporel et donc le nombre de points qui compose une raie dans le domaine fréquentiel. La largeur à mi-hauteur typique d'une transition isolée mesurée avec le spectromètre CP lorsque l'on transforme 4 μ s de signal temporel est d'environ 600 kHz environ. A température ambiante, la largeur Doppler d'une transition d'AdaCN à 100500 MHz

est d'environ 90 kHz. Les raies sont donc élargies. Le spectromètre d'absorption nous donne accès à des mesures dont la résolution n'est limitée que par la largeur naturelle des raies et la profondeur de modulation utilisée. Pour cette mesure, nous avons utilisé une profondeur de modulation de 130 kHz, supérieure à la largeur Doppler d'une raie. Les transitions mesurées seront donc légèrement élargies. Une raie isolée visible sur la figure 1.3 possède une largeur à mi-hauteur d'environ 200 kHz. La plus haute résolution du spectromètre d'absorption comparée au spectromètre CP est donc un avantage considérable pour l'étude de spectres très denses comme celui de grandes molécules ou l'étude de molécules possédant des structures hyperfines (voir la partie V).

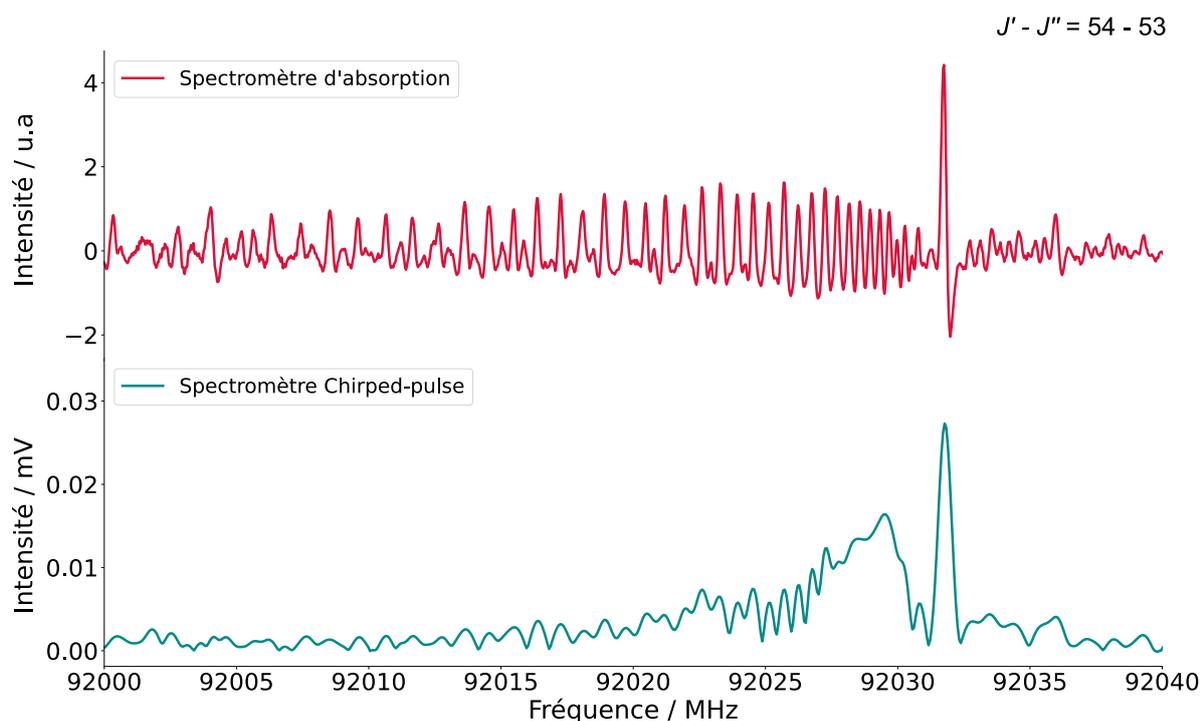


FIGURE 1.3 – Portion du spectre de rotation pure de la molécule de cyanoadamantane enregistré dans la gamme spectrale comprise entre 92000 et 92040 MHz avec le spectromètre d'absorption (en rouge) et le spectromètre chirped-pulse (en vert). On remarque qu'au sein d'un cluster de raies, le spectre est très congestionné (un grand nombre de raies sont proches les unes des autres) sur la mesure avec le spectromètre CP mais il est très résolu lorsqu'il est mesuré avec le spectromètre d'absorption.

1.1.3 Complémentarité

Les deux spectromètres sont très complémentaires et leur utilisation combinée permet d'avoir des mesures complètes et adaptées à l'espèce d'intérêt. Pour l'étude de molécules stables, le gain de temps qu'offre le spectromètre CP est très important lorsque l'on possède une très faible quantité d'échantillon (car très cher ou synthétisé par des collaborateurs chimistes et dont la synthèse peut être compliquée). De plus, la capacité large bande du spectromètre CP est un avantage certain dans l'étude d'espèces nouvelles produites *in situ*. Par ailleurs, le spectromètre CP offre une grande sensibilité permettant l'étude des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités ou encore provenant de formes isotopiques. Cependant, la résolution limitée du spectromètre CP

ne permet pas d'étudier le spectre de rotation pure d'espèces possédant un spectre trop dense. Enfin, le spectromètre CP ne couvre qu'une gamme spectrale limitée (75–110 GHz). A l'inverse, le spectromètre d'absorption, bien qu'il ne permette qu'une mesure lente, offre une couverture spectrale bien plus grande (75–900 GHz). De plus, le spectromètre d'absorption permet de faire des études à très haute résolution permettant d'étudier à la fois les spectres de rotation très denses d'espèces de grandes tailles mais également la structure hyperfine d'espèces radicalaires.

1.2 Comparaison des méthodes de production d'espèces radicalaires à température ambiante

Plusieurs techniques sont disponibles pour synthétiser des radicaux et nous avons testé deux approches : l'une exploitant une décharge RF et la seconde basée sur une réaction de déshydrogénation d'un précurseur par des atomes de fluor. Dans cette partie, nous prendrons le cas des radicaux CH_3O et CH_2OH produits à partir du méthanol pour comparer ces méthodes. Ces deux dispositifs sont exploités dans des cellules en flux et fonctionnent à température ambiante. La figure 1.4 correspond à deux portions de spectres sur lesquelles des transitions provenant des radicaux sont observées. Ces portions de spectre ont été enregistrées avec le spectromètre d'absorption dans des conditions expérimentales proches (voir le tableau 1.2). Les tracés verts correspondent à la décharge RF tandis que les tracés rouges correspondent à la technique de déshydrogénation. Les spectres sont normalisés à la transition la plus intense de chaque gamme.

	CH_3O		CH_2OH	
	Décharge RF	Déshydrogénation	Décharge RF	Déshydrogénation
Pas en fréquence (kHz)	50	50	50	50
Profondeur de modulation (kHz)	360	400	420	400
Temps (MHz/min)	0,5	0,3	0,5	0,5
Pression méthanol (μbar)	27	22	27	22
Pression F_2/He (μbar)		30		30
Puissance décharge (W)	5	100	5	100

TABLE 1.2 – Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement des quatre spectres présentés sur la figure 1.4.

On remarque que pour les deux méthodes employées, le précurseur n'est jamais complètement consommé puisque des raies provenant du méthanol (CH_3OH) sont toujours détectées. Nous pouvons également remarquer que les deux dispositifs expérimentaux permettent de produire les radicaux qui nous intéressent (CH_3O et CH_2OH). Les deux techniques permettent également de produire, via des réactions secondaires, des espèces stables telles que le diméthyléther (CH_3OCH_3) dont les transitions sont observées avec les deux techniques. Il n'est cependant pas possible de comparer les rapports signaux sur bruit puisque tous ces spectres n'ont pas été enregistrés dans des conditions identiques. Cela est visible, par exemple, pour la transition provenant du méthanol à 191980 MHz qui est plus large sur le spectre enregistré avec la technique de déshydrogénation. Cet élargissement

s'explique probablement par les différences dans les conditions expérimentales et notamment par les pressions différentes utilisées et par l'utilisation d'une profondeur de modulation plus grande lors de la mesure avec la technique de déshydrogénation (400 kHz au lieu de 360 kHz). Par rapport aux transitions des espèces stables (CH_3OH et CH_3OCH_3), les signaux d'absorption enregistrés pour les radicaux (CH_3O et CH_2OH) sont plus intenses lorsque la technique de déshydrogénation est employée qu'avec la technique de décharge RF. Comme cela a été mentionné précédemment, la décharge RF est composée d'une bobine qui crée un champ magnétique auquel les radicaux sont sensibles. Il est donc possible que le champ magnétique créé par la décharge RF élargisse les raies radicalaires et abaisse l'amplitude maximale d'absorption. Au vu de ces résultats, nous avons décidé d'utiliser la technique de déshydrogénation pour synthétiser les radicaux que nous voulions étudier. Cette technique semble plus efficace pour produire les radicaux.

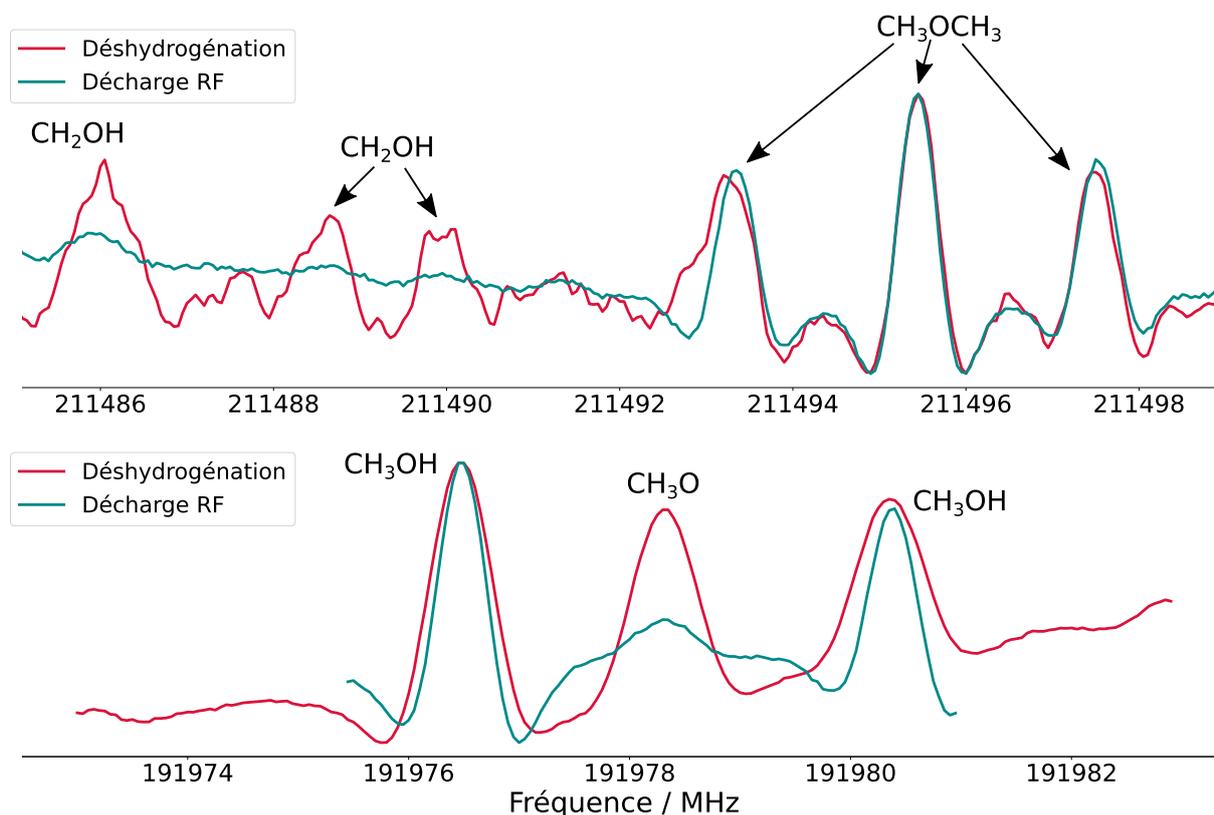


FIGURE 1.4 – Portion de spectres contenant des transitions provenant de radicaux (CH_2OH et CH_3O) et d'espèces stables (CH_3OCH_3 et CH_3OH) enregistrés avec le spectromètre d'absorption (en simple passage et sans modulation du champ magnétique) et les deux méthodes de production : la décharge RF (spectres en vert) et la méthode de déshydrogénation (spectres en rouge). Dans les deux cas, le précurseur utilisé est le méthanol. Les spectres ont été normalisés sur la transition la plus intense de la gamme (de CH_3OCH_3 à 211495,4 MHz pour les spectres du haut et de CH_3OH à 191976,5 MHz pour les spectres du bas). On peut noter que les deux transitions attribuées au méthanol ne sont pas répertoriées dans les bases de données.

Chapitre 2

Comparaison des produits formés par différentes techniques de synthèse en phase gazeuse à température ambiante par spectroscopie CP

Nous avons utilisé le spectromètre CP pour comparer deux techniques de synthèse de produits (décharge RF et abstraction d'hydrogène par réaction avec des atomes de fluor) avec différents précurseurs afin d'étudier les produits formés. Nous avons ainsi pu comparer les mélanges obtenus à partir d'acétonitrile et de quatre alcools différents (méthanol, éthanol, propan-1-ol et propan-2-ol). Ces spectres ont été enregistrés à température ambiante.

2.1 Produits synthétisés à partir de l'acétonitrile

La figure 2.1 montre les spectres obtenus par les techniques d'abstraction d'hydrogène (en haut, en rouge) et de décharge RF (en bas, en vert) avec de l'acétonitrile comme précurseur. Les conditions expérimentales dans lesquelles les deux spectres ont été enregistrés sont données dans le tableau 2.1. Le cadre en rose correspond aux transitions les plus intenses provenant du précurseur. La transition la plus intense à 88631 MHz, observée sur les deux spectres, provient du cyanure d'hydrogène, HCN. Sur le spectre enregistré avec la technique de déshydrogénation (en rouge), deux autres transitions sont également très intenses, à 84432 et 105539 MHz. Il s'agit de l'équivalent fluoré du cyanure d'hydrogène, FCN. En dehors de ces deux espèces dont les transitions sont très intenses, il est difficile de distinguer d'autres transitions à l'échelle de la figure.

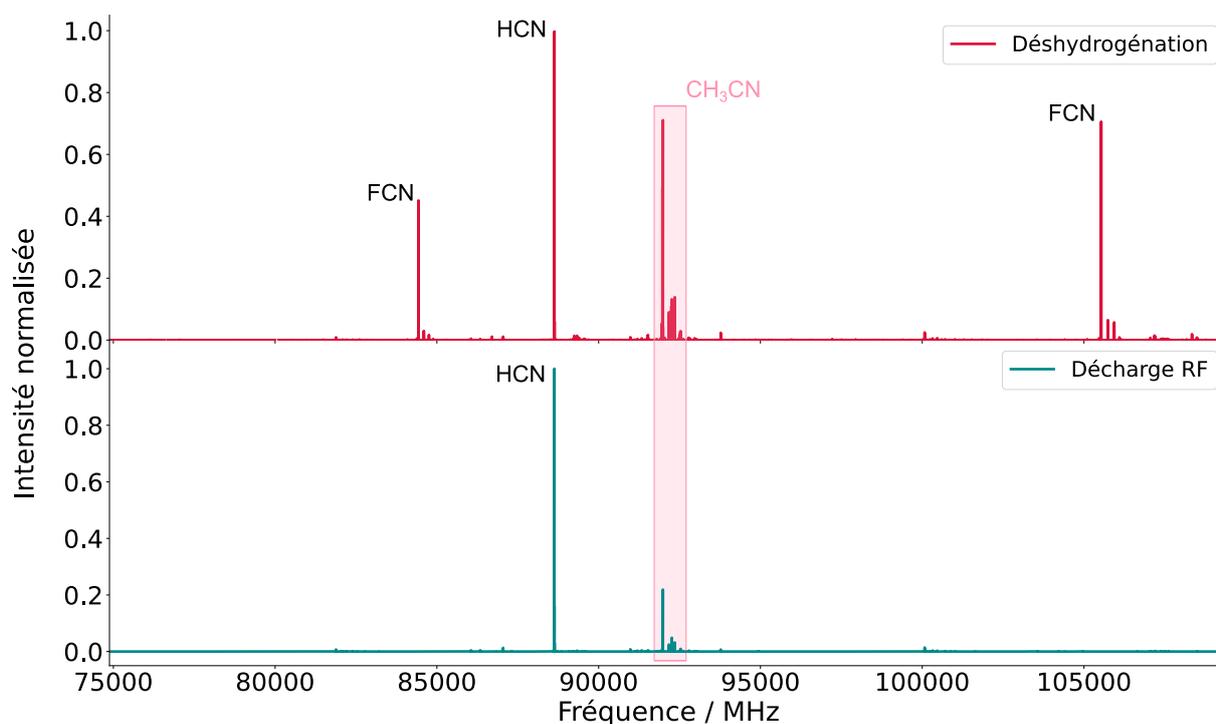


FIGURE 2.1 – Spectres expérimentaux des produits formés à partir de l’acétonitrile enregistrés avec le spectromètre CP à température ambiante. Le tracé du haut (en rouge) correspond au spectre enregistré avec le dispositif de déshydrogénation par des atomes de fluor et le tracé du bas (en vert) correspond au spectre enregistré en décharge RF. Les transitions les plus intenses provenant du précurseur (CH_3CN) ont été encadrées par un rectangle rose.

	Décharge RF	Déshydrogénation
Moyenne	2,5 millions	2 millions
Durée du pulse d’excitation	0,5 μs	0,5 μs
Délai	0,1 μs	0,1 μs
Durée du FID traité	4 μs	4 μs
Fonction d’apodisation	Kaiser Bessel	Kaiser Bessel
Pression CH_3CN	7 μbar	7 μbar
Pression F_2/He		35 μbar
Puissance de la décharge	5 W	50 W

TABLE 2.1 – Conditions expérimentales utilisées pour l’enregistrement des deux spectres présentés sur la figure 2.1.

2.1.1 Méthode d’abstraction d’hydrogène

La figure 2.2 correspond à un zoom en intensité du spectre expérimental obtenu par la déshydrogénation du précurseur (CH_3CN) par des atomes de fluor. Parmi les espèces formées, nous avons identifié des transitions provenant du radical CH_2CN (qui apparaît en vert sur la figure 2.2). Aucune transition provenant des radicaux HCCN ou C_2N , produits à partir d’une déshydrogénation multiple, n’a été détectée. Cela peut s’expliquer par le fait que les transitions attendues pour ces deux espèces dans la

gamme spectrale couverte par le spectromètre CP ne sont pas intenses. Il est également possible que ces espèces ne soient pas formées en abondance. Toutes les autres espèces observées sont des espèces stables et l'identification a été faite en utilisant les données des bases de données de CDMS [Endres et al., 2016] et JPL [Pickett et al., 1998] regroupées sur le site Splatalogue [NRAO, 2019]. Nous observons des transitions provenant de la molécule de CH₂FCN (en jaune sur la figure 2.2). Nous pouvons donc en conclure que la réaction d'un précurseur organique avec des atomes de fluor mène à de la substitution d'un H par un F. Enfin, nous observons plusieurs produits de réaction qui ne proviennent pas d'une réaction attendue et qui pourraient être le résultat de rupture de liaison du précurseur ou de fragments. On observe à la fois des espèces avec des squelettes carbonés plus courts que le précurseur (un C : HCN, FCN, HNC, HFCO et COF₂), de même taille (deux C : CH₂FCN, CH₂CN et FCCH) et plus longs (trois C : HC₃N et FC₃N). On peut également noter la présence de produits oxygénés (HFCO et COF₂) qui s'explique par une contamination probable de la cellule par l'air ou l'eau. Enfin, pour la molécule de HC₃N, nous observons des transitions provenant de l'état vibrationnel fondamental et de plusieurs états vibrationnels excités ($v_0, v_4 = 1, v_5 = 1, v_6 = 1, v_7 = 1, v_5 = 1 + v_7 = 3, v_6 = 1 + v_7 = 1$). Le tableau 2.2 récapitule toutes les espèces qui ont été identifiées. Dans le tableau, le nombre de transitions qui a été attribué à chacune de ces espèces est indiqué. Toutes les transitions qui restent non attribuées sont présentes sur le spectre enregistré en présence d'un aimant permanent. Elles ne sont donc pas sensibles à la présence d'un champ magnétique et ne proviennent pas d'espèces à couches ouvertes.

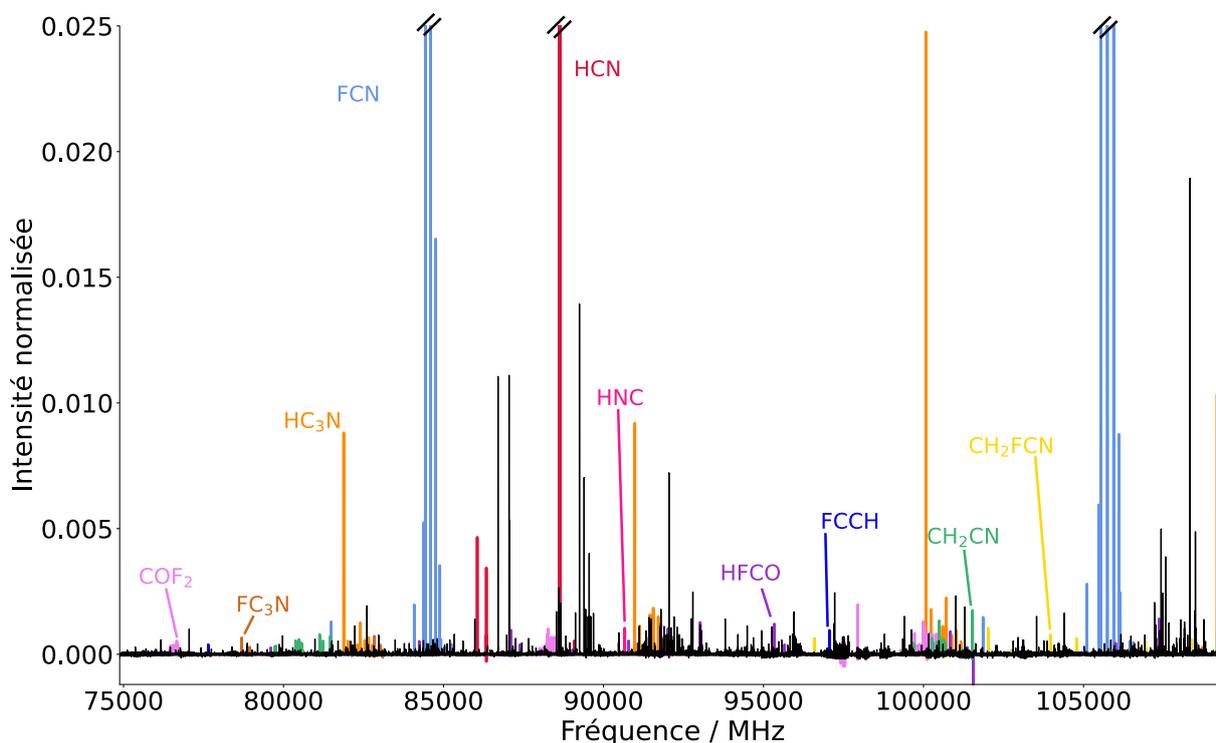


FIGURE 2.2 – Spectre expérimental enregistré avec le spectromètre CP (en noir) et le dispositif expérimental exploitant la réaction de déshydrogénation par du fluor atomique. Par souci de clarté, l'échelle en intensité a été tronquée et toutes les transitions provenant du précurseur ont été retirées. Toutes les transitions attribuées à des espèces produites en décharge sont tracées en couleur. Sur le tracé noir, toutes les transitions restantes proviennent d'espèces non identifiées.

TABLE 2.2 – Récapitulatif des attributions du spectre enregistré avec le spectromètre CP avec le dispositif de déshydrogénation et la décharge RF.

	Nombre de raies ^a		Ref. ^b
	Déshydrogénation	Décharge RF	
HCN ^{c,d}	11	22	[1]
HNC	1	1	[2]
FCN ^d	28		[3]
HC ₃ N ^{e,f}	70	84	[4]
CH ₂ CN	85		[5]
CH ₃ NC		5	[6]
CH ₂ CHCN		79	[7]
CH ₂ FCN	13		[8]
FC ₃ N ^g	5		[9]
FCCH	2		[10]
HFCO	35		[11]
F ₂ CO	116		[12]

(^a) Nombre de fréquences attribuées à une espèce synthétisée. Si aucune indication n'est présente, seules les transitions dans l'état vibrationnel fondamental ont été observées. Sinon, les transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités ou provenant d'isotopologues sont indiquées. (^b) Données de la littérature utilisées pour l'attribution (d'après le site Splatalogue [NRAO, 2019]) : [1] [DeLucia and Gordy, 1969; Zelinger et al., 2003; Fuchs et al., 2004]. [2] [Saykally et al., 1976]. [3] [Bogey et al., 1995; Tyler and Sheridan, 1963]. [4] [de Zafra, 1971; Mallinson and de Zafra, 1978; Creswell et al., 1977]. [5] [Saito and Yamamoto, 1997] et [Chitarra et al., 2022, in prep]. [6] [Bauer and Bogey, 1970]. [7] [Costain and Stoicheff, 1959]. [8] [Guarnieri and Tolkmitt, 1984]. [9] [Tanaka et al., 1988]. [10] dérivé du travail de [Tyler and Sheridan, 1963]. [11] [Jones and Typke, 1981]. [12] [Carpenter, 1974]. (^c) Déshydrogénation : $v_0, v_2 = 2$, H¹³CN v_0 , HC¹⁵N v_0 . (^d) Décharge RF : $v_0, v_1 = 1, v_2 = 1, v_2 = 2$, H¹³CN v_0 , HC¹⁵N v_0 . (^e) $v_0, v_1 = 1, v_2 = 1, 2, 3$, FC¹⁵N v_0 , F¹³CN v_0 . (^f) Déshydrogénation : $v_0, v_4 = 1, v_5 = 1, v_6 = 1, v_7 = 1, v_5 = 1 + v_7 = 3, v_6 = 1 + v_7 = 1$, HC¹³CCN v_0 , HCC¹³CN v_0 . (^g) Décharge RF : $v_0, v_4 = 1, v_5 = 1, v_5 = 2, v_6 = 1, v_7 = 1, v_7 = 2, v_4 = 1 + v_7 = 1, v_5 = 1 + v_7 = 3, v_6 = 1 + v_7 = 1, v_7 = 1 + v_5 = 1$, HC¹³CCN v_0 , HCC¹³CN v_0 . (^g) $v_0, v_7 = 1$.

2.1.2 Décharge RF

Une étude similaire a été réalisée avec le spectre obtenu en décharge RF. La plupart des transitions a pu être attribuée et le récapitulatif, donné dans le tableau 2.2, est visible sur la figure 2.3. On remarque qu'aucun radical n'a été identifié. Cela s'explique probablement par la présence d'un champ magnétique fort (induit par la décharge elle-même) dans toute la zone sondée par le spectromètre. Par ailleurs, nous identifions la molécule HC₃N et nous observons des transitions de rotation pure dans plus d'états vibrationnels excités qu'avec la technique précédente ($v_0, v_4 = 1, v_5 = 1, v_5 = 2, v_6 = 1, v_7 = 1, v_7 = 2, v_4 = 1 + v_7 = 1, v_5 = 1 + v_7 = 3, v_6 = 1 + v_7 = 1, v_7 = 1 + v_5 = 1$). Ceci est dû au fait que nous sondons directement le plasma qui est un milieu hors équilibre thermodynamique. Aucune espèce oxygénée n'a été détectée.

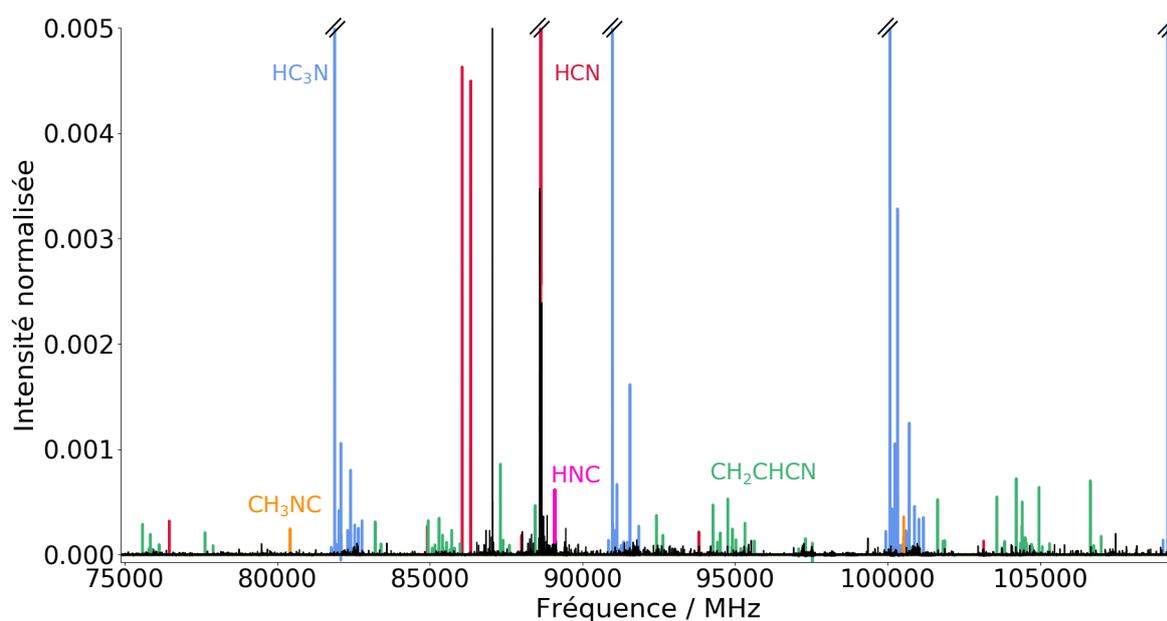


FIGURE 2.3 – Spectre expérimental, enregistré avec le spectromètre CP (en noir), de la décharge RF avec l’acétonitrile en tant que précurseur. Toutes les transitions provenant du précurseur ont été retirées. Toutes les transitions attribuées à des espèces produites par la décharge ont été représentées en couleur. Sur le tracé noir, toutes les transitions visibles proviennent d’espèces non attribuées.

2.1.3 Vers la détection de nouvelles espèces

En comparant les espèces formées par les deux méthodes (voir le tableau 2.2), nous pouvons remarquer qu’un grand nombre d’espèces sont communes comme HCN ou HC₃N. Concernant les espèces radicalaires, nous avons pu observer des transitions provenant de CH₂CN avec la technique de déshydrogénation mais pas avec la décharge RF. Enfin, nous pouvons remarquer que la décharge RF permet de former la molécule de CH₂CHCN, une molécule large comparée au précurseur. Nous pouvons émettre l’hypothèse que cette molécule est formée par la recombinaison de fragments au sein du plasma. Pour finir ces analyses, nous pouvons comparer les transitions qui restent non attribuées. La figure 2.4 correspond aux spectres expérimentaux enregistrés avec le dispositif utilisant la technique de déshydrogénation (en haut, en rouge) et la décharge RF (en bas, en vert) où seules les transitions non attribuées sont visibles. Parmi les transitions non identifiées, 130 sont communes aux deux techniques. Nous pouvons donc affirmer que la (ou les) espèce(s) responsable(s) de ces transitions n’est pas fluorée ni oxygénée. Nous pouvons également fortement supposer qu’elle n’est pas à couche ouverte puisque aucune des transitions restantes avec la technique de déshydrogénation n’est sensible au champ magnétique. Sur la figure 2.4, nous pouvons remarquer que la grande majorité des espèces formées en décharge RF est également formée par réaction de déshydrogénation. Il est tout à fait possible que les espèces inconnues soient en réalité des variants des espèces déjà identifiées, c’est-à-dire que l’on observerait des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités et/ ou des isotopologues de molécules dont la connaissance des spectres de rotation pure est incomplète. Enfin, il est possible que les transitions qui sont visibles sur le spectre enregistré par réaction avec des atomes de fluor mais pas en commun avec celles du spectre en décharge RF, proviennent d’espèces

fluorées moins connues que les espèces hydrogénées correspondantes.

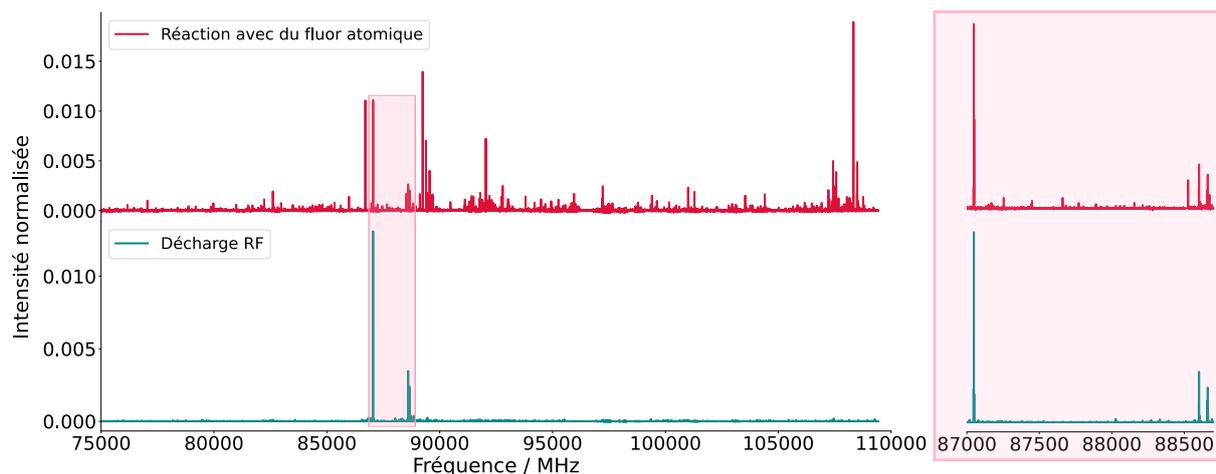


FIGURE 2.4 – Spectres expérimentaux enregistrés avec le spectromètre CP à température ambiante en utilisant CH_3CN comme précurseur. Le tracé du haut (en rouge) correspond au spectre enregistré lorsque la réaction avec du fluor atomique est employée et le tracé du bas (en vert) correspond au spectre enregistré avec la décharge RF. Ces deux spectres ne contiennent que les transitions qui proviennent d'espèces non identifiées à ce jour. Le cadre rose à gauche encadre une partie des transitions (visibles) en commun sur les deux spectres. Un zoom de cette partie est donnée à droite.

2.2 Produits synthétisés à partir de quatre alcools

2.2.1 Comparaison des méthodes de production

Le même type de comparaison des deux techniques de production a été réalisé en utilisant des précurseurs différents. Nous avons utilisé quatre alcools différents : le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol et le propan-2-ol (voir les tableaux 1.2 et 1.3). La même procédure que celle décrite pour les deux dispositifs en utilisant l'acétonitrile en tant précurseur a été utilisée. Les mêmes paramètres (durée du pulse d'excitation, durée du FID traité et fonction d'apodisation) pour le spectromètre CP que ceux décrits dans le tableau 2.1 ont été utilisés. Le tableau 2.3 récapitule toutes les espèces attribuées dans les différents spectres enregistrés avec les quatre précurseurs. Nous pouvons noter qu'il y a de grandes différences en termes de temps d'acquisition. En effet, les spectres enregistrés avec la décharge RF ont fait l'objet d'une étude rapide et ont un moyennage plus faible que les spectres enregistrés avec la technique de déshydrogénation. Les transitions les moins intenses, provenant d'espèces synthétisées en moins grande quantité ou simplement peu intenses dans la gamme spectrale couverte, ne sont pas ou peu visibles sur les spectres enregistrés en décharge RF. Il est intéressant de remarquer que, quel que soit le précurseur et le type de dispositif utilisé, le formaldéhyde (H_2CO) et le cétène (H_2CCO) sont toujours formés. De plus, on peut remarquer qu'il y a souvent des contaminations (probablement à l'air) puisque l'on forme toujours HCN. On forme également, par réaction avec des atomes de fluor, l'équivalent fluoré du formaldéhyde, le HFCO. Comme pour l'acétonitrile, la réaction avec des atomes de fluor induit la formation d'espèces fluorées (comme FCN, HFCO ou FCCH). Enfin, il est intéressant de noter que la seule espèce radicalaire détectée est le méthoxy, CH_3O , dont les transitions n'ont été observées que lorsque le méthanol réagit avec du fluor atomique. Il n'a pas été observé avec les autres précurseurs et aucun autre radical issu de la déshydrogénation d'un précurseur n'a pu être détecté à ce jour.

La figure 2.5 correspond aux transitions non attribuées sur les spectres expérimentaux obtenus à partir des quatre alcools. Les spectres du haut correspondent aux spectres enregistrés dans la décharge RF tandis que les spectres du bas correspondent aux spectres enregistrés avec la technique de réaction avec le fluor atomique. Le même code couleur a été utilisé : le tracé vert correspond à une décharge dans du méthanol, le bleu dans de l'éthanol, le violet dans du propan-1-ol et le rouge dans du propan-2-ol. On remarque que sur les spectres enregistrés en décharge RF (spectres du haut de la figure 2.5), il ne reste plus que des transitions de faibles intensités.

TABLE 2.3 – Récapitulatif des attributions (espèce formée : **Oui**, espèce non formée : **Non**) des spectres enregistrés avec le spectromètre CP par décharge RF et par déshydrogénation en utilisant du méthanol (CH₃OH), de l'éthanol (CH₃CH₂OH), du propan-1-ol (CH₃(CH₂)₂OH) et du propan-2-ol (CH₃CHOHCH₃) comme précurseurs.

Précurseur	Méthanol		Éthanol		Propan-1-ol		Propan-2-ol	
	Décharge RF	Réaction avec F						
Moyennage	100 000	4 000 000	100 000	2 500 000	100 000	1 000 000	100 000	1 000 000
Temps d'acquisition	10 min	7 h	10 min	4,5 h	10 min	2 h	10 min	2 h
Pression précurseur	6 µbar	5 µbar	5 µbar	5 µbar	6 µbar	8 µbar	7 µbar	8 µbar
Pression F ₂ /He		21 µbar		10 µbar		24 µbar		24 µbar
H ₂ CO	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
H ₂ CCO	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
t-HCOOH	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non
CH ₃ CHO	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui
CH ₃ O	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non
H ₂ CCHOH	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Non
H ₂ O ₂	Non	Non	Non	Non	Oui	Non	Non	Non
CH ₃ CCH	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Non
HCN	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
FCCH	Non	Non	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui
FCN	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui
HFCO	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui
HNCO	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Non
COF ₂	Non	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
CH ₃ F	Non	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
HNC	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non

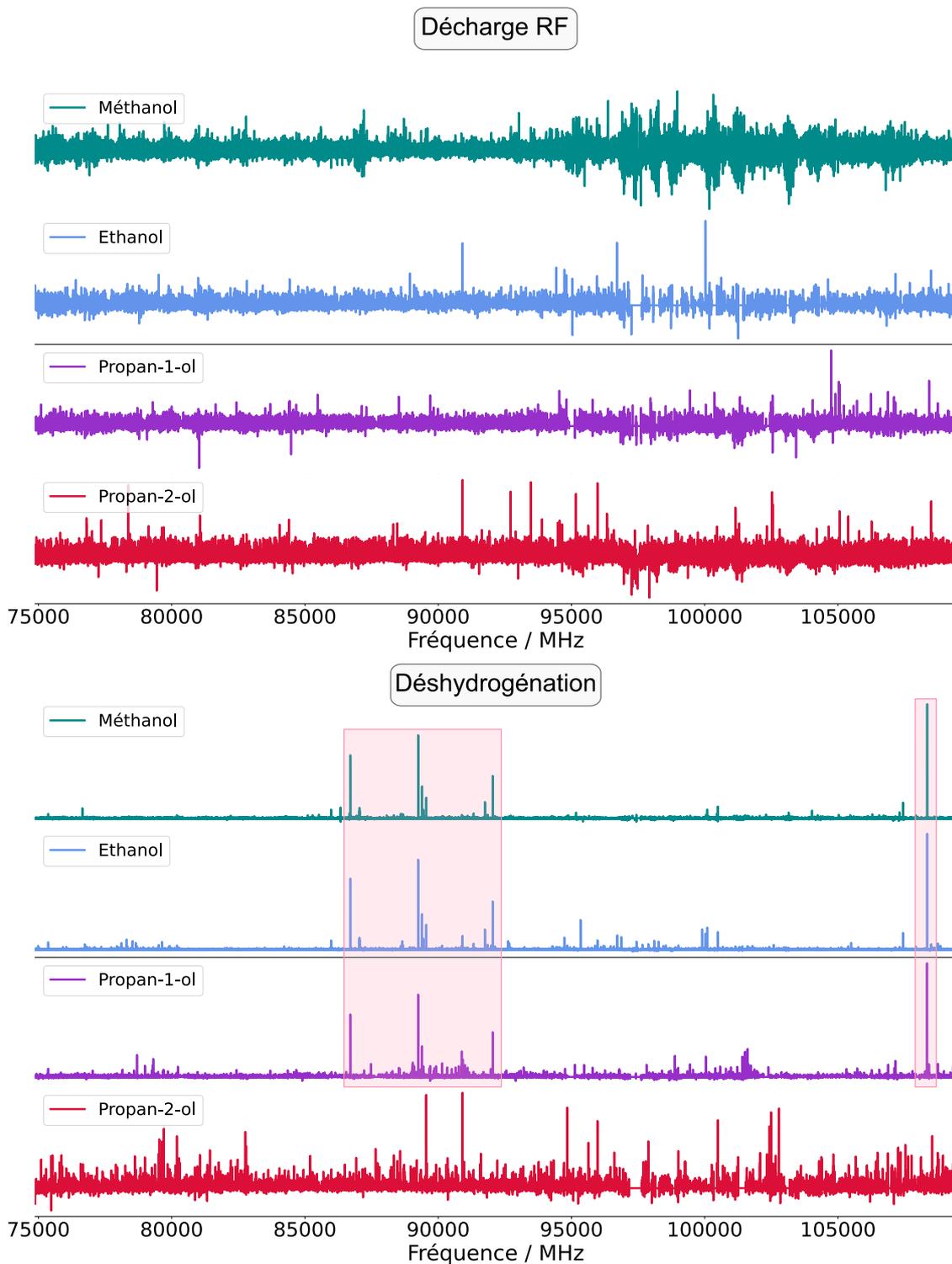


FIGURE 2.5 – Transitions non attribuées sur les spectres expérimentaux des produits de décharge dans différents alcools enregistrés à température ambiante avec le spectromètre CP. Les quatre spectres du haut ont été enregistrés avec la décharge RF et les quatre du bas avec la méthode de déshydrogénation. Ces spectres ont été enregistrés en utilisant, en tant que précurseur, le méthanol (en vert), l'éthanol (en bleu), le propan-1-ol (en violet) et le propan-2-ol (en rouge). Les cadres roses encadrent les transitions les plus intenses communes entre les différents spectres enregistrés avec la méthode de déshydrogénation.

2.2.2 Vers la détection de nouvelles espèces

Sur la figure 2.5 (spectres du bas), on remarque que de nombreuses raies intenses restent à attribuer sur les spectres obtenus avec la méthode de déshydrogénation des différents alcools. De plus, de nombreuses raies sont communes aux spectres utilisant le méthanol, l'éthanol et le propan-1-ol (comme les transitions à 86702,9 MHz, 89245,9 MHz, 92043,6 MHz ou encore à 108346,7 MHz, identifiées par un cadre rose). Ces transitions étaient également présentes sur le spectre enregistré lorsque l'acétonitrile réagit avec le fluor atomique (voir figure 2.4). Il n'est pas possible de tirer des conclusions définitives quant à l'attribution de l'espèce (ou les espèces) responsable de ces transitions. Nous pouvons néanmoins en tirer quelques informations. Il semblerait que l'espèce soit fluorée puisque ces transitions ne sont visibles qu'avec le dispositif utilisant du fluor atomique. Il est difficile de savoir si l'espèce est oxygénée, azotée ou purement carbonée. En effet, nous avons toujours des contaminations apportant de l'oxygène pour le spectre dans l'acétonitrile ou de l'azote pour les spectres d'alcools. Le seul précurseur qui ne semble pas former cette espèce est le propan-2-ol. Ce précurseur a la particularité, comparé à tous les autres, de ne pas avoir un groupement fonctionnel terminal (-OH en bout de chaîne) mais un groupement "iso" (au centre de la chaîne). On peut donc penser que l'espèce responsable de ces transitions possède elle aussi son groupement fonctionnel en bout de chaîne. Nous avons lancé un calcul de chimie quantique (méthode/ base ω B97X-D/cc-pVQZ) pour optimiser la géométrie de plusieurs molécules fluorées pour lesquelles nous n'avons pas trouvé d'études à haute résolution dans la littérature telles que FNO, CF₃CN, F₂CCO, HFCCO, FNC, CH₃CFO et CH₃OF. Les études sont actuellement en cours afin de proposer un candidat.

Chapitre 3

Mesures préliminaires en jet supersonique par spectroscopie CP

Avec le dispositif ICARE, nous avons eu la possibilité d'utiliser, pendant quelques mois, un jet supersonique couplé à une décharge électrique (DC) afin de produire, à basse température, des espèces moléculaires. Les transitions provenant des espèces composant le mélange synthétisé sont enregistrées par le spectromètre chirped-pulse. Ce chapitre présente les tests de caractérisation réalisés.

3.1 Estimation de la température au sein du jet supersonique

Dans la partie II (chapitre 1 à la page 59), nous avons pu estimer la température théorique au sein du jet supersonique à environ 2 K pour la partie la plus froide. Cependant, cette estimation a été réalisée en considérant un gaz monoatomique. Dans notre cas, le précurseur (molécule composée de 6 ou 7 atomes, voir la liste dans le tableau 1.4) est dilué dans un gaz porteur (He ou Ar). Les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau 3.1.

Pression en amont	4 bar
Concentration	3 % dans Ar
Nombre de pulse	5000
Durée du pulse d'excitation	0,5 μ s
Délai	0,1 μ s
Durée du FID traité	1 μ s
Fonction d'apodisation	Kaiser Bessel
Délai vanne/radiation ^a	700 μ s
Tension / Résistance de la décharge	+2500 v/ 50 k Ω

TABLE 3.1 – Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement du spectre présenté sur la figure 3.1.

^(a) Délai entre l'ouverture de la vanne et l'émission de la radiation (correspondant au temps A-A' sur la figure 1.19).

La figure 3.1 présente le spectre expérimental du méthanol dilué dans Ar (en haut, en vert),

enregistré par le spectromètre chirped-pulse. Les spectres en bâtons en rouge, rose, violet et bleu, correspondent aux prédictions du spectre du méthanol à différentes températures : 300 K, 150 K, 40 K et 10 K, respectivement. Puisque l'intensité relative des transitions de rotation pure est dépendante de la température (voir l'équation 2.1 dans la partie II, chapitre 2 à la page 69), il est possible de comparer l'allure générale du spectre expérimental avec les différents spectres prédits afin d'estimer la température. La température de la zone du jet sondé par le spectromètre est d'environ une dizaine de Kelvin (entre 10 et 40 K). Le refroidissement par le jet supersonique est donc efficace et nous permet d'observer les transitions impliquant des niveaux rotationnels de basses énergies.

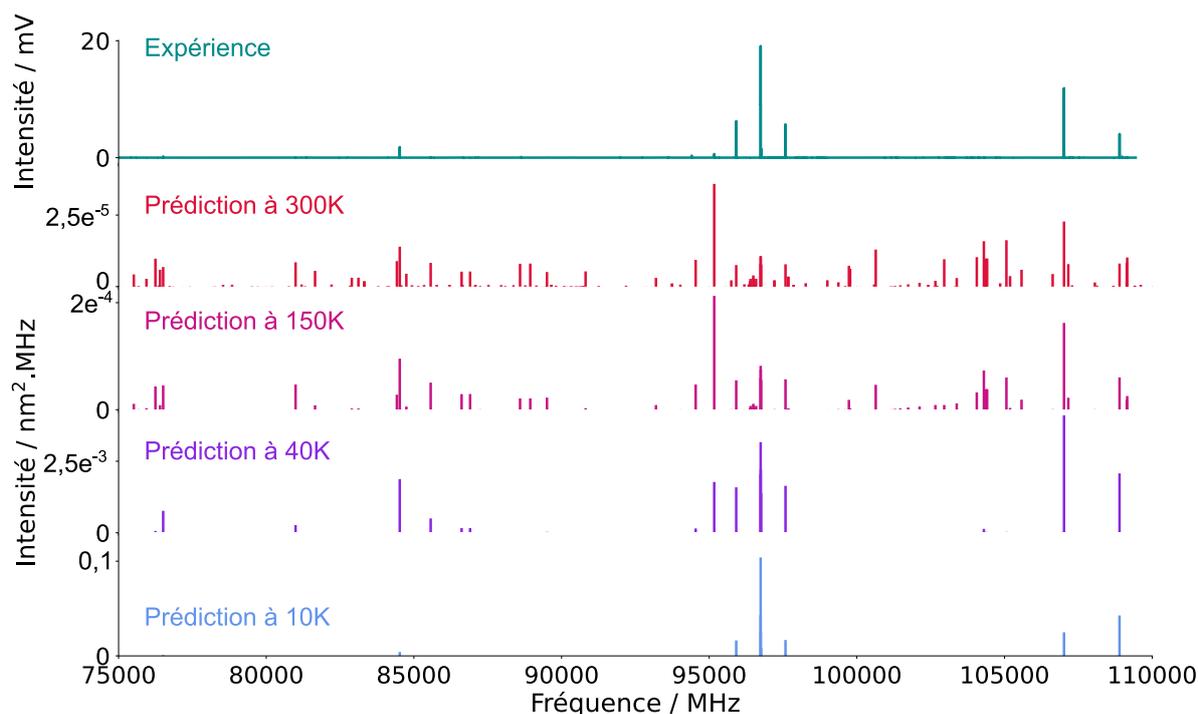


FIGURE 3.1 – *En haut, en vert* : Spectre expérimental du méthanol enregistré avec le spectromètre chirped pulse. *En rouge, rose, violet et bleu* : spectres en bâtons calculés (en utilisant l'équation 2.1) aux températures de 300 K, 150 K, 40 K et 10 K, respectivement.

3.2 Produits synthétisés par la décharge DC en jet supersonique à partir de l'acétonitrile (CH_3CN)

Nous avons enregistré les spectres de rotation pure des produits d'un mélange moléculaire synthétisé par décharge DC à partir de l'acétonitrile. En utilisant les bases de données telles que Splatalogue [NRAO, 2019] et en convertissant les spectres à basses températures (voir partie II, chapitre 2 à la page 69), il est possible d'identifier les espèces synthétisées. La figure 3.2 correspond au spectre expérimental obtenu avec l'acétonitrile dilué à hauteur de 0,6 % dans l'Ar. Les conditions expérimentales sont données dans le tableau 3.2.

Pression en amont	3 bar
Concentration	0,6 % dans Ar
Nombre de pulse	5000
Durée du pulse d'excitation	0,25 μ s
Délai	0,1 μ s
Durée du FID traité	1 μ s
Fonction d'apodisation	Kaiser Bessel
Délai vanne/radiation ^a	730 μ s
Tension / Résistance de la décharge	+1000 v/ 50 k Ω

TABLE 3.2 – Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement du spectre présenté sur la figure 3.2.

^(a) Délai entre l'ouverture de la vanne et l'émission de la radiation (correspondant au temps A-A' sur la figure 1.19).

Les espèces identifiées grâce à leurs transitions de rotation pure apparaissent en couleur. Le tracé noir correspond aux transitions qui n'ont pas été attribuées et qui donc proviennent d'espèces non identifiées. La liste des espèces attribuées est récapitulée dans le tableau 3.3 avec le nombre de raies attribuées pour chaque espèce. On remarque que les espèces produites en décharge DC à partir de l'acétonitrile sont, à quelques exceptions près, les mêmes que celles formées en décharge RF et par la réaction du CH₃CN avec du fluor atomique. En effet, on observe des transitions provenant de HCN, HC₃N, HNC et CH₂CHCN. Il est intéressant de noter que nous sommes en mesure d'enregistrer des transitions provenant d'espèces radicalaires comme les radicaux CH₂CN et HCCN. Il n'avait pas été possible d'enregistrer, à température ambiante, des transitions provenant du radical HCCN à cause de leur trop faible intensité. En revanche, en jet supersonique, la basse température permet d'observer ces transitions qui sont d'ailleurs observées pour la première fois en laboratoire. En effet, les études de rotation pure qui ont été réalisées [Endo and Ohshima, 1993; Saito et al., 1984; McCarthy et al., 1995] se sont concentrées sur la mesure de transition en dehors de la gamme couverte par notre spectromètre chirped-pulse. La prédiction des transitions dans la gamme spectrale du spectromètre CP à partir des constantes rotationnelles déterminées dans ces travaux est très bonne et permet une identification non ambiguë du radical. En revanche, aucune transition provenant du radical C₂N n'a été détectée.

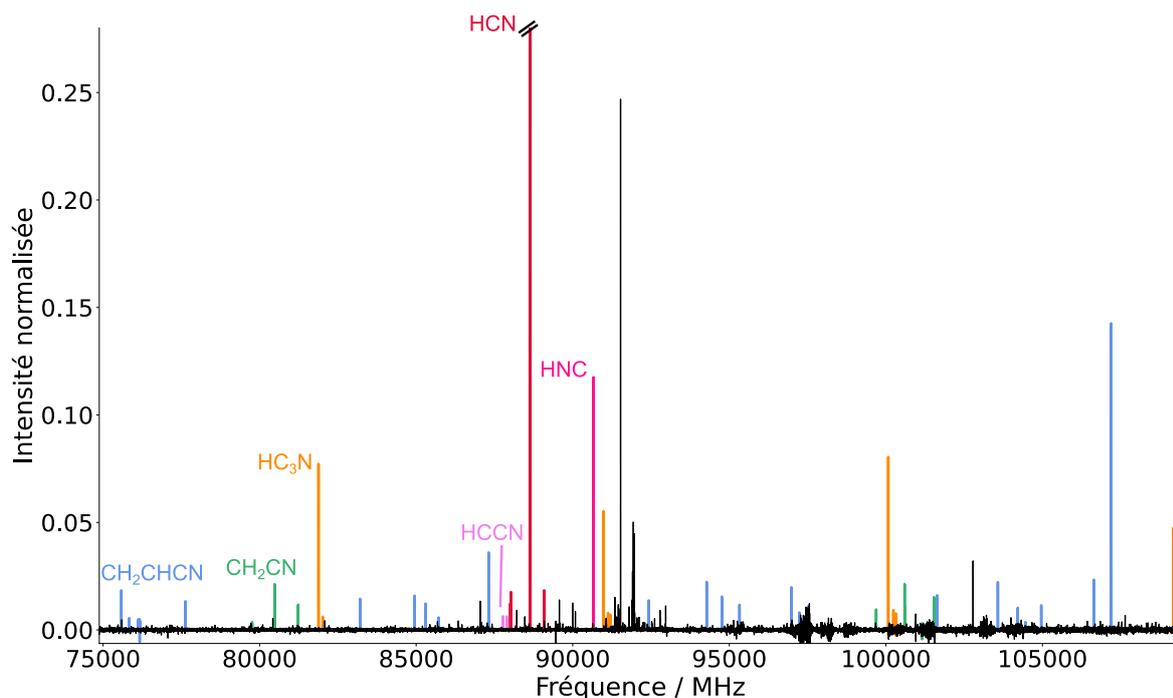


FIGURE 3.2 – Spectre expérimental enregistré avec le spectromètre CP (en noir) et la décharge DC en jet supersonique. Toutes les transitions provenant du précurseur ont été retirées. Toutes les transitions attribuées à des espèces produites en décharge sont représentées en couleur. Les transitions visibles sur le tracé noir proviennent d’espèces non identifiées (absentes des bases de données).

TABLE 3.3 – Récapitulatif des attributions du spectre enregistré avec le spectromètre CP la décharge DC en jet supersonique.

	N° raies ^a	Ref. ^b
Total	178	
HCN ^c	5	[1]
HC ₃ N ^d	9	[2]
CH ₂ CN	13	[3]
HCCN	2	[4]
HNC	1	[5]
CH ₂ CHCN	29	[6]

(^a) Nombre de fréquences attribuées à une espèce synthétisée par la décharge électrique. (^b) Données de la littérature utilisées pour l’attribution (d’après le site Splatalogue [NRAO, 2019]) : [1] [DeLucia and Gordy, 1969; Zelinger et al., 2003; Fuchs et al., 2004]. [2] [de Zafra, 1971; Mallinson and de Zafra, 1978; Creswell et al., 1977]. [3] [Saito and Yamamoto, 1997] et ce travail. [4] dérivé du travail de [Endo and Ohshima, 1993; Saito et al., 1984] [5] [Saykally et al., 1976]. [6] [Müller et al., 2008] (^c) $v_0, v_1 = 1, v_1 = 2, v_2 = 2, v_3 = 1$. (^d) $v_0, v_4 = 1, v_5 = 1, v_6 = 1$.

En comparant les transitions restantes à celle synthétisés avec les dispositifs fonctionnant à température ambiante (décharge RF et méthode de déshydrogénation), nous avons pu remarquer qu’aucune

n'était en commun. Ces transitions peuvent provenir d'espèces différentes mais également de la (les) même espèce mais puisque la température est différentes, ces spectres peuvent être assez difficiles à comparer.

3.3 Produits synthétisés par la décharge DC en jet supersonique à partir d'autres précurseurs oxygénés et azotés

3.3.1 Étude des produits formés

Un travail similaire a été effectué en utilisant des précurseurs différents : le méthanol (CH_3OH), l'acétaldéhyde (CH_3CHO) et l'acrylonitrile (CH_2CHCN). Le tableau 3.4 récapitule toutes les espèces identifiées pour chacun des tests. On remarque qu'il y a moins de contaminations d'air ou d'eau pour ce dispositif. En effet, aucune espèce oxygénée n'a été observée lorsqu'un précurseur azotée était utilisé (CH_3CN ou CH_2CHCN). De la même façon, aucune espèce azotée n'a été identifiée lorsque le CH_3CHO était utilisé en tant que précurseur. En revanche, une contamination à l'air s'est produite lorsque le méthanol a été utilisé puisque plusieurs espèces azotées ont été synthétisées. On peut remarquer que, quel que soit le précurseur utilisé, on forme majoritairement des petites espèces avec un squelette carboné composé d'un seul ou deux atomes de carbone. On observe peu (voire pas) de produits issus de recombinaison de fragments. Dans l'expansion supersonique, le temps d'interaction entre les molécules est court. Nous observons donc presque uniquement des produits de fragmentation qu'avec la décharge RF ou la réaction d'abstraction d'hydrogène.

TABLE 3.4 – Récapitulatif des attributions (espèce formée : **Oui**, espèce non formée : **Non**) des spectres enregistrés avec le spectromètre CP en jet supersonique couplé à une décharge DC en utilisant du méthanol (CH₃OH), de l'acétaldéhyde (CH₃CHO), de l'acétonitrile (CH₃CN) et de l'acrylonitrile (CH₂CHCN) en tant que précurseurs.

Précurseur	Méthanol	Acétaldéhyde	Acétonitrile	Acrylonitrile
Pression en amont (bar)	4	2,5	3	3
Durée du pulse d'excitation (μs)	0,5	0,5	0,25	0,25
Durée du FID traité (μs)	1	1	1	1
Délai vanne/radiation ^a (μs)	700	650	730	740
Nombre de pulse	5000	2000	5000	4000
Concentration (% dans Ar)	3	0,5	0,6	0,25
Tension (kV)/ Résistance (kΩ)	2,5/10	1/50	1/10	2,5/50
CH ₃ CHO	Oui	Non	Non	Non
CH ₃ O	Oui	Non	Non	Non
HCO	Oui	Oui	Non	Non
HCN	Oui	Non	Oui	Oui
HNO	Oui	Non	Non	Non
HNC	Oui	Non	Oui	Oui
H ₂ CCO	Non	Oui	Non	Non
HC ₃ N	Non	Non	Oui	Oui
CH ₂ CN	Non	Non	Oui	Non
HCCN	Non	Non	Oui	Non
CH ₂ CHCN	Non	Non	Oui	Non

^(a) Délai entre l'ouverture de la vanne et l'émission de la radiation (correspondant au temps A-A' sur la figure 1.19)

La figure 3.3 correspond aux transitions non attribuées sur les spectres expérimentaux obtenus à partir des quatre précurseurs. On remarque que visuellement, il n'y a plus ou très peu de transitions qui restent à attribuer.

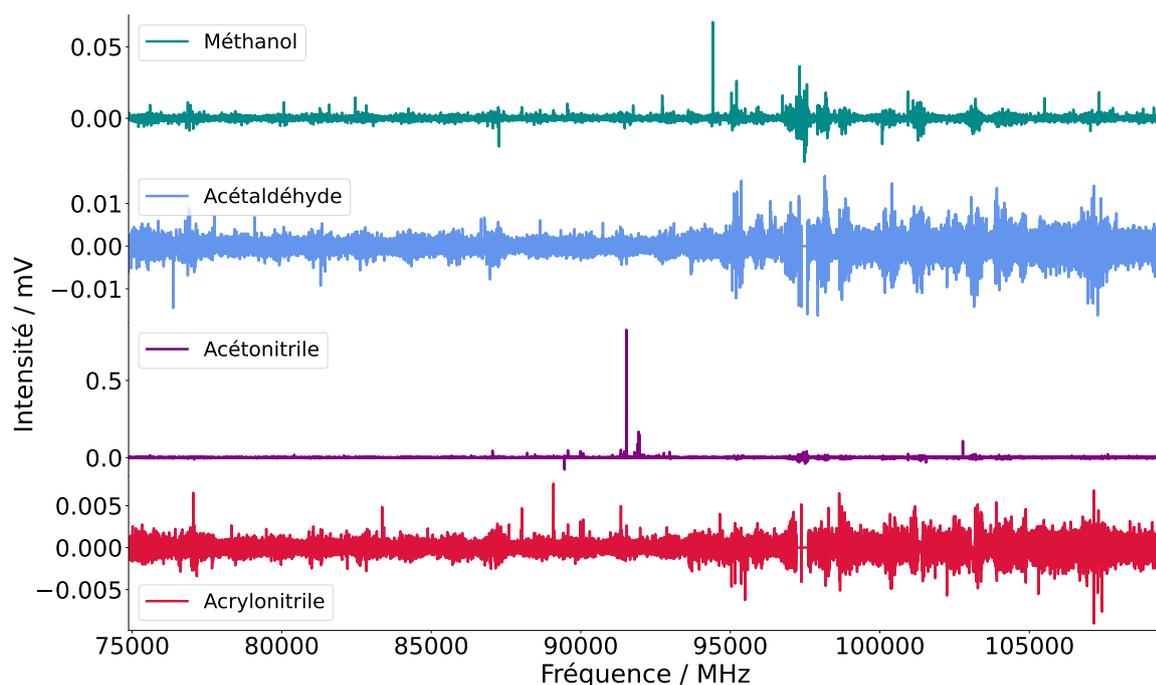


FIGURE 3.3 – Spectres expérimentaux enregistrés avec le spectromètre CP avec le dispositif ICARE à l’issue de l’analyse. Ces spectres ont été enregistrés en utilisant différents précurseurs (de haut en bas) : le méthanol (en vert), l’acétaldéhyde (en bleu), l’acétonitrile (en violet) et l’acrylonitrile (en rouge). Toutes les transitions provenant d’espèces identifiées ont été retirées. Les transitions visibles sur le spectre proviennent d’espèces non identifiées.

3.3.2 Étude des états vibrationnels excités de HC_3N

En utilisant l’acrylonitrile en tant que précurseur, nous avons synthétisé du cyanoacétylène, HC_3N , et observé des transitions dans plusieurs états vibrationnels excités. La figure 3.4 correspond à quatre portions (de haut en bas) du spectre expérimental enregistré. Les quatre portions du spectre ont été choisies pour visualiser les transitions provenant de HC_3N pour des J'' croissants. Les différentes couleurs correspondent aux transitions dans les différents états vibrationnels excités. Nous avons ainsi pu observer des transitions dans l’état vibrationnel fondamental mais également dans les états $v_4 = 1, v_5 = 1, v_6 = 1, v_6 = 2, v_7 = 1$ et $v_7 = 2$ (l’énergie de ces niveaux est donné dans le tableau 3.5).

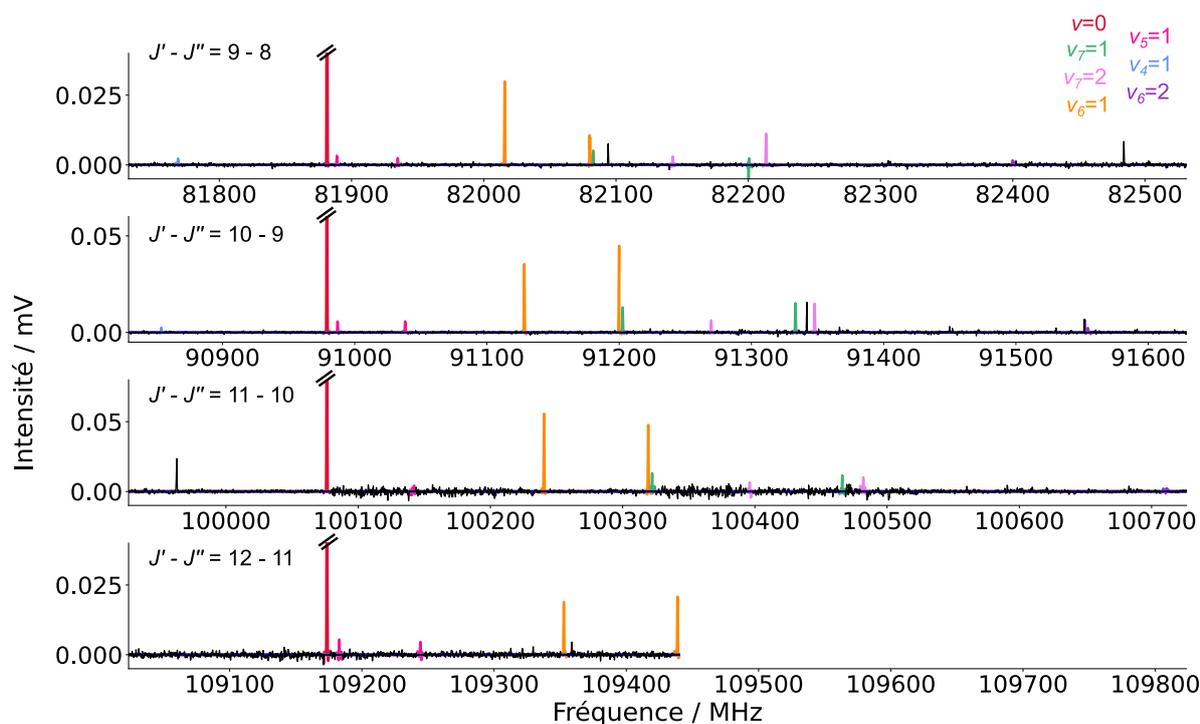


FIGURE 3.4 – Quatre portions du spectre expérimental enregistré avec le spectromètre CP couplé au dispositif ICARE obtenu à partir de l’acrylonitrile. Les transitions en couleur correspondent aux transitions provenant des différents états vibrationnels excités de la molécule de HC_3N . Les quatre portions de spectre ont été placées de telle sorte que les transitions provenant de l’état vibrationnel fondamental soit alignées verticalement.

Nous pouvons, grâce à la mesure des transitions dans les états vibrationnels excités d’ HC_3N , estimer la température vibrationnelle de chacun de ces états. Pour ce faire, on utilise la formule suivante valable pour la spectroscopie CP [Prozument et al., 2014] :

$$T_{vib} = E_v / \ln \frac{g_v S_{GS}}{g_{GS} S_v} \quad (3.1)$$

Avec, E_v , l’énergie de l’état vibrationnel v (en K), g_v et g_{GS} la dégénérescence de l’état vibrationnel v et de l’état vibrationnel fondamental (*Ground state* en anglais, GS) et S_v et S_{GS} , l’intensité des transitions mesurées dans ces états (v et GS). Lorsqu’il y a plusieurs composantes, les intensités sont sommées. Une température vibrationnelle a été calculée pour chaque transition rotationnelle ($9 \leftarrow 8$, $10 \leftarrow 9$, $11 \leftarrow 10$ et $12 \leftarrow 11$). Le tableau 3.5 récapitule, pour chacun des états vibrationnels de la molécule de HC_3N , l’énergie du niveau [Bizzocchi et al., 2017], sa dégénérescence et la température vibrationnelle moyenne associée à chaque niveau vibrationnel et calculée à l’aide de l’équation 3.1. On remarque que, bien que la température rotationnelle soit basse (environ 10 K pour le méthanol), la température vibrationnelle est bien plus élevée (jusqu’à presque 400 K pour certains états vibrationnels excités de HC_3N). Cette différence s’explique par le fait que, pour un jet supersonique, il n’y a pas d’équilibre thermodynamique. Le refroidissement est permis par les collisions qui se produisent au sein du jet supersonique. Plus l’énergie de la collision est proche de l’espacement entre deux états, plus le refroidissement est efficace. On s’attend donc à ce que les états vibrationnels les plus bas en fréquence soit les mieux refroidis. C’est ce qu’on observe dans le tableau 3.5. Cependant, l’état $v_6 = 1$

est relativement bas en énergie (environ 500 cm^{-1}) et pourtant, cet état est le moins bien refroidi ($T_{vib}=380\text{ K}$).

TABLE 3.5 – Énergie du niveau (en cm^{-1}), dégénérescence et température vibrationnelle associée à chacun des niveaux vibrationnels excités de HC_3N (pour lesquels des transitions de rotation pure ont été observées).

	v_0	$v_4 = 1$	$v_5 = 1$	$v_6 = 1$	$v_6 = 2$	$v_7 = 1$	$v_7 = 2$
Énergie (cm^{-1}) ^a		878,31	663,36	498,73	997,91	221,84	442,90
Dégénérescence	1	1	2	2	3	2	3
T_{vib} (K) ^b		280	250	380	390	100	110

^(a) [Bizzocchi et al., 2017] ^(b) à partir de l'équation 3.1

3.3.3 Synthèse d'espèces radicalaires

Sur les spectres large bande, nous avons observé des transitions provenant de plusieurs espèces radicalaires comme CH_2CN et HCCN déjà mentionnées mais également CH_3O , HNO et HCO (voir le tableau 3.4). Nous avons également mené des recherches ciblées (dans le mode *target* du spectromètre CP) sur les transitions provenant de radicaux pour lesquelles nous n'avons pas vu les transitions sur les spectres large bande. Les conditions expérimentales utilisées sont données dans le tableau 3.6.

	CH_3CO	CH_2CHO
Fréquence centrale	77700,2 MHz	84427,1 MHz
Gamme spectrale	10 MHz	
Pression en amont	2,5 bar	
Concentration	0,5 % dans Ar	
Nombre de pulse	10000	
Durée du pulse d'excitation	0,5 μs	
Durée du FID traité	1 μs	
Fonction d'apodisation	Kaiser Bessel	
Délai vanne/radiation ^a	650 μs	
Tension / Résistance de la décharge	+1000 V/ 50 k Ω	

TABLE 3.6 – Conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement du spectre présenté sur la figure 3.5.

^(a) Délai entre l'ouverture de la vanne et l'émission de la radiation (correspondant au temps A-A' sur la figure 1.19)

Nous avons ainsi pu observer des transitions provenant des radicaux CH_3CO et CH_2CHO , tous deux synthétisés à partir de l'acétaldéhyde, en utilisant les travaux de [Hirota et al., 2007] et [Endo et al., 1985], respectivement. Afin de confirmer le fait que ces transitions proviennent d'espèces à couche ouverte, nous avons réalisé deux mesures avec et sans aimant permanent. La figure 3.5 illustre ces deux séries de mesures (sans l'aimant permanent en rouge et avec l'aimant en vert) pour les deux

radicaux (CH_2CHO à gauche et CH_3CO à droite). Nous pouvons observer que les transitions sont bien impactées par la présence d'un champ magnétique. Elles proviennent donc bien d'espèces à couche ouverte.

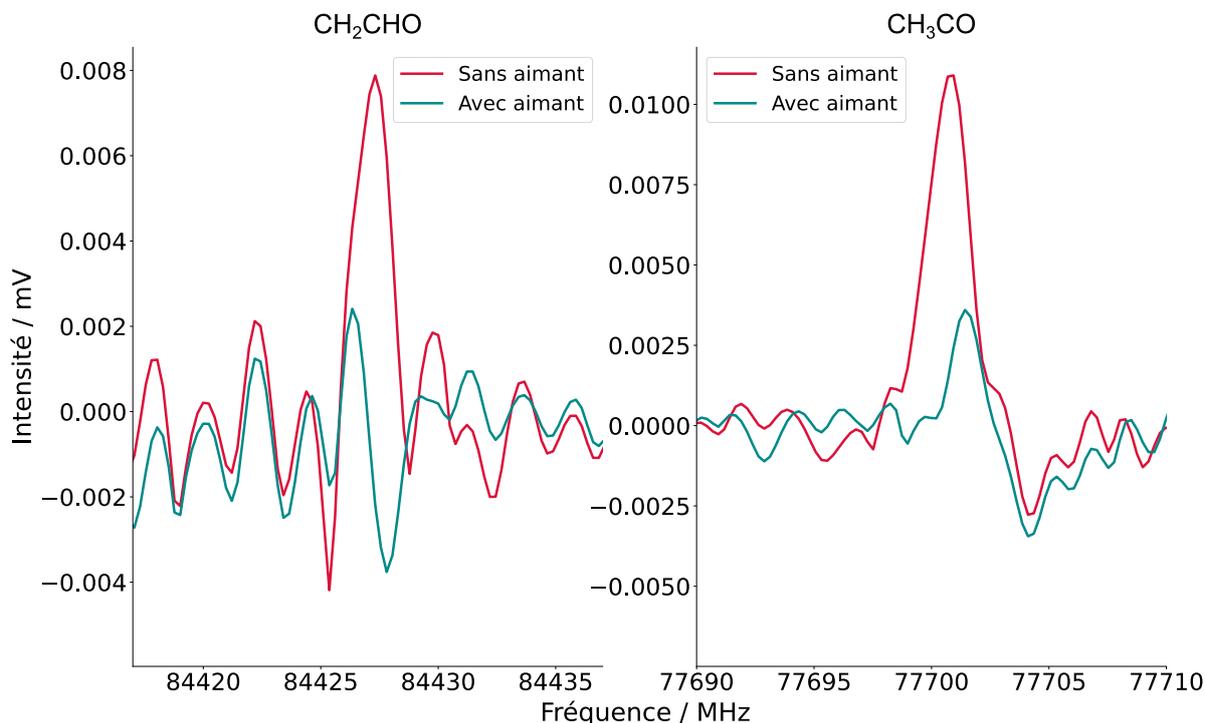


FIGURE 3.5 – Spectres expérimentaux de transitions provenant des radicaux CH_2CHO à gauche et CH_3CO à droite, synthétisés à partir de l'acétaldéhyde, enregistré dans le mode *target* du spectromètre CP couplé au dispositif ICARE. Deux mesures ont été réalisées sans l'aimant permanent (en rouge) et avec l'aimant permanent (en vert).

Enfin, à partir de l'acrylonitrile, nous avons cherché à savoir si nous formions le radical α -cyanovinyle ($\alpha\text{-CH}_2\text{CCN}$). En utilisant le travail publié dans [Prozument et al., 2013], nous avons pu réaliser une recherche ciblée et observer des transitions provenant de ce radical. Nous avons également recherché des transitions provenant du radical β -cyanovinyle ($\beta\text{-HCCHCN}$), qui pourrait également être synthétisé à partir de l'acrylonitrile, en utilisant le travail publié dans Johansen et al. [2019]. Nous n'avons observé aucune transition provenant de ce radical. Cela pourrait être dû au fait que ce radical existe dans plusieurs conformations (*cis* et *trans*). Puisque deux conformères existent, la concentration de chacun est diminué ce qui empêche peut-être la détection de l'un ou l'autre.

Chapitre 4

Conclusions et perspectives

Dans cette partie, nous avons montré que les deux spectromètres ont des capacités très complémentaires. En effet, le spectromètre d'absorption nous permet d'enregistrer des spectres dont la résolution (dans les conditions optimales) n'est limitée que par la largeur naturelle des raies (élargissement Doppler principalement). De plus, nous avons la possibilité de mesurer des transitions sur une très large gamme spectrale comprise entre 75 et 900 GHz. Ce spectromètre a donc été grandement utilisé au cours de cette thèse afin d'enregistrer les spectres de rotation pure des espèces stables et radicalaires. En parallèle, le spectromètre chirped-pulse permet d'enregistrer des spectres large bande sur une gamme spectrale comprise entre 75 et 110 GHz avec une grande sensibilité. Ce spectromètre se révèle être particulièrement intéressant pour caractériser la composition chimique d'un mélange moléculaire obtenu en décharge.

Ces deux spectromètres peuvent être associés à plusieurs environnements échantillons et notamment ceux qui permettent la synthèse de nouvelles espèces moléculaires. A température ambiante, deux dispositifs expérimentaux distincts ont été utilisés : l'un fonctionnant avec une décharge RF et l'autre exploitant la réaction entre un précurseur et du fluor atomique produit en décharge MW. Lors de la comparaison de ces deux dispositifs, nous avons pu en déduire que le dispositif d'abstraction d'hydrogène était le dispositif le plus efficace pour la production d'espèces radicalaires. En effet, la décharge RF, à cause de la formation d'un champ magnétique, complique (voire empêche) l'enregistrement de transition provenant de radicaux. A l'inverse, le dispositif d'abstraction d'hydrogène, d'autant plus avec les améliorations qui ont été apportées (voir la partie II, chapitre 1 à la page 51), permet une plus grande production et une meilleure détection des transitions provenant d'espèces radicalaires. Dans la suite de ce travail, le dispositif exploitant la réaction entre un précurseur et des atomes de fluor a été utilisé pour les études des spectres de rotation pure des radicaux CH_2OH , CH_3O et CH_2CN synthétisés à partir du méthanol et de l'acétonitrile, respectivement. A l'heure actuelle, cette technique d'abstraction d'hydrogène continue d'être la méthode de prédilection pour la production de nouvelles espèces radicalaires.

Le spectromètre CP, lorsqu'il est couplé à un dispositif expérimental permettant la production d'un mélange moléculaire, permet d'étudier la composition chimique de ce mélange. Nous avons réalisé ce type d'étude pour les mélanges synthétisés avec le dispositif de décharge RF et celui exploitant la réaction de déshydrogénation. Nous avons identifié les espèces produites grâce aux bases de données et nous avons également pu comparer ces résultats pour les différents précurseurs utilisés. En utilisant

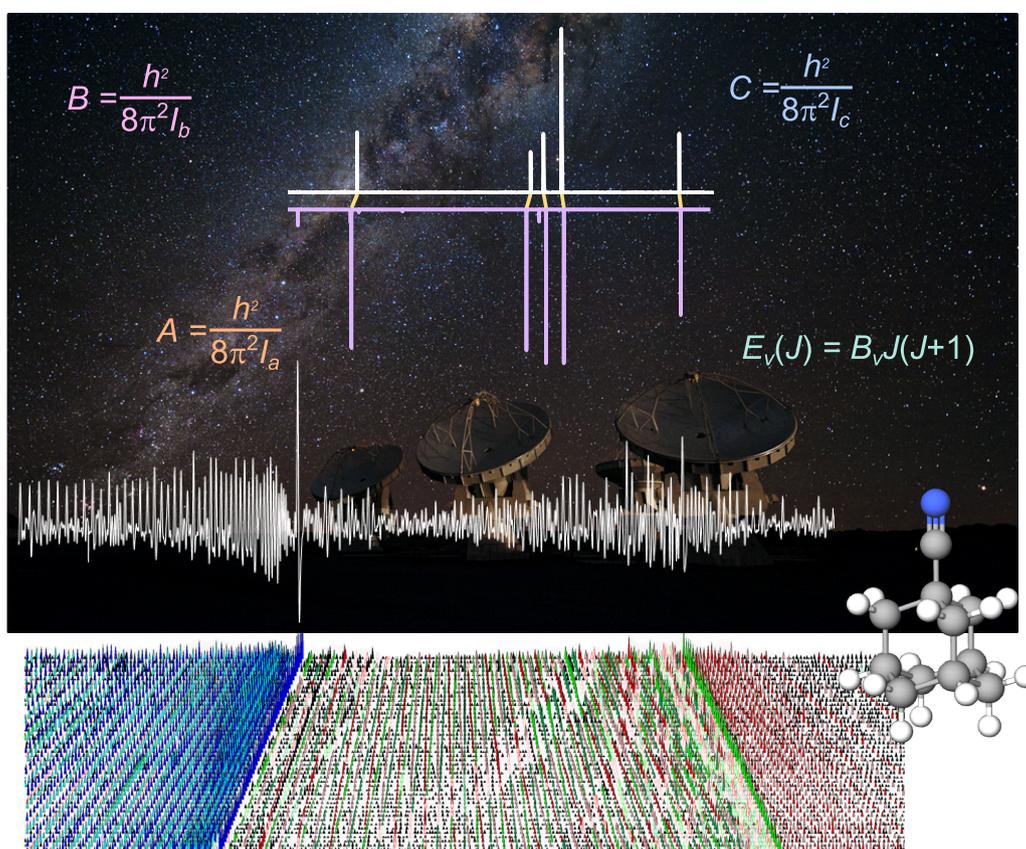
la décharge RF, la majorité des produits formés a pu être identifiée tandis qu'avec la technique de déshydrogénation un certain nombre de transitions reste non attribuées. Il pourrait être intéressant de faire varier les précurseurs en utilisant des précurseurs oxygénés, azotés ou purement carbonés afin d'avoir une idée de la composition atomique des espèces formées. Il serait également intéressant de coupler un spectromètre de masse au dispositif expérimental afin d'avoir une idée de la masse des produits de réaction synthétisés. Des hypothèses pourraient alors être faites sur les espèces responsables de ces transitions inconnues.

Enfin, nous avons eu la chance d'utiliser pendant quelques mois le dispositif ICARE qui permet d'exploiter un jet supersonique et donc de mesurer des transitions de rotation pure à basse température. Nous avons ainsi pu réaliser les premières mesures en utilisant plusieurs précurseurs. Nous avons pu estimer la température rotationnelle du méthanol (environ 10 K) ainsi que la température vibrationnelle de plusieurs états vibrationnels excités de HC_3N . Nous avons également été en mesure d'enregistrer des transitions provenant de plusieurs espèces radicalaires, que ce soit en utilisant le mode large bande ou *target* du spectromètre chirped-pulse. Ces premiers résultats étant extrêmement encourageants, nous avons décidé de développer une nouvelle enceinte à jet supersonique afin de poursuivre ces études.

Quatrième partie

Analyse des spectres de molécules carbonées composées un ou plusieurs groupements CN

Plusieurs espèces moléculaires stables ont été étudiées à haute résolution dans la gamme des longueurs d'onde (sub)-millimétriques en utilisant le spectromètre d'absorption à l'ISMO. Ce travail a bénéficié de collaborations afin d'étendre les mesures à plus basses et plus hautes fréquences en utilisant les spectromètres disponibles au laboratoire du PhLAM à Lille et sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Nous avons étudié des molécules carbonées, dérivées de l'adamantane et du benzène et contenant un ou deux groupements nitriles (CN) menant à la publication de trois articles. Dans cette partie, après avoir introduit le contexte de ces études, les notions de spectroscopie nécessaires à l'analyse des spectres de rotation pure seront rappelées. Les deux articles sur lesquels j'ai été particulièrement impliquée seront reproduits dans leur intégralité. Enfin, après avoir conclu ce travail, des perspectives vis-à-vis de ce domaine d'étude seront présentées.



Chapitre 1

Introduction

Les spectres d'émission infrarouge (IR) observés depuis les années 1970 dans de nombreuses sources du milieu interstellaire (MIS) sont dominés par plusieurs bandes très intenses dont l'attribution reste ambiguë. La famille des hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAHs : *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) a été proposée comme étant à l'origine de ces bandes IR [Leger and Puget, 1984; Allamandola et al., 1985] car les fréquences de ces bandes observées correspondent aux fréquences des modes d'élongation (ou *stretching*) et de déformation (ou *bending*) des liaisons C-C ou C-H de molécules aromatiques. Comme l'ensemble des molécules PAHs possèdent des fréquences vibrationnelles très similaires, il n'est pas possible à ce jour d'identifier la présence d'une molécule spécifique à partir de ces observations. La plupart des PAHs étant apolaires (ou possédant des moments dipolaires très faibles), la structure rotationnelle des membres de cette famille moléculaire ne peut pas (ou difficilement) être étudiée directement par spectroscopie de rotation pure dans la gamme micro-onde (MW). Ainsi, les radiotélescopes, qui effectuent des observations dans les domaines des longueurs d'onde centimétriques ou millimétriques, ne peuvent pas mesurer les contributions rotationnelles provenant de ces molécules purement carbonées et hydrogénées.

Les PAHs contenant des groupements nitriles (CN) ont suscité énormément d'intérêt car la présence de l'atome d'azote (l'un des éléments les plus abondants du milieu interstellaire après H, He, C et O) induit un moment dipolaire relativement élevé permettant de mesurer leur spectre de rotation pure. De plus, la détection des dérivés azotés des PAHs permet d'émettre des hypothèses sur les processus de formation de ces espèces. En 2018, la première molécule cyclique aromatique a été détectée dans le MIS : le benzonitrile ($c\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$), [McGuire et al., 2018]. Cette molécule est un dérivé cyano de la molécule de benzène qui, sans groupement nitrile (CN), ne possède pas de moment dipolaire permanent et donc pas de spectre de rotation pure. Cette détection a permis de proposer des voies de formation du benzonitrile faisant intervenir le benzène [McGuire et al., 2018]. On peut noter que le benzène a lui-même été détecté dans le MIS en 2001 grâce à l'identification de la bande ν_4 [Cernicharo et al., 2001]. Deux autres dérivés cyano de PAHs ont par la suite été détectés, les cyanonaphtalènes ($1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CN}$ et $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CN}$) en 2021 [McGuire et al., 2021]. Enfin, en parallèle, l'indène ($c\text{-C}_9\text{H}_8$), le premier PAH purement carboné, a été détecté en 2021 [Cernicharo et al., 2021; Burkhardt et al., 2021]. Ces nouvelles détections permettent de quantifier l'abondance des hydrocarbures cycliques dans le milieu interstellaire et de proposer des voies de formation des PAHs plus grands qui semblent dominer les spectres IR du MIS.

Les diamondoïdes sont une autre famille de molécules d'intérêt astrophysique qui a été beaucoup étudiée. Ce sont des matériaux carbonés composés d'une ou plusieurs cages de carbone dont la maille principale (la cage de carbone) est la même que celle du diamant. Ils sont extrêmement résistants aux rayonnements ultraviolet (UV) et pourraient être présents dans le milieu interstellaire [Saslaw and Gaustaud, 1969]. A ce jour, ces matériaux ont été détectés sous forme solide dans des météorites [Lewis et al., 1987; Jones et al., 2004]. De nombreuses études ont par la suite été menées pour étudier ces espèces en phase gazeuse [Oomens et al., 2006; Pirali et al., 2007] malgré certaines difficultés à les synthétiser et à les isoler. La forme la plus simple, l'adamantane ($C_{10}H_{16}$), composée d'une seule cage de carbone, ne peut pas être étudiée par spectroscopie de rotation pure à cause de l'absence de moment dipolaire permanent. A ce jour, les données à haute résolution sont peu nombreuses [Pirali et al., 2012; Spaun et al., 2016] au laboratoire et aucun membre de cette famille n'a été détecté par spectroscopie résolue rotationnellement dans le milieu interstellaire.

Plusieurs groupes de recherche en astrophysique de laboratoire se concentrent actuellement sur l'étude des spectres de rotation pure de grandes molécules carbonées dérivées des PAHs dans la gamme spectrale MW afin de permettre leurs détections dans le MIS. Plusieurs équipes possèdent des dispositifs expérimentaux permettant de sonder les spectres de rotation pure à basses fréquences (dans le domaine centimétrique). C'est le cas du groupe du Pr. Schnell [Graneek et al., 2018], du Dr. McCarthy [Thorwirth et al., 2007] et du groupe du PhLAM à Lille avec qui nous collaborons [Goubet et al., 2020]. A plus hautes fréquences, dans le domaine millimétrique, en dehors des études qui sont réalisées dans notre équipe, l'équipe du Pr. Cuisset au LPCA à Dunkerque s'est intéressée à l'étude des spectres de rotation pure de dérivés de PAHs [Roucou et al., 2020]. Plus haut en fréquence, dans le domaine infrarouge, de nombreuses études sont également menées afin de connaître les signatures spectrales de certaines espèces. On peut citer les travaux réalisés sur la lignes AILES du synchrotron SOLEIL [Pirali et al., 2013]. Des set-ups expérimentaux permettant de mesurer les spectres infrarouges d'espèces dans des conditions de jet supersonique ont également été développés par le Pr. Georges [Dudas et al., 2020] et le Dr. Asselin [Asselin et al., 2019]. A la NASA, le Dr. Allamandola s'intéresse à la chimie du milieu interstellaire en étudiant notamment, en laboratoire, les spectres IR des molécules PAHs [Charles W. Bauschlicher et al., 2007]. Alternativement, la technique de refroidissement par gaz tampon (*buffer gaz cooling* en anglais) ouvre des perspectives très intéressantes pour la spectroscopie de molécules lourdes à haute résolution comme la résolution de la structure rotationnelle de plusieurs bandes vibrationnelles de C_{60} [Changala et al., 2019].

Dans le but de permettre la détection de nouvelles molécules apparentées aux PAHs dans le milieu interstellaire, ce travail de thèse s'est en partie consacré à l'analyse des spectres de rotation pure, au laboratoire, dans une gamme spectrale similaire à celle couverte par les radiotélescopes, de plusieurs molécules stables composées de cycles ou de cages carbonées et d'un (ou plusieurs) groupement(s) nitrile. Celles-ci sont au nombre de cinq et leurs représentations moléculaires sont données dans le tableau 1.1 à la page 48. Il s'agit des molécules de cyanoadamantane (AdaCN), d'isocyanoadamantane (AdaNC), de 1,2-dicyanobenzène (1,2-DCB), de 1,3-dicyanobenzène (1,3-DCB) et de phénylpropionitrile (PhC_3N).

Chapitre 2

Rappel de spectroscopie

De nombreux ouvrages décrivent les concepts de spectroscopie moléculaire théoriques et expérimentaux [Gordy and Cook, 1970; Bernath, 1995; Merkt and Quack, 2011]. Dans la suite de ce chapitre, je rappellerai brièvement quelques principes adaptés à nos études.

On se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de séparer le mouvement des électrons du mouvement des noyaux [Born and Oppenheimer, 1927] :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot} \quad (2.1)$$

Avec, \hat{H}_{tot} l'Hamiltonien total, \hat{H}_{el} l'Hamiltonien électronique, \hat{H}_{vib} l'Hamiltonien de vibration, \hat{H}_{rot} l'Hamiltonien de rotation. On s'intéresse ici au mouvement de rotation de la molécule. Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger qui peut alors s'écrire, pour les mouvements de rotation :

$$\hat{H}_{rot}\psi_{rot} = E_{rot}\psi_{rot} \quad (2.2)$$

Avec ψ_{rot} la fonction d'onde rotationnelle et E_{rot} la valeur propre de l'Hamiltonien rotationnel, l'énergie rotationnelle qui correspond à l'énergie des niveaux rotationnels. Le mouvement de rotation est décrit dans un repère défini par trois axes (a , b et c) dont l'origine est choisie comme étant le centre de masse de la molécule. Il est alors possible de définir des moments d'inertie, I , selon chaque axe [Bernath, 1995] :

$$I_x = \sum_i m_i r_{\perp i}^2 \quad (2.3)$$

Avec m_i la masse de l'atome i considéré et $r_{\perp i}$, la plus courte distance entre l'atome i et l'axe x (avec $x = a, b, c$). On définit donc trois moments d'inertie, I_a , I_b et I_c et les axes principaux d'inertie a, b et c sont définis afin de vérifier l'inéquation $I_a \leq I_b \leq I_c$. En fonction des valeurs relatives des différents moments d'inertie, les molécules (ou toupies) se classent en plusieurs catégories [Gordy and Cook, 1970; Merkt and Quack, 2011] :

- Molécule linéaire (molécule diatomique incluse) : $I_a = 0, I_b = I_c$
- Toupie sphérique : $I_a = I_b = I_c$
- Toupie symétrique :
 - Allongée (prolate) : $I_a < I_b = I_c$

- Aplatie (oblate) : $I_a = I_b < I_c$
- Toupie asymétrique : $I_a < I_b < I_c$

A partir de ces moments d'inertie, il est possible de définir les constantes rotationnelles A , B et C (en MHz) comme suit [Bernath, 1995] :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \times 10^{-6}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \times 10^{-6}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \times 10^{-6} \quad (2.4)$$

Avec h la constante de Planck ($3,99 \times 10^{13} \text{ amu} \cdot \text{Å}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), et $I_{a/b/c}$, les moments d'inertie selon les axes a, b ou c (en $\text{amu} \cdot \text{Å}^2$).

Il est alors possible de déterminer l'Hamiltonien qui va régir les mouvements de rotation pour chacune de ces toupies. Pour décrire l'énergie des niveaux rotationnels, on utilise tout d'abord l'approximation d'un rotateur rigide perturbé par de la distorsion centrifuge. En effet, lors de la rotation, les liaisons vont s'étirer sous l'effet de la force centrifuge. L'Hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{rot} = \hat{H}_{rr} + \hat{H}_{dc} \quad (2.5)$$

L'indice rr indique l'hamiltonien qui rend compte du mouvement de rotation d'un rotateur rigide et l'indice dc correspond à l'hamiltonien qui rend compte de la distorsion de la molécule sous l'effet de la force centrifuge. Il est alors possible de déterminer les valeurs propres de l'Hamiltonien correspondant aux énergies des niveaux rotationnels. L'énergie d'une transition entre deux niveaux rotationnels s'exprime comme suit :

$$\nu_{rot} = E'_{rot} - E''_{rot} \quad (2.6)$$

L'exposant ' est couramment utilisé pour désigner le niveau de plus haute énergie et l'exposant '' désigne le niveau de plus basse énergie.

Dans le cadre de cette thèse, les spectres de rotation enregistrés proviennent de molécules symétriques et asymétriques. Seuls ces cas seront traités dans la suite de ce chapitre.

2.1 Toupie symétrique

Les molécules AdaCN et AdaNC sont des toupies symétriques. A partir des équations 2.2 et 2.5, il est possible de déterminer les valeurs propres de l'Hamiltonien [Gordy and Cook, 1970] :

$$E_{rot} = \langle J, K | \hat{H}_{rot} | J, K \rangle \quad (2.7)$$

Avec les nombres quantiques : $J = 0, 1, 2, \dots$; $K = -J, -J+1, \dots, +J$. J correspond au moment angulaire total et K la projection de \hat{J} sur l'axe principal de la molécule. Ainsi, l'énergie des niveaux rotationnels d'un état vibrationnel non dégénéré d'une toupie symétrique s'exprime comme suit [Gordy and Cook, 1970] :

$$\begin{aligned}
E_{rot}^{prolate} &= BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 + D_K K^4 \\
E_{rot}^{oblate} &= BJ(J+1) + (C-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 + D_K K^4
\end{aligned}
\tag{2.8}$$

Avec A , B et C , les constantes rotationnelles et D_J , D_{JK} et D_K , les constantes de distorsion centrifuges quartiques.

Pour qu'une transition entre deux niveaux rotationnels soit autorisée, la projection du moment dipolaire sur l'axe de la molécule ne doit pas être nulle [Gordy and Cook, 1970]. Pour une toupie symétrique (oblate ou prolate), les règles de sélection pour les transitions de rotation pure sont : $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ et $\Delta K = K' - K'' = 0$.

2.2 Toupie asymétrique

Les molécules 1,2-DCB, 1,3-DCB et PhC₃N sont des toupies asymétriques. L'équation 2.5 permet également de décrire la rotation de ces toupies. Cependant, il n'est possible de diagonaliser la matrice $\langle J, K_a, K_c | \hat{H}_{rot} | J, K_a, K_c \rangle$ que par bloc. Pour une molécule asymétrique, on utilise les nombres quantiques J , K_a et K_c avec K_a et K_c les projections de \hat{J} sur les axes a et c , respectivement. Dans l'approximation du rotateur rigide, l'Hamiltonien rotationnel peut s'exprimer en définissant le paramètre d'asymétrie κ [Merkt and Quack, 2011] :

$$\hat{H}_{rot} = \frac{1}{2}(A+C)\hat{J}^2 + \frac{1}{2}(A-C)(\hat{J}_a^2 + \kappa\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2)
\tag{2.9}$$

Avec :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}
\tag{2.10}$$

Les valeurs de ce paramètre d'asymétrie, ou paramètre de Ray, sont comprises entre -1 (valeur limite correspondant à une toupie symétrique prolate) et +1 (valeur limite correspondant à une toupie symétrique oblate). Lorsque l'on ajoute les effets de distorsion centrifuge, il n'est plus possible d'écrire une fonction analytique permettant le calcul de l'énergie des niveaux rotationnels. Le Dr. Watson a proposé un hamiltonien réduit permettant d'inclure la distorsion centrifuge dans le calcul des énergies rotationnelles pour les toupies asymétriques [Watson, 1966]. Il existe deux réductions couramment utilisées : la réduction de type A qui permet de traiter des toupies très asymétriques (κ proche de 0) et la réduction de type S préférentiellement utilisée pour calculer l'énergie des toupies légèrement asymétriques ($|\kappa|$ proche de 1).

Les règles de sélection pour les transitions de rotation pure sont les suivantes [Gordy and Cook, 1970] :

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1, \quad \Delta K_a = K'_a - K''_a = 0, \pm 1, \quad K_a + K_c = J \text{ ou } J + 1
\tag{2.11}$$

Plus précisément, différentes règles de sélection s'appliquent en fonction des axes selon lesquels les projections du moment dipolaire sont non nulles. Ils existent trois types de transitions (type a , b ou c) respectant chacune des règles de sélection qui sont données dans le tableau 2.1 [Merkt and Quack, 2011].

Type	Moment dipolaire	ΔJ	ΔK_a	ΔK_c
<i>a</i>	μ_a	$0, \pm 1$	0	± 1
<i>b</i>	μ_b	± 1	± 1	± 1
<i>c</i>	μ_c	$0, \pm 1$	± 1	0

TABLE 2.1 – Règles de sélection pour les différents types de transitions de rotation pure pour une toupie asymétrique.

Par convention, on appelle les transitions respectant $\Delta J = J' - J'' = -1, 0$ et $+1$, les branches *P*, *Q* et *R*, respectivement. De plus, on utilise la notation $\Delta^{K_a} \Delta J$ avec les exposants *P*, *Q* et *R* pour désigner les transitions respectant $\Delta K_a = -1, 0$ et $+1$, respectivement.

2.3 Transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités

A température ambiante, les transitions de rotation pure peuvent être mesurées au sein des différents états vibrationnels excités. C'est notamment le cas pour les molécules AdaCN et AdaNC pour lesquelles le spectromètre d'absorption et le spectromètre chirped-pulse ont pu mesurer des transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental et dans différents états vibrationnels excités. Puisque de telles transitions n'ont été analysées que pour AdaCN et AdaNC, je ne traiterai ce problème que pour des toupies symétriques.

Les mouvements de vibration impliquent de faibles changements de géométrie qui induisent une variation des moments d'inertie et donc des constantes rotationnelles. On observe alors un décalage en fréquence des clusters de raies appartenant aux états vibrationnels excités. Ce décalage est visible sur la figure 1.2 à la page 81. Il est possible de décrire la variation des constantes rotationnelles grâce à l'équation suivante [Gordy and Cook, 1970] :

$$A_v = A_e - \sum \alpha_i (v_i + \frac{d_i}{2}), \quad B_v = B_e - \sum \alpha_i (v_i + \frac{d_i}{2}) \quad (2.12)$$

Avec A_v et B_v les constantes rotationnelles dans l'état vibrationnel v , A_e et B_e les constantes rotationnelles à l'équilibre, α_i des constantes anharmoniques, v_i le nombre quantique de vibration du mode i et d_i la dégénérescence du mode i .

Dans le cas des états vibrationnels dont la dégénérescence est supérieure à 1 des molécules d'AdaCN et d'AdaNC (toupie symétrique), l'interaction de Coriolis couple les mouvements de rotation et de vibration qui provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie (dédoublé de type *l* ou *l-type doubling* en anglais). On utilise un nombre quantique l pour décrire ces états qui dépend du nombre quantique de vibration, $v_i : l_i = v_i, v_i - 2, \dots, -v_i$ [Gordy and Cook, 1970]. Les transitions doivent, en plus des règles de sélection déjà évoquées, respecter la règle : $\Delta l = 0$. L'énergie d'une transition de rotation pure dans un tel état vibrationnel excité est alors donnée par l'équation suivante [Gordy and Cook, 1970] :

$$\nu = 2B_v(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 + 4(2D_J + D_{JK})(J+1)Kl\zeta + \Delta P(J, K) \quad (2.13)$$

avec :

$$\Delta P(J, K) = \pm \frac{(J+1)[(J+1)^2 - (K \mp 1)^2]}{4(K \mp 1)[(1-\zeta)A_v - B_v]} q^2 \text{ avec } q \approx \frac{2B_v^2}{\omega} \quad (2.14)$$

ω correspond à la fréquence du mode de vibration et ζ à la constante de Coriolis. L'équation est valable pour $K \neq l = \pm 1$. Pour les molécules d'AdaCN et AdaNC, nous avons pu observer et analyser les transitions de rotation pure dans le premier état vibrationnel excité ($v_{50} = 1$ avec $l = \pm 1$) de symétrie E correspondant à un mouvement d'agitation (*wagging* en anglais) du groupement CN par rapport au reste de la molécule. La figure 2.1 représente une portion du spectre expérimental de l'AdaCN enregistré avec le spectromètre d'absorption comparé à une figure LWW correspondant à l'analyse combinée des transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental (triangles bleus) et dans le premier état vibrationnel excité pour lequel on observe un dédoublement de type l (en vert pour $l = +1$ et en rouge pour $l = -1$).

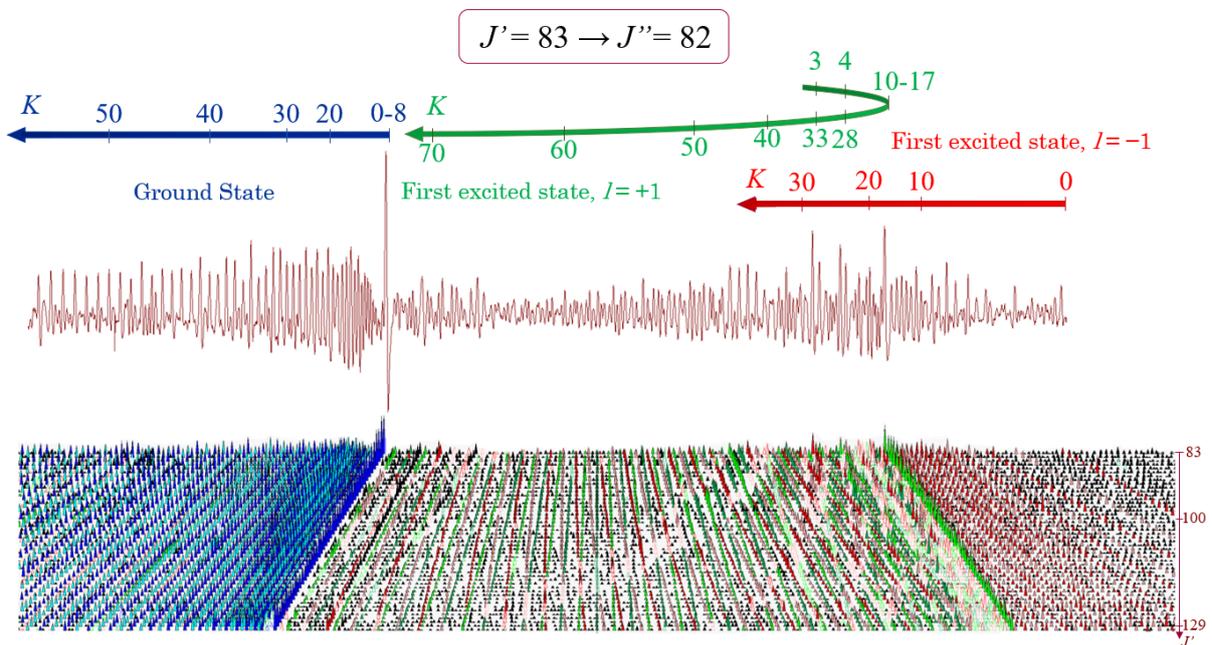


FIGURE 2.1 – Comparaison entre une portion du spectre expérimental de rotation pure de l'AdaCN enregistrée avec le spectromètre d'absorption (en haut) pour la transition $J' = 83 \leftarrow J'' = 82$ vers 141,3 GHz et le diagramme LWW illustrant l'attribution des transitions de rotation pure sous forme de triangle. Les triangles bleus correspondent à des transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental tandis que les triangles verts ($l = +1$) et rouges ($l = -1$) correspondent à des transitions de rotation pure dans le premier état vibrationnel excité ($v_{50} = 1$).

2.4 Interaction quadrupolaire - spin nucléaire

Certains atomes possèdent un spin nucléaire, I , non nul comme l'azote ($I_N = 1$). L'interaction quadrupolaire correspond au couplage du spin nucléaire avec la rotation moléculaire. Le moment angulaire total (comprenant le spin nucléaire) est représenté par F avec [Gordy and Cook, 1970] :

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} \quad (2.15)$$

Le nombre quantique F , donné par $F = J+I, \dots, |J-I|$, est utilisé pour identifier les niveaux d'énergie hyperfins. La fréquence des transitions de rotation pure, perturbée par le couplage quadrupolaire, est donnée par l'équation suivante [Gordy and Cook, 1970] :

$$\nu = E'_{tot} - E''_{tot} = E'_{rot}(J) + E'_q(J, I, F) - [E''_{rot}(J) + E''_q(J, I, F)] = \nu_{rot} + \nu_q \quad (2.16)$$

Avec E_{rot} , les énergies de rotation en l'absence d'interaction quadrupolaire et E_q , l'énergie quadrupolaire. La levée de dégénérescence des niveaux rotationnels induite par l'interaction quadrupolaire a pour effet de "décaler" en fréquence la position de la transition (E_{rot}) d'une valeur E_q . En plus des règles de sélection précédentes, il est nécessaire de respecter $\Delta F = 0, \pm 1$. Par exemple, pour la molécule de 1,2-DCB, le "décalage" en fréquence dû à l'interaction quadrupolaire ν_q est de l'ordre de 100 kHz pour une transition ayant une fréquence $\nu_{rot} = 140$ GHz environ. Dans nos conditions expérimentales, le facteur d'élargissement principal est l'élargissement Doppler. Pour la molécule de 1,2-DCB, on peut estimer une largeur d'environ 150 kHz pour une raie d'absorption de rotation pure enregistrée à 140 GHz. Cette largeur de raie ne permet pas de résoudre la structure hyperfine. Ainsi, aucun des spectres de rotation pure enregistrés à l'ISMO à température ambiante (pour les molécules d'AdaCN, d'AdaNC, de 1,2-DCB et de 1,3-DCB) ne présentent de structure hyperfine. A basse température, en revanche, l'élargissement Doppler est plus faible (environ 18 kHz à 4 K pour une raie enregistré à 14 GHz). Au PhLAM, dans les conditions de jet supersonique, les composantes hyperfines ont pu être mesurées pour les molécules de 1,2-DCB et 1,3-DCB.

Chapitre 3

Spectroscopie des dérivés nitriles des adamantanes

Nous avons étudié deux molécules apparentées à l'adamantane fonctionnalisées par un groupement CN : le cyanoadamantane (AdaCN, $C_{10}H_{15}-CN$) et l'isocyanoadamantane (AdaNC, $C_{10}H_{15}-NC$). Ces molécules sont représentées sur la figure 3.1 (a et b). La présence de ces groupements fonctionnels permet d'induire des moments dipolaires permanents d'environ 4 Debye. Ces deux molécules ont été étudiées à l'ISMO où la structure rotationnelle a pu être résolue par spectroscopie millimétrique et également sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL où les bandes vibrationnelles ont été mesurées par spectroscopie IR. L'analyse des spectres de ces deux molécules a été publiée [Chitarra et al., 2021]. L'article est joint à ce chapitre et contient le contexte général de l'étude, les outils de laboratoire qui ont permis l'acquisition des spectres (millimétrique et IR) ainsi que leurs analyses. Enfin, une discussion sur les procédures d'attribution des raies ainsi que sur les paramètres moléculaires est incluse.

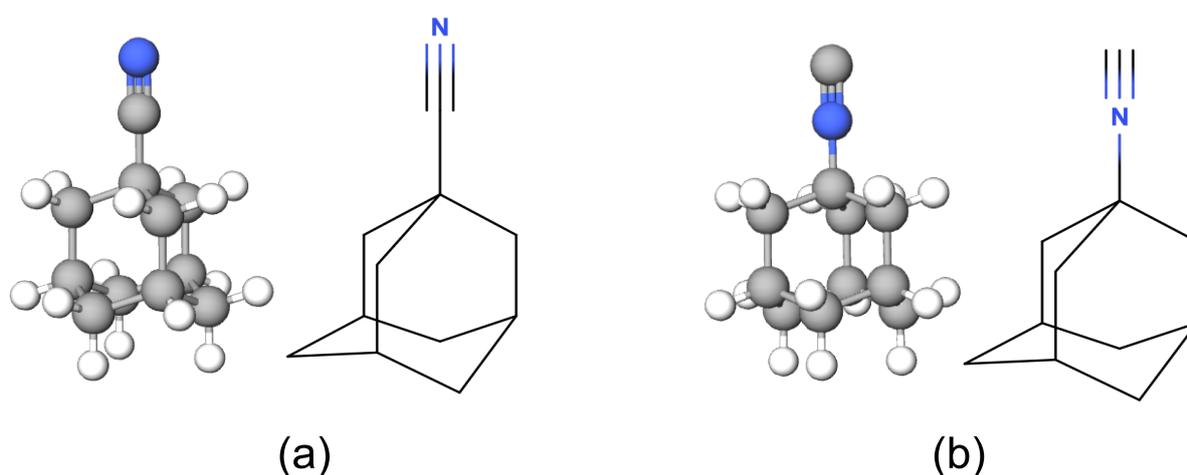


FIGURE 3.1 – Représentation (3D et squelettique) des molécules : (a) cyanoadamantane, (b) isocyanoadamantane.

Rotational and vibrational spectroscopy of 1-cyanoadamantane and 1-isocyanoadamantane

Olivia Chitarra^{a,*}, Marie-Aline Martin-Drumel^a, Zachary Buchanan^b, Olivier Pirali^{a,c}

^a Université Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, 91405 Orsay, France

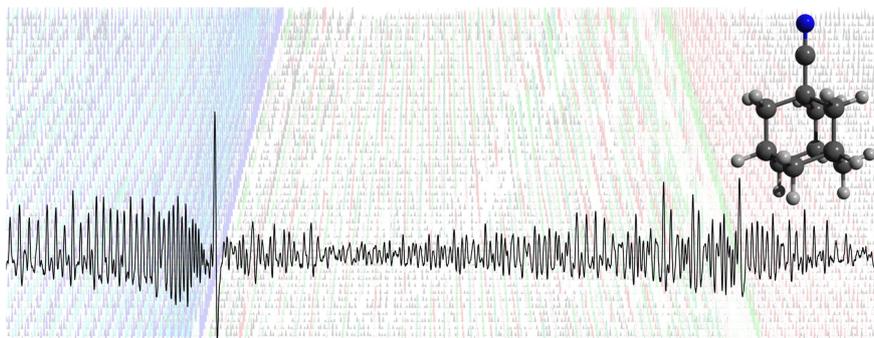
^b Department of Chemistry, The University of California Davis, Davis, CA, USA

^c SOLEIL Synchrotron, AILES beamline, l'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Abstract

Because of their high stability, the presence of diamond-type molecules has long been suspected in the interstellar medium, a hypothesis supported by the extraction of diamond nanocrystal from some meteorites. We report the rotational and vibrational investigation of two polar derivatives of adamantane ($C_{10}H_{16}$), 1-cyanoadamantane ($C_{10}H_{15}-CN$) and 1-isocyanoadamantane ($C_{10}H_{15}-NC$), using room temperature gas phase absorption spectroscopy. Pure rotational spectra have been recorded at millimeter wavelengths (75–220 GHz) while vibrational spectra were obtained in the far- and mid-infrared domains ($50-3500\text{ cm}^{-1}$). Quantum chemical calculations have been performed on these two C_{3v} rotors to support the spectral analysis enabling the assignment, for both species, of more than 7000 pure rotational transitions in the ground (A_1 symmetry) and first vibrationally excited (E symmetry) states, and of most of the infrared active bands. The pure rotational lines were fit to their experimental accuracy using a symmetric-top Hamiltonian. Our study provides all necessary information for an active search of these species in space.

This article is part of the special issue [Laboratory Spectroscopy for Astrophysics: Festschrift for Stephan Schlemmer](#)[†].



Keywords: Cyano-adamantanes, Rotational and vibrational spectroscopy, Astrophysical relevance

1. Introduction

Diamond-related materials relevance for a wide range of different research areas has motivated a great wealth of studies on these compounds since decades. Within this very large variety of materials, diamondoids possess tridimensional sp^3 hybridized carbon cage structures terminated by hydrogen

atoms conferring exceptional electronic, optical, and mechanical properties to these systems [1, 2, 3] which have received strong interest for various applications such as material science, biomedicine, nanotechnology, and environmental science (see, e.g., reviews on the synthesis and applications of diamondoids in Refs. [4, 5]). In the context of astrochemistry, these molecules have long been suspected to be present in various objects of the universe. Early 1969, based on the high stability of

* olivia.chitarra@universite-paris-saclay.fr

these samples and their resistance to UV photons, Saslaw and Gaustad [6] proposed diamond-like particles to be an important part of the gas and dust material present in space. This hypothesis was confirmed in 1987 by Lewis et al. [7], who extracted nanometer sized diamond material from meteorites, and more recently by Jones et al. [8], who demonstrated the large abundance of these samples in primitive meteorites. In the interstellar medium, a striking agreement between the absorption spectra of synthetic nanodiamond thin films [9, 10] with the unusual emission bands located at 3.43 μm and 3.53 μm of few Herbig AeBe stars (in particular HD 97048 and Elias 1) has been reported by Guillois et al. [11]. To provide complementary insights into the size and structure of the proposed emitters, solid state as well as gas phase infrared (IR) spectroscopy were performed on pure diamondoids, at the molecular level, in the group of J. Oomens [12, 13]. These samples, ranging from adamantane ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) to hexamantane ($\text{C}_{26}\text{H}_{30}$), were provided by the group of Carlson et al. who succeeded in isolating pure samples of large diamondoids using successive distillation processes in petroleum [14]. It is important to note that even though the chemical syntheses of adamantane and some of its derivatives are known since 1957 [15] and that several of these samples are commercially available nowadays, the laboratory synthesis of larger diamondoids only exists for diamantane (2 cages, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$) [16], triamantane (3 cages, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$) [17], tetramantane (4 cages, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}$) [18], and pentamantane (5 cages, $\text{C}_{26}\text{H}_{32}$) [18]; the field thus remains very active in organic chemistry because of the exceptional properties of these materials [4]. The relatively recent access to pure molecular samples of large diamondoids from the Carlson group (up to undecamantane, 11 cages), opened the possibility to characterize their optical properties in the astrophysical context [19] and compare it to the infinite diamond lattice [20]. In addition to all these spectroscopic characterizations of the neutral molecules, laser-based IR multi-photon dissociation spectra were obtained for the dehydrogenated cationic forms of adamantane [21] as well as diamantane and triamantane [22].

Similarly to the well studied polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) species, the smallest samples of the diamondoid family lack permanent dipole moment (the lightest diamondoid which exhibits a relatively small permanent dipole moment is tetramantane) preventing their searches in

the interstellar medium using powerful radioastronomy observational platforms (e.g., GBT, NOEMA, ALMA). In the laboratory, rotational structure information on the smallest samples, e.g., the tetrahedral species adamantane and its N-substituted derivative hexamethylenetetramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), has been obtained using gas phase mid-IR and far-IR spectroscopy techniques. Spectra recorded at the SOLEIL synchrotron facility enabled the observation of the most intense IR-active bands in the 400–1500 cm^{-1} range [23, 24, 25] while the powerful technique of buffer gas cooling allowed the investigation of the congested 3 μm region in rotationally cold conditions [26]. The recent interstellar detections of several hydrocarbons containing a cyano functional group by the GOTHAM team, i.e., benzonitrile ($\text{c-C}_6\text{H}_5\text{-CN}$) [27, 28], cyanocyclopentadiene ($\text{c-C}_5\text{H}_5\text{-CN}$) [29], the cyanopolyne HC_{11}N [30], and cyanonaphthalenes ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-CN}$ [29, 30]) open up the possibility of detecting other families of functionalized large C-bearing species possessing a strong permanent dipole moment.

In this context, we have investigated the rotational and vibrational absorption spectra of the 1-cyanoadamantane ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CN}$, hereafter AdaCN) and 1-isocyanoadamantane ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NC}$, hereafter AdaNC) molecules (Fig. 1). To our knowledge, a single high resolution spectroscopic investigations has been reported on these samples. Chadwick et al. [31] measured 4 transitions of AdaCN, with unresolved K structures, around 30 GHz allowing a first estimation of the B rotational constant in the ground and 3 vibrationally excited states. In the present work, the pure rotational spectra of AdaCN and AdaNC have been recorded at room temperature in the millimeter-wave region allowing the determination of accurate rotational constants in the ground and first excited vibrational states. In addition, we measured their gas-phase vibrational spectra in the 50–3500 cm^{-1} spectral range at room temperature and we performed quantum chemical calculations to support the analysis. The paper contains the experimental and computational details in section 2, the results and discussion are presented in section 3.

2. Laboratory methods

2.1. Samples

Samples of AdaCN (97 % purity) and AdaNC (95 % purity) were purchased from Sigma Aldrich and

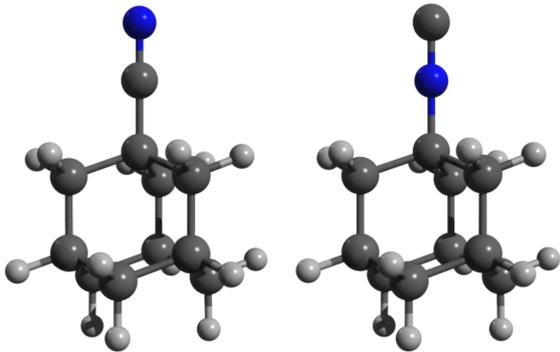


Figure 1: Molecular structure of the AdaCN (*left*) and AdaNC (*right*) molecules (the bond orders are not represented).

used without further purification.

2.2. Infrared spectroscopy

The vibrational spectra of AdaCN and AdaNC have been recorded on the AILES beamline of SOLEIL synchrotron using a Fourier-transform interferometer (Bruker IFS 125) and a long absorption pathlength cell; an experimental set-up often employed to record absorption spectra of relatively large molecules (see for example Ref. [32]). In the mid-IR range ($600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), the interferometer was equipped with a KBr beamsplitter together with a liquid-nitrogen cooled HgCdTe detector, and in the far-IR range ($50\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) a $6\text{ }\mu\text{m}$ mylar composite beamsplitter and a liquid He cooled bolometer detector were used. The room temperature vapor pressure (a few μbar) of the samples was injected in the multi-pass cell allowing for 150 m absorption pathlength. The set of windows separating the absorption cell and the FT interferometer were made of ZnSe (0.5° wedged) when recording the mid-IR spectra and of $50\text{ }\mu\text{m}$ thick polypropylene films when recording the far-IR spectra.

The black upper traces of Fig. 2 show the absorption spectra of both AdaCN and AdaNC recorded in the far-IR and mid-IR spectral ranges, respectively. The spectra consist of the co-addition of 500 scans recorded with a spectral resolution of 1 cm^{-1} . Because the vibrational bands are broad, yielding rotationally unresolved features, we estimate the accuracy of the band positions to be a few cm^{-1} in average for all the bands. Attempts to resolve the rotational structure of the far-IR bands have been undertaken using the synchrotron radiation extracted by the AILES beamline and the highest

spectral resolution of the FT interferometer (about 30 MHz), without success. The high density of lines and the presence of numerous hot bands, involving several quanta of low frequency modes populated at room temperature, are causing significant spectral congestion.

2.3. Millimeter-wave spectroscopy

The rotational spectra of both molecules were recorded using an absorption set-up adapted to investigate the millimeter and sub-millimeter wave spectra of non reactive species [33]. The spectrometer consists of a radio-frequency synthesizer feeding a solid-state multiplication chains from Radiometer Physics GmbH (RPG) or Virginia Diode Inc. (VDI) covering the $75\text{--}950\text{ GHz}$ range. The absorption cell is a 2 m long, 50 mm inner diameter Pyrex tube equipped with Teflon windows at both ends. The spectra were recorded in the $75\text{--}220\text{ GHz}$ range, where the most intense absorption signals are expected at room temperature for both species. We used a frequency modulation scheme associated with a second harmonic phase sensitive lock-in detection. The modulation frequency was set to 48.157 kHz for all recordings. The modulation depth, the time constant, and the frequency steps depend on the spectral region studied, on the absorption signal, and on the line density of the spectrum. The vapor pressure of both samples (in the μbar range at room temperature) was injected in the cell using a constant slow flow of gas ensured by a turbomolecular pump. To record the absorption spectrum of AdaCN in the $75\text{--}110\text{ GHz}$, we injected about $3.3\text{ }\mu\text{bar}$ of the sample in the cell; we chose a modulation depth corresponding to 130 kHz, a time constant of 100 ms, and a frequency step of 30 kHz. In the $140\text{--}220\text{ GHz}$ range, the pressure was $1.7\text{ }\mu\text{bar}$, the frequency depth was set to 260 kHz, the time constant was 20 ms, and the frequency step was 30 kHz. For the $75\text{--}110\text{ GHz}$ spectrum of AdaNC, the pressure was $1.7\text{ }\mu\text{bar}$, the frequency depth was 130 kHz, the frequency step was set to 30 kHz, the time constant was 100 ms. Finally, we used a 260 kHz frequency depth, 50 kHz frequency step, and 50 ms time constant to record the AdaNC spectrum in the $140\text{--}220\text{ GHz}$ range. The line position accuracy is estimated based on the signal-to-noise ratio of the transitions: for AdaCN a unique value of 30 kHz is used over the whole spectral range while for AdaNC 30 kHz and 50 kHz are used in the $75\text{--}110\text{ GHz}$ and $140\text{--}220\text{ GHz}$ ranges, respectively.

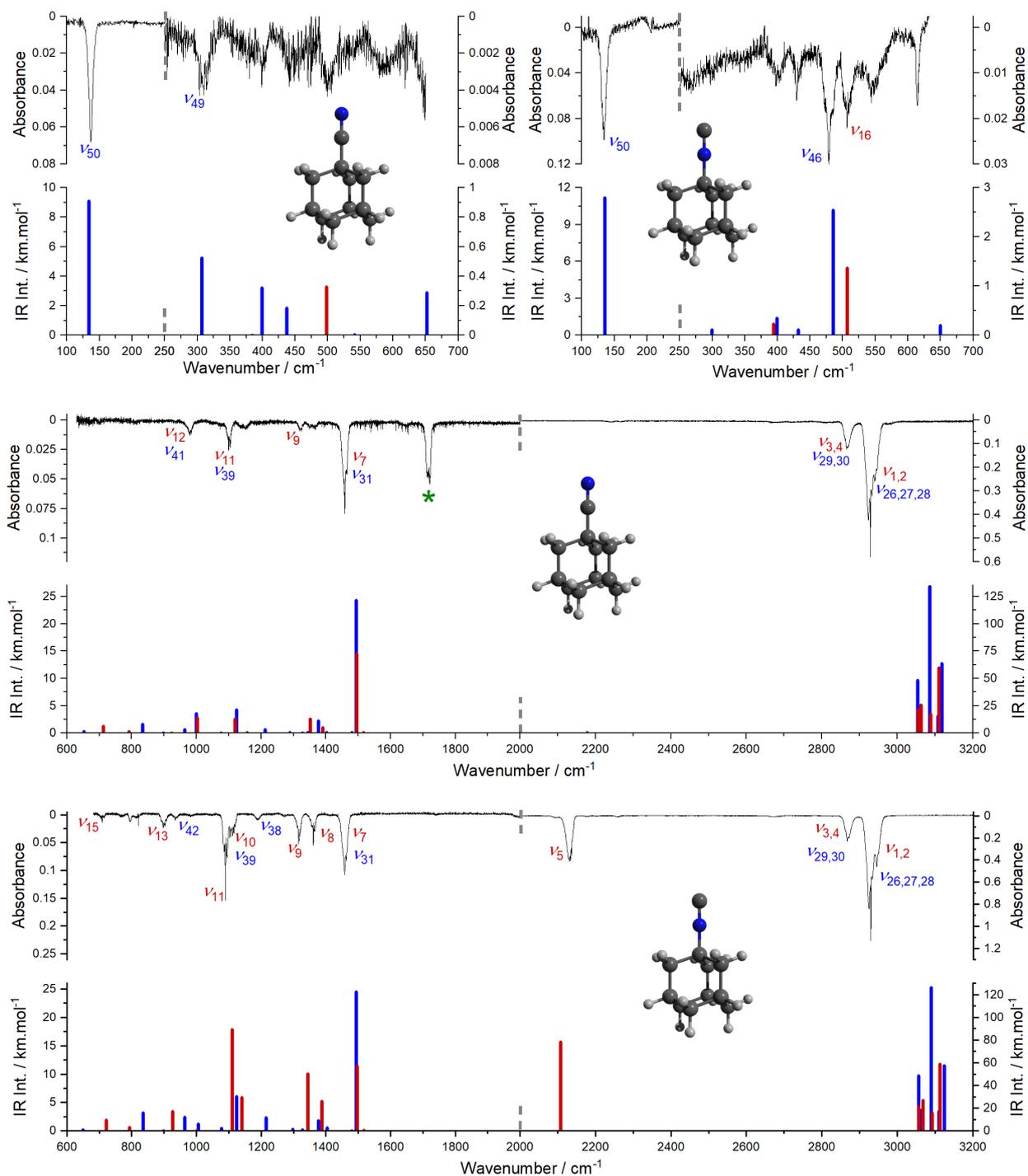


Figure 2: Far-IR (top traces) and mid-IR (middle and bottom traces) of AdaCN (top left and middle) and AdaNC (top right and bottom) recorded using the FT-IR interferometer of the AILES beamline at SOLEIL. Black traces correspond to the experimental absorbance spectra and stick plots correspond to calculated band positions at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Vibrational bands of E symmetry are represented in blue, and those of A_1 symmetry in red. Note the different intensity scale for the lower and upper frequency region of each spectrum (split at 250 cm^{-1} in the far-IR and 2000 cm^{-1} in the mid-IR). The band identified by an asterisk in the mid-IR spectrum of AdaCN (middle panel) arises from an impurity containing a carbonyl group.

The black traces of Fig. 3 show a portion of the pure rotation spectrum of AdaCN recorded in our work. The left part of the figure shows a portion recorded in the 166.5–171 GHz region, where 3 dense clusters of a -type transitions involving the ground vibrational state (GS) as well as few excited states (ES) populated at room temperature can be clearly observed. The right part of the figure gives a zoom into one K ladder involving GS pure rotation transitions with $J' = 99$.

2.4. Quantum chemical calculations

In order to support the analysis of the rotational and vibrational spectra of AdaCN and AdaNC, we performed quantum chemical calculations using the Gaussian09 software [34]. Geometry optimization as well as the energies of vibrational states in the harmonic approximation were calculated using MP2 method and cc-pVTZ basis set [35]. The optimized equilibrium structures are reported in the supplementary material and represented on Fig. 1.

3. Results and discussion

3.1. Spectroscopic considerations

Both AdaCN and AdaNC molecules belong to the C_{3v} group of symmetry and possess a 1A_1 electronic ground state, 75 vibrational degrees of freedom, and 50 vibrational modes. The irreducible representation for the vibrational modes is:

$$\Gamma = 17 A_1 \oplus 8 A_2 \oplus 25 E \quad (1)$$

The A_1 and E vibrational bands are labeled parallel and perpendicular bands, respectively. Those of A_2 symmetry are IR inactive. Concerning the rotational structure of the molecules, both species are symmetric tops with calculated permanent dipole moments along the a axis of symmetry of 4.9 Debye for AdaCN and 4.2 Debye for AdaNC. We used the conventional equation to calculate the energy levels of both molecules in their GS and ES [36] as implemented in the Pickett's CALPGM software:

$$\begin{aligned} E_v(J, K, l) = & B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 \\ & - D_{Jv} J^2(J+1)^2 - D_{JKv} J(J+1) K^2 \\ & - D_{Kv} K^4 \\ & - 2A_v K l \zeta + 2[(2D_{Jv} + D_{JKv}) J(J+1) \\ & + (2D_{Kv} + D_{JKv}) K^2] K l \zeta + P(J, K, l) \\ & + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

with :

$$P(J, K, l) = \pm \frac{[J(J+1) - K(K \mp 1)]}{8(K \mp 1)} \quad (3)$$

$$\times \frac{[J(J+1) - (K \mp 1)(K \mp 2)]}{[(1 - \zeta)A_v - B_v]} q^2 \quad (4)$$

where :

$$q \approx \frac{2B_v^2}{\omega} \quad (5)$$

In equations (3)–(5), J and K are the rotational quantum numbers; A and B the rotational constants; D_J , D_{JK} , and D_K the centrifugal distortion constants; v denotes the vibrational state. For singly degenerated states of A_1 symmetry, $\zeta = 0$ and $P(J, K, l) = 0$. For E degenerated vibrational states (e.g., $v_{50} = 1$ in our study), the q parameter is the l -type doubling parameter, ζ is the Coriolis coupling constant, and ω is the fundamental vibrational frequency of the considered E state.

3.2. Assignment of the vibrational spectra

Figure 2 contains panels corresponding to the spectra recorded in the far-IR (upper panels) and mid-IR (middle and lower panels) of AdaCN and AdaNC, plotted in absorbance. At the spectral resolution used, the rotational contour (P-, Q-, R-branches) is distinguishable for some of the bands. Below the experimental spectra (black traces), we plotted the calculated positions and intensities of fundamental parallel bands (involving upper states of A_1 symmetry) in red, and perpendicular bands (involving upper states of E symmetry) in blue. We initially performed a simulation of the rotational contour of these calculated bands using the PGOPHER software [37], but many Q-branches of simulated parallel bands showed largely overestimated intensities (most likely because the same rotational constants were used for the upper and lower states) which complicated the assignment procedure rather than supported it. We preferred comparing the experimental trace with simple vertical bars corresponding to the frequencies and intensities of the calculated vibrational bands, directly available from the output files of Gaussian. Using this graphical comparison, we report in table 1 the proposed band assignments of the IR spectra for both molecules.

At first sight, the vibrational spectra of both AdaCN and AdaNC are very similar to the parent adamantane molecule and higher diamondoid

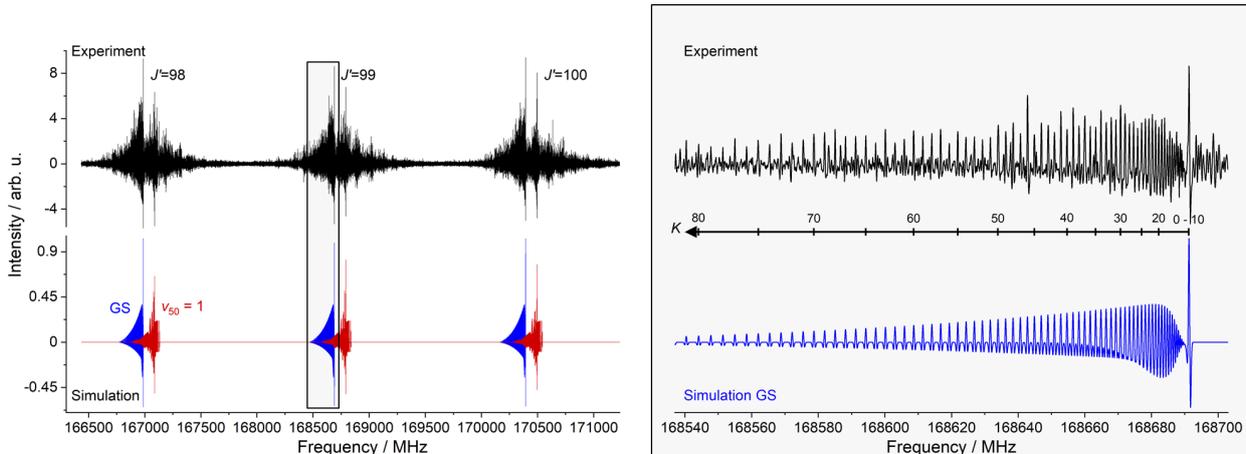


Figure 3: *Left*: 5 GHz portion of the millimeter-wave spectrum of AdaCN recorded in the 140–220 GHz spectral range displaying 3 clusters of *a*-type transitions involving $J' = 98$, $J' = 99$ and $J' = 100$. *Right*: Zoom onto one cluster of GS pure rotation transitions involving $J' = 99$. The black traces represent the experimental spectrum. The red and blue traces correspond to pure rotation transitions within the GS and $\nu_{50} = 1$, respectively, simulated using the final set of parameters (see the discussion). To enable visual comparison with the experimental trace, the plotted simulations correspond to the second derivative of the traces obtained with the PGOPHER software a full width at half maximum of 250 kHz (gaussian shape).

species [12]. For both species, several intense (more than 100 km/mol) CH stretching modes absorb in the 3000 cm^{-1} region leading to two distinct features located around 2860 cm^{-1} and 2930 cm^{-1} and dominating the IR spectrum. All the other bands appear much weaker (few km/mol) with the exception of the scissoring mode bands located at about 1500 cm^{-1} (ν_7 and ν_{31}) with calculated intensities of about 20 km/mol for both species. In the case of AdaNC, an additional intense band corresponding to the CCN asymmetric stretching mode (ν_5) is calculated at 2108 cm^{-1} with an intensity of 78 km/mol. It is assigned to the 2133 cm^{-1} feature in the experimental spectrum with good confidence. In the case of AdaCN, the equivalent asymmetric stretching mode appears very weak both in the calculated and experimental spectra, but an intense feature is detected at about 1718 cm^{-1} and has no counterparts in the calculated spectrum. Because of its location and intensity, this band most likely arises from a contaminant containing a carbonyl group. The vibrational bands associated to CO stretching modes are extremely intense and a band at a similar energy (1740 cm^{-1}) has been observed for the CO stretching mode of 1-aza-adamantan-4-one ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$) [33] which was the most intense feature of its IR spectrum. In the hypothesis that the 1718 cm^{-1} feature arises from a molecule similar to adamantanone ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$), its vibrational spectrum certainly affects other spectral regions of the

AdaCN spectrum, in particular the CH stretching mode regions. We were not able to identify unambiguously any additional vibrational bands to guide our search for the nature of the impurity present in our sample.

Beside the relatively intense bands discussed above, the mid-IR experimental spectra exhibit several weaker bands located between 900 and 1400 cm^{-1} . The comparison with the calculated spectra allows us to propose assignments for some of these features (Table 1).

The far-IR spectra of both molecules (see the upper panel of figure 2) exhibit weak absorption bands corresponding mostly to deformations of the carbon cages. The calculated spectra are in good agreement with our experimental recordings and allow us to propose several relatively secure assignments. Note that for both AdaCN and AdaNC, the lowest frequency mode located around 135 cm^{-1} is assigned to a wagging of the CN group with respect to the rest of the carbon cage (ν_{50}). They are actually the most intense bands observed in the far-IR region (with calculated intensities of about 10 km/mol).

In absence of anharmonic calculations, the Calc./Exp. values can be compared with scaling factors commonly used in the literature [see, e.g., Ref. 12]. For both species, in the CH stretching region we obtain an average ratio of 0.94 while in the mid-IR range ($500\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$) an average ratio of 0.98 is found. These values are in very good

agreement with the expected scaling factor of 0.95 recommended by the NIST for MP2/cc-pVTZ harmonic calculations [38].

3.3. Assignment of the rotational spectra

As in previous studies concerning the spectroscopy of relatively large C-bearing species, the high density of lines complicates the assignment of the pure rotation spectra. However, the combined use of different programs facilitated and secured the analysis. Our 3-steps assignment procedure is described in the following. (i) Using the results of the quantum chemical calculations and the PGOPHER software [37], we were able to simulate the ground state pure rotational spectra at 300 K and compare the calculated transitions with the experimental traces. A very rough fit of successive clusters of a -type transitions in PGOPHER provides a good estimation of the B_0 rotational constant which can then be inserted in a parameter file for the SPFIT/SPCAT suite of programs [39]. (ii) The calculated energy levels are then used by the LWW program for symmetric tops [40], creating Loomis-Wood plots hence providing a very convenient graphical support to search for branches involving the same K values and increasing values of J . (iii) Finally, all assigned branches are fit using the SPFIT program. Step (ii) and (iii) are performed as an iterative process. This approach has proven to be very efficient when dealing with highly congested spectra involving pure rotation or rotation-vibration transitions.

In the present study, as shown on the right panel of Fig. 3, the K -ladder assignment is not straightforward. Indeed, for low values of K , the high density of lines in a J cluster prevents at first an unambiguous assignment. However, with increasing K values, lines separated by one quantum of K are very well resolved. Therefore, to provide a secure assignment of the K -ladders, we used the LWW software to rapidly assign several tens of branches involving successive values of K and containing values of J typically ranging from $J = K$ up to $J = 100$. The definitive assignment of K was provided by performing fits in SPFIT while the values of K is incremented in all assigned branches. For this part of the analysis, we typically used a subset of more than 50 successive branches to perform the trials fits, and only the B and centrifugal distortion parameters were included in the model. Fig. 4 shows the results of this procedure for the assignment of the GS transitions of the AdaNC

molecule. In this case, we used a subset of 68 successive branches (for a total of 3455 lines) to perform the fits. The upper plot of Fig. 4 provides the results of the fit for our initial guess assignment (represented as “shift of $K = 0$ ”, RMS=73.5 kHz) as well as all results corresponding to shifts of the K values in all branches by $\pm 1, 2, 3, 4$. It is clear that the best fit is obtained when all values of K are shifted by -1 (RMS=41.7 kHz) from the initial assignment. A final confirmation of the K -ladder assignment is obtained by inputting the fitted rotational parameters in PGOPHER. An example of this comparison between the experimental spectrum of AdaNC and 3 simulated spectra produced from the different sets of constants is given on Fig. 4. On the figure, it is clear that while most of isolated lines seem to be well predicted in the simulation, the head of the K -ladder is clearly shifted when changing the assignment of K by one quantum. In this particular case, the initial assignment predicts the position of the band head at lower frequency (few hundreds of kHz) than the experiment. Subtracting one quantum from all values of K in every branch nicely reproduces the position of the band head, confirming the results of the fit. Both the standard deviation and the comparison of the band heads in PGOPHER confirmed our assignments.

Using the assignment procedure described above, we could relatively rapidly perform the assignment and fit of both AdaCN and AdaNC molecules in their vibrational ground state (which possesses A_1 symmetry). The list of fitted GS parameters is given in Table 2 for AdaCN and Table 3 for AdaNC. In the case of AdaCN, 4929 transitions were assigned in $v = 0$ involving K'' values from 0 to 119 and J'' up to 128; and 4375 transitions were assigned in $v_{50} = 1$ with similar J'' and $K'' \leq 91$ values. For AdaNC, 3968 and 3703 lines were assigned in $v = 0$ and $v_{50} = 1$, respectively, with $K'' \leq 91$ and $J'' \leq 123$. In both cases, the present experimental dataset allowed us to accurately fit B , D_J , D_{JK} , and the sextic H_{JK} and H_{KJ} terms (which were added to the model to include branches involving high values of J and K). Because only a -type transitions are observed, the A and D_K constants are kept fixed to the value derived from the equilibrium calculation. The standard deviation of each fit is close to 1.

The agreement between the calculated (equilibrium) and experimental (ground state) values for B is very good (less than 1% relative differ-

Table 1: Vibrational modes of AdaCN and AdaNC calculated at the MP2/cc-pVTZ level and comparison with experimental assignments. Experimental bands are separated into two columns: confident assignments are presented in the column “Assign.” and tentative ones in the column “Prop.”. No scaling factor has been used in the calculated frequencies columns.

ν	AdaCN					AdaNC				
	Calculated ^a		Experimental			Calculated ^a		Experimental		
	Freq.	Int. ^b	Assign.	Prop.	δ^c	Freq.	Int. ^b	Assign.	Prop.	δ^c
A₁ Symmetry										
1	3110	59.5	2927		-5.9	3113	58.7	2928		-5.9
2	3088	17.3	2927		-5.2	3091	27.0	2928		-5.3
3	3062	25.7	2866		-6.4	3067	21.4	2869		-6.5
4	3054	21.2	2866		-6.2	3056	21.4	2869		-6.1
5	2179	0.7		2254	3.4	2108	78.1	2133		1.2
6	1517	0.1				1518	0.1			
7	1495	14.5	1458		-2.5	1496	11.4	1459		-2.5
8	1391	1.0		1358	-2.4	1388	5.2	1361		-2.0
9	1352	2.6		1320	-2.4	1345	10.1	1316		-2.1
10	1157	0.2				1141	5.9	1111		-2.6
11	1120	2.6	1099		-1.8	1110	17.8	1089		-1.9
12	1003	2.8	979		-2.4	1001	0.1			
13	924	0.1				927	3.4	900		-2.9
14	791	0.3				793	0.6			
15	712	1.2		700	-1.7	722	1.9	709		-1.8
16	498	0.3		501	0.6	507	1.4	507		0.0
17	384	0.01				393	0.2		400	1.6
E Symmetry										
26	3118	63.7	2927		-6.1	3125	57.5	2928		-6.3
27	3107	15.7	2927		-5.8	3109	17.0	2928		-5.8
28	3086	134.1	2927		-5.2	3089	126.1	2928		-5.2
29	3060	21.4	2866		-6.3	3064	18.3	2869		-6.4
30	3054	48.3	2866		-6.2	3056	48.6	2869		-6.1
31	1493	24.3	1458		-2.3	1493	24.5	1459		-2.3
32	1480	0.1				1481	0.04			
33	1403	0.1				1404	0.5			
34	1378	2.2		1358	-1.4	1378	1.8			
35	1345	0.1				1345	0.9			
36	1328	0.04				1328	0.2			
37	1288	0.1				1298	0.3			
38	1212	0.69				1215	2.3	1189		-2.1
39	1124	4.2	1104		-1.8	1124	6.0	1111		-1.2
40	1077	0.007				1078	0.5			
41	1000	3.6	979		-2.1	1006	1.2			
42	963	0.6				964	2.4	936		-3.0
43	898	0.03				899	0.003			
44	834	1.6				835	3.1		793	-5.1
45	652	0.3				650	0.2		614	-5.5
46	541	0.003				486	2.5	478		-1.6
47	437	0.2		442	1.1	432	0.1			
48	399	0.3		397	-0.6	399	0.3		400	0.3
49	307	0.5	309		0.5	300	0.1			
50	134	9.1	137		2.4	135	11.2	134		-1.0

^a Positions (Freq., $\tilde{\nu}$) are given in cm^{-1} and intensities in km/mol . ^b For vibrational bands with an E symmetry, the reported intensity corresponds to the sum of the two equivalent band intensities calculated by Gaussian ^c In % using $\delta = (\tilde{\nu}_{\text{exp.}} - \tilde{\nu}_{\text{calc.}})/\tilde{\nu}_{\text{calc.}} \times 100$

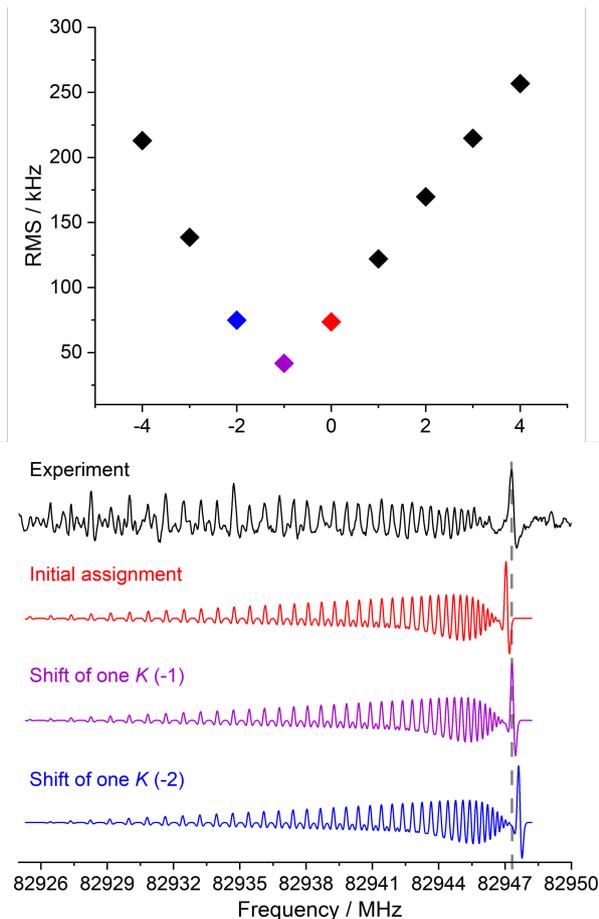


Figure 4: *Upper panel*: Results of different fits of AdaNC involving 68 successive branches plotted against incremented values of K in all assigned branches. The value 0 is our initial guess of K assignment. The lowest value of the RMS (about 42 kHz) indicates unambiguously the definitive assignment of the K ladders which is shifted by -1 from our initial guess. *Lower panel*: Comparison of the experimental spectrum (black trace) with 3 simulated spectra obtained by fitting the line list of GS transitions of AdaNC and applying a shift of -1 and -2 to K in all assigned branches. We clearly see the effect of misassignment of the K ladder by one quantum on the band head.

ence for both molecules). D_J shows a similarly good agreement while D_{JK} has similar values for both molecules but the calculations gave a slightly lower value, leading to a larger discrepancy between observed and calculated parameters for AdaCN. Like adamantane and its derivatives, AdaCN and AdaNC are rigid rotors as reflected by the small values of their centrifugal distortion constants (about 6 orders of magnitude smaller than B).

In addition to the pure rotation in the GS, we as-

signed pure rotation transitions within the first vibrationally excited state (ES), $v_{50} = 1$ (doubly degenerated state of E symmetry). For both AdaCN and AdaNC, $v_{50} = 1$ lies around 130 cm^{-1} above GS, which correspond to about 50% of the ground state population at room temperature. In the ES, the structure of the a -type transitions clusters differs from the GS because of l -type doubling. Fig. 5 displays a small portion of the rotational absorption spectrum of AdaNC, showing a frequency span of 150 MHz around a cluster of GS lines in the 102 GHz spectral region (left part of the figure). A zoom into the cluster of lines involving $v_{50} = 1$ is shown on the right panel of Fig. 5. The splitting between $l = 1$ and $l = -1$ components is well resolved in our spectrum showing line progressions starting a few MHz higher in frequency for the $l = -1$ components. Using an estimated value of $q = 0.36 \text{ MHz}$ for AdaCN and 0.39 MHz for AdaNC (equation 5), we could repeat the GS assignment procedure, using independent Loomis-Wood diagrams for $l = 1$ and $l = -1$. As the lines involving $K = 0$ for $l = -1$ appear isolated, we started the analysis of successive branches rapidly and checked the K assignment, similar to what was done for the GS, by incrementing all values of K in the dataset and finding the lowest standard deviation of the fit. For branches involving $l = 1$, the assignment of the K structure was more complicated due to the branch head involving a multitude of small values of K (e.g., between 7 and 14 for AdaNC, see Fig. 5). As a consequence of the large number of potential assignments, our initial guess for assigning the K values was off by 10 quanta but fitting together $l = 1$ and $l = -1$ allowed us to rapidly find an unambiguous assignment. The results of the fit for the ES dataset are quite similar to the GS in terms of number of assigned transitions and values of J and K included in the fit. The fits, presented in tables 2 and 3, are very satisfactory, both rotational constants and l -type doubling parameters being well determined.

Many unassigned lines grouped in clusters very similar to those assigned but with weaker intensity are present in the experimental spectra of both AdaCN and AdaNC. These lines most likely involve higher vibrational states populated at room temperature. We clearly see on Figure 3 a progression of hot bands involving higher quanta of v_{50} . Despite significant efforts to find a satisfactory analysis for $v_{50} = 2$, we were not able to provide any definitive assignment for the K ladders. One possi-

Table 2: Rotational constants of the ground state and the first excited state of AdaCN. Comparison of the fit with calculations. Values are in MHz unless otherwise noted.

	Eq.	GS		$\nu_{50}=1$ (ES)
	Calc. ^a	Exp.	δ^b	Exp.
Rotational constants				
A	1698.76	[1698.76] ^c		[1698.76] ^c
B	858.47	852.218045 (11)	-0.73	852.771240 (13)
Centrifugal distortion constants				
$D_J \times 10^5$	1.22	1.231404 (47)	0.93	1.241490 (51)
$D_{JK} \times 10^4$	1.23	1.166870 (32)	-5.13	1.157348 (63)
$D_K \times 10^5$	-9.01	[-9.01] ^c		[-9.01] ^c
$H_{JK} \times 10^{11}$		4.443 (13)		4.068 (23)
$H_{KJ} \times 10^{11}$		-6.048 (18)		-5.811 (64)
l-doubling parameters				
$-2A\zeta$				-2700.90 (35)
$\eta_J \times 10^3$				0.823705 (61)
q	0.36 ^d			0.386501 (53)
Relevant fit parameters				
N^e		4929		4375
J''_{\max}, K''_{\max}^f		128,119		128,91
rms			0.033	
σ^g			1.11	

^a Calculated equilibrium value, MP2/cc-pVTZ, this work ^b in % using the formula $\delta = (B_{0 \text{ exp.}} - B_{0 \text{ calc.}})/B_{0 \text{ calc.}} \times 100$ ^c Fixed to the calculated value ^d Calculated value of q in $\nu_{50} = 1$
^e Number of assigned transitions ^f Unitless ^g Reduced standard deviation, unitless

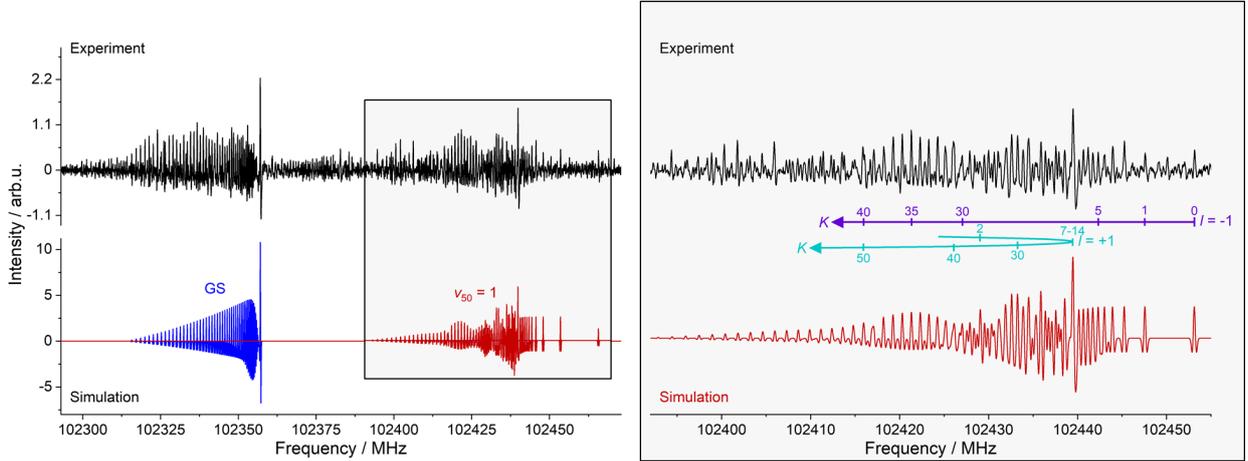


Figure 5: Portion of the pure rotation absorption spectrum of AdaCN showing a cluster of transitions involving $J'' = 57$. Black traces are the experimental spectrum, blue and red traces are simulated spectra in the ground and ν_{50} states, respectively, using the fitted parameters. The right panel shows a zoom of a typical cluster of pure rotation lines within the E symmetry ν_{50} state. As for the AdaCN plots displayed in Fig. 3, the simulations corresponds to the second derivative of the trace obtained using the PGOPHER software for the final set of rotation constants and a full width at half maximum of 250 kHz.

ble reason is that $\nu_{50} = 2$ falls in near coincidence with $\nu_{49} = 1$ (for which we did not succeed to per-

Table 3: Rotational constants of the ground state and the first excited state of AdaNC. Values are in MHz unless otherwise noted.

	Eq.	GS		$v_{50}=1$ (ES)
	Calc. ^a	Exp.	δ^b	Exp.
Rotational constants				
A	1701.93	[1701.93] ^c		[1701.93] ^c
B	889.95	882.475497 (16)	-0.84	883.199299 (20)
Centrifugal distortion constants				
$D_J \times 10^5$	1.27	1.286431 (76)	1.29	1.301015 (92)
$D_{JK} \times 10^4$	1.10	1.099262 (81)	-0.07	1.08068 (13)
$D_K \times 10^5$	-7.78	[-7.78] ^c		[-7.78] ^c
$H_{JK} \times 10^{11}$		4.698 (30)		3.763 (43)
$H_{KJ} \times 10^{11}$		-6.834 (88)		-6.39 (23)
l-doubling parameters				
$-2A\zeta$				-2850.2 (10)
$\eta_J \times 10^3$				1.11643 (12)
q	0.39 ^d			0.41759 (14)
Relevant fit parameters				
N^e		3968		3703
J''_{\max}, K''_{\max}^f		123,91		123,77
rms			0.048	
σ^g			1.01	

^a Calculated equilibrium value, MP2/cc-pVTZ, this work ^b in % using the formula $\delta = (B_{0\text{exp.}} - B_{0\text{calc.}})/B_{0\text{calc.}} \times 100$ ^c Fixed to the calculated value ^d Calculated value of q in $v_{50} = 1$
^e Number of assigned transitions ^f Unitless ^g Reduced standard deviation, unitless

form any assignment either) and might be subject to some perturbations complicating even more the assignment of K branches. The fit files in Pickett’s format (.lin, .par, .fit) are provided in the supporting information.

4. Conclusion

In this work, we provide a spectroscopic study of two cyano containing isomers of adamantane, AdaCN and AdaNC; both species belonging to the C_{3v} point group of symmetry. Both the vibrational (50–3000 cm^{-1}) and pure rotational (75–220 GHz) gas phase spectra of the two molecules were recorded at room temperature and their assignments were supported by quantum chemical calculations. Despite the relatively high density of rotational lines, the unambiguous analysis of the K structure for these heavy symmetric tops species was eased by careful investigation of the effect of successive K -values assignments on the RMS of the

fit and typical spectral fingerprints. Accurate spectroscopic constants have been determined for both the GS and first ES ($v_{50} = 1$) of the two species.

Considering the large dipole moment of the two compounds, close to 4.5 Debye, these cyano-containing molecules appear as promising proxy for the centro-symmetric parent adamantane that possesses no pure rotational spectrum, similar to what has been seen for benzene using benzonitrile. Searches for AdaCN and AdaNC in the interstellar medium can now be undertaken with confidence using the reliable constants derived in this work.

Acknowledgement

This project received funding from the Région Ile-de-France, through DIM-ACAV⁺, from the Programme National “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES, from the “Investissements d’Avenir” LabEx PALM (ANR-10-LABX-0039-PALM), and from the *Agence Na-*

tionale de la Recherche (ANR-19-CE30-0017-01). The authors acknowledge the use of the computing center MésoLUM of the LUMAT research federation (FR LUMAT 2764). Z.S.B. acknowledges support from the Chateaubriand Fellowship of the Office for Science & Technology of the Embassy of France in the United States.

Appendix: Supplementary data

Supplementary data associated with this article (parameter and fit files) are available on ScienceDirect (www.sciencedirect.com).

Author contributions

Olivia Chitarra: Investigation, Formal analysis, Visualization, Writing – review & editing; Zachary Buchanan: Investigation, Writing – review & editing; Marie-Aline Martin-Drumel: Funding acquisition, Investigation, Supervision, Validation, Writing – review & editing; Olivier Pirali: Funding acquisition, Investigation, Supervision, Project administration, Validation, Writing – original draft;

References

- [1] T. Demján, M. Vörös, M. Palumbo, A. Gali, Electronic and optical properties of pure and modified diamondoids studied by many-body perturbation theory and time-dependent density functional theory, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 064308. doi:[10.1063/1.4891930](https://doi.org/10.1063/1.4891930).
- [2] L. Landt, K. Klünder, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, T. Möller, C. Bostedt, Optical response of diamond nanocrystals as a function of particle size, shape, and symmetry, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 047402. doi:[10.1103/PhysRevLett.103.047402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.047402).
- [3] G. A. Mansoori, Diamondoid molecules, in: Rice, SA (Ed.), *Advances in chemical physics*, volume 136 of *Advances in Chemical Physics*, 2007, pp. 207–258.
- [4] H. Schwertfeger, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, Diamonds are a chemist’s best friend: Diamondoid chemistry beyond adamantane, *Angew. Chem. Int.* 47 (2008) 1022–1036. doi:[10.1002/anie.200701684](https://doi.org/10.1002/anie.200701684).
- [5] S. Stauss, K. Terashima, *Diamondoids: Synthesis, Properties, and Applications*, PAN Stanford Publishing, 2017.
- [6] W. C. Saslaw, J. E. Gaustad, Interstellar dust and diamonds, *Nature* 221 (1969) 160. doi:[10.1038/221160b0](https://doi.org/10.1038/221160b0).
- [7] R. S. Lewis, T. Ming, J. F. Wacker, E. Steel, interstellar diamonds in meteorites, *Nature* 326 (1987) 160–162. doi:[10.1038/326160a0](https://doi.org/10.1038/326160a0).
- [8] A. P. Jones, L. B. D’Hendecourt, S.-Y. Sheu, H.-C. Chang, C.-L. Cheng, H. G. M. Hill, Surface CH stretch features on meteoric nanodiamonds, *Astronom. Astrophys.* 416 (2004) 235–241. doi:[10.1051/0004-6361:20031708](https://doi.org/10.1051/0004-6361:20031708).
- [9] H.-C. Chang, J.-C. Lin, J.-Y. Wu, K.-H. Chen, Infrared spectroscopy and vibrational relaxation of CH_x and CD_x stretches on synthetic diamond nanocrystal surfaces, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11081–11088. doi:[10.1021/j100028a007](https://doi.org/10.1021/j100028a007).
- [10] S.-Y. Sheu, I.-P. Lee, Y. T. Lee, H.-C. Chang, Laboratory investigation of hydrogenated diamond surfaces: implication for the formation and size of interstellar nanodiamonds, *Astrophys. J.* 581 (2002) L55–L58. doi:[10.1086/345519](https://doi.org/10.1086/345519).
- [11] O. Guillois, G. Ledoux, C. Reynaud, Diamond infrared emission bands in circumstellar media, *Astrophys. J.* 521 (1999) L133–L136. doi:[10.1086/312199](https://doi.org/10.1086/312199).
- [12] J. Oomens, N. Polfer, O. Pirali, Y. Ueno, R. Maboudian, P. W. May, J. Filik, J. E. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, Infrared spectroscopic investigation of higher diamondoids, *J. Mol. Spectrosc.* 238 (2006) 158–167. doi:[10.1016/j.jms.2006.05.001](https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.05.001).
- [13] O. Pirali, M. Vervloet, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, A. G. G. M. Tielens, J. Oomens, Infrared spectroscopy of diamondoid molecules: New insights into the presence of nanodiamonds in the interstellar medium, *Astrophys. J.* 661 (2007) 919–925. doi:[10.1086/516731](https://doi.org/10.1086/516731).
- [14] J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules, *Science* 299 (2003) 96. doi:[10.1126/science.1078239](https://doi.org/10.1126/science.1078239).
- [15] P. V. R. Schleyer, A simple preparation of adamantane, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3292. doi:[10.1021/ja01569a086](https://doi.org/10.1021/ja01569a086).
- [16] D. Fărcașiu, H. Bohm, P. V. R. Schleyer, Stepwise elaboration of diamondoid hydrocarbons. synthesis of diamantane from adamantane, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 96–102. doi:[10.1021/jo00421a018](https://doi.org/10.1021/jo00421a018).
- [17] F. Hollowood, M. McKervey, R. Hamilton, J. Rooney, Synthesis of Triamantane, *J. of Org. Chem.* 45 (1980) 4954–4958. doi:[10.1021/jo01312a026](https://doi.org/10.1021/jo01312a026).
- [18] J. E. P. Dahl, J. M. Moldowan, Z. Wei, P. A. Lipton, P. Denisevich, R. Gat, S. Liu, P. R. Schreiner, R. M. K. Carlson, Synthesis of higher diamondoids and implications for their formation in petroleum, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 9881–9885. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.201004276>.
- [19] C. W. Bauschlicher, Jr., Y. Liu, A. Ricca, A. L. Mattioli, L. J. Allamandola, Electronic and vibrational spectroscopy of diamondoids and the interstellar infrared bands between 3.35 and 3.55 μm, *Astrophys. J.* 671 (2007) 458–469. doi:[10.1086/522683](https://doi.org/10.1086/522683).
- [20] L. Landt, K. Klünder, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, T. Möller, C. Bostedt, Optical Response of Diamond Nanocrystals as a Function of Particle Size, Shape, and Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 047402. doi:[10.1103/PhysRevLett.103.047402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.047402).
- [21] N. Polfer, B. Sartakov, J. Oomens, The infrared spectrum of the adamantyl cation, *Chem. Phys. Lett.* 400 (2004) 201–205. doi:[10.1016/j.cplett.2004.10.108](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.10.108).
- [22] O. Pirali, H. A. Galue, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, J. Oomens, Infrared spectra and structures of diamantyl and triamantyl carbocations, *Int. J. Mass Spectrom.* 297 (2010) 55–62. doi:[10.1016/j.ijms.2010.05.018](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.05.018).
- [23] O. Pirali, V. Boudon, J. Oomens, M. Vervloet, Rotationally resolved infrared spectroscopy of adamantane, *J. Chem. Phys.* 136 (2012). doi:[10.1063/1.3666853](https://doi.org/10.1063/1.3666853).
- [24] O. Pirali, V. Boudon, N. Carrasco, E. Dartois, Rotationally resolved IR spectroscopy of hexamethylenete-

- tramine (HMT) $C_6N_4H_{12}$, *Astronom. Astrophys.* 561 (2014). doi:[10.1051/0004-6361/201322660](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201322660).
- [25] O. Pirali, V. Boudon, Synchrotron-based Fourier transform spectra of the ν_{23} and ν_{24} IR bands of hexamethylenetetramine $C_6N_4H_{12}$, *J. Mol. Spectrosc.* 315 (2015) 37–40. doi:[10.1016/j.jms.2015.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.02.004).
- [26] B. Spaun, P. B. Changala, D. Patterson, B. J. Bjork, O. H. Heckl, J. M. Doyle, J. Ye, Continuous probing of cold complex molecules with infrared frequency comb spectroscopy, *Nature* 533 (2016) 517. doi:[10.1038/nature17440](https://doi.org/10.1038/nature17440).
- [27] B. A. McGuire, A. M. Burkhardt, S. Kalenskii, C. N. Shingledecker, A. J. Remijan, E. Herbst, M. C. McCarthy, Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($c-C_6H_5CN$) in the interstellar medium, *Science* 359 (2018) 202–205. doi:[10.1126/science.aao4890](https://doi.org/10.1126/science.aao4890).
- [28] A. Burkhardt, R. Loomis, C. Shingledecker, K. L. K. Lee, A. Remijan, M. McCarthy, B. McGuire, Ubiquitous aromatic carbon chemistry at the earliest stages of star formation, *Nat. Astron.* (2021) 1–7. doi:[10.1038/s41550-020-01253-4](https://doi.org/10.1038/s41550-020-01253-4).
- [29] M. McCarthy, K. L. K. Lee, R. Loomis, A. Burkhardt, C. Shingledecker, S. Charnley, M. Cordiner, E. Herbst, S. Kalenskii, E. Willis, C. Xue, A. Remijan, B. McGuire, Interstellar detection of the highly polar five-membered ring cyanocyclopentadiene, *Nat. Astron.* (2020) 1–5. doi:[10.1038/s41550-020-01213-y](https://doi.org/10.1038/s41550-020-01213-y).
- [30] R. Loomis, A. Burkhardt, C. Shingledecker, S. Charnley, M. Cordiner, E. Herbst, S. Kalenskii, K. L. K. Lee, E. Willis, C. Xue, A. Remijan, M. McCarthy, B. McGuire, An investigation of spectral line stacking techniques and application to the detection of $HC_{11}N$, *Nature* (2021) 188–196. doi:[10.1038/s41550-020-01261-4](https://doi.org/10.1038/s41550-020-01261-4).
- [31] D. Chadwick, A. Legon, D. Millen, Microwave-spectra and structures of 1-cyano-Adamantane and 1-iodo-Adamantane, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 68 (1972) 2064–2069. doi:[10.1039/f29726802064](https://doi.org/10.1039/f29726802064).
- [32] M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, C. Falvo, P. Parneix, A. Gamboa, F. Calvo, P. Brechignac, Low-energy vibrational spectra of flexible diphenyl molecules: biphenyl, diphenylmethane, bibenzyl and 2-, 3- and 4-phenyltoluene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22062–22072. doi:[10.1039/c4cp03278k](https://doi.org/10.1039/c4cp03278k).
- [33] O. Pirali, M. Goubet, V. Boudon, L. D’Accolti, C. Fusco, C. Annese, Characterization of isolated 1-aza-adamantan-4-one ($C_9H_{13}NO$) from microwave, millimeter-wave and infrared spectroscopy supported by electronic structure calculations, *J. Mol. Spectrosc.* 338 (2017) 6–14. doi:[10.1016/j.jms.2017.04.020](https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.04.020).
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision B.01, 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [35] T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations .1. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007–1023. doi:[10.1063/1.456153](https://doi.org/10.1063/1.456153).
- [36] W. Gordy, R. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley Interscience Pub., 1970.
- [37] C. M. Western, PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 186 (2017) 221–242. doi:[10.1016/j.jqsrt.2016.04.010](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.04.010).
- [38] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, 2020. URL: <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [39] H. M. Pickett, The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions, *J. Mol. Spectrosc.* 148 (1991) 371–377. doi:[10.1016/0022-2852\(91\)90393-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-0).
- [40] W. Lodyga, M. Kreglewski, P. Pracna, S. Urban, Advanced graphical software for assignments of transitions in rovibrational spectra, *J. Mol. Spectrosc.* 243 (2007) 182–188. doi:[10.1016/j.jms.2007.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.02.004).

Chapitre 4

Spectroscopie des dérivés nitriles des benzènes

Trois molécules dérivées du benzène ont été étudiées au laboratoire durant ma thèse. Tout d'abord, nous avons sélectionné deux molécules composées d'un cycle benzène et de deux groupements nitriles car ce sont des molécules proches du benzonitrile, détecté dans le MIS. Les seconds groupements CN peuvent se placer en position *ortho*, *meta* ou *para* par rapport au premier groupement sur le cycle benzène. Les spectres de rotation pure de ces molécules ont été mesurés à l'exception de la molécule de *para*-dicyanobenzène qui est centrosymétrique et ne possède donc pas de moment dipolaire permanent. Nous avons donc étudié l'*ortho*-dicyanobenzène (ou 1,2-dicyanobenzène, 1,2-DCB), et le *meta*-dicyanobenzène (ou 1,3-dicyanobenzène, 1,3-DCB) dont les géométries sont présentées sur la figure 4.1 (a et b). Leurs spectres ont été mesurés à la fois dans la gamme millimétrique en utilisant le spectromètre d'absorption disponible à l'ISMO et dans la gamme centimétrique avec le spectromètre micro-onde à transformée de Fourier disponible au PhLAM. Ces études ont été publiées [Chitarra, O. et al., 2021] et l'article est joint dans la suite de ce chapitre. Il présente le contexte de cette étude ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour enregistrer les spectres de rotation pure dans les gammes spectrales centimétrique et millimétrique. L'analyse des spectres, les paramètres moléculaires et la recherche des espèces dans le MIS sont également discutés.

Enfin, une dernière étude s'est portée sur le phénylpropionitrile (PhC_3N , voir figure 4.1, c) qui est composée d'un cycle benzène et d'un groupement C_3N . L'intérêt pour cette molécule est né de plusieurs détections : celle du benzonitrile [McGuire et al., 2018] mais également celles des cyanopolyynes (HC_xN avec x , un nombre entier impair). Plusieurs cyanopolyynes ont été détectés dans le milieu interstellaire (de HC_3N détecté en 1971 [Turner, 1971] jusqu'à HC_{11}N détecté en 2021 [Loomis et al., 2021]). La molécule de PhC_3N a donc été étudiée au laboratoire sur une large gamme spectrale allant du domaine centimétrique à l'infrarouge via plusieurs collaborations. Les transitions de rotation pure ont été mesurées dans la gamme centimétrique (6–40 GHz) avec deux spectromètres disponibles au *Center for Astrophysics* (CfA) à Boston. Les mesures ont été étendues à la gamme millimétrique (75–220 GHz) à l'ISMO. Enfin, les bandes vibrationnelles ont été mesurées dans l'infrarouge moyen et lointain (60–3200 cm^{-1}) sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. En utilisant conjointement les spectres expérimentaux enregistrés dans les différentes gammes spectrales et les résultats des calculs de chimie quantique réalisés avec la méthode/ base $\omega\text{B97X-D/cc-pVQZ}$,

environ 25 bandes vibrationnelles ainsi que plus de 6000 transitions de rotation pure ont pu être attribuées. Un jeu de paramètres spectroscopiques qui permet de reproduire toutes les transitions expérimentales (à leurs incertitudes expérimentales près) a pu être déterminé. Ces résultats vont permettre de rechercher la molécule dans les différents environnements du milieu interstellaire. Un article a été publié sur ce travail [Buchanan et al., 2021]. Ma contribution à ce travail étant plus faible que pour les études précédentes, j'ai choisi de ne pas inclure l'article à ce manuscrit de thèse.

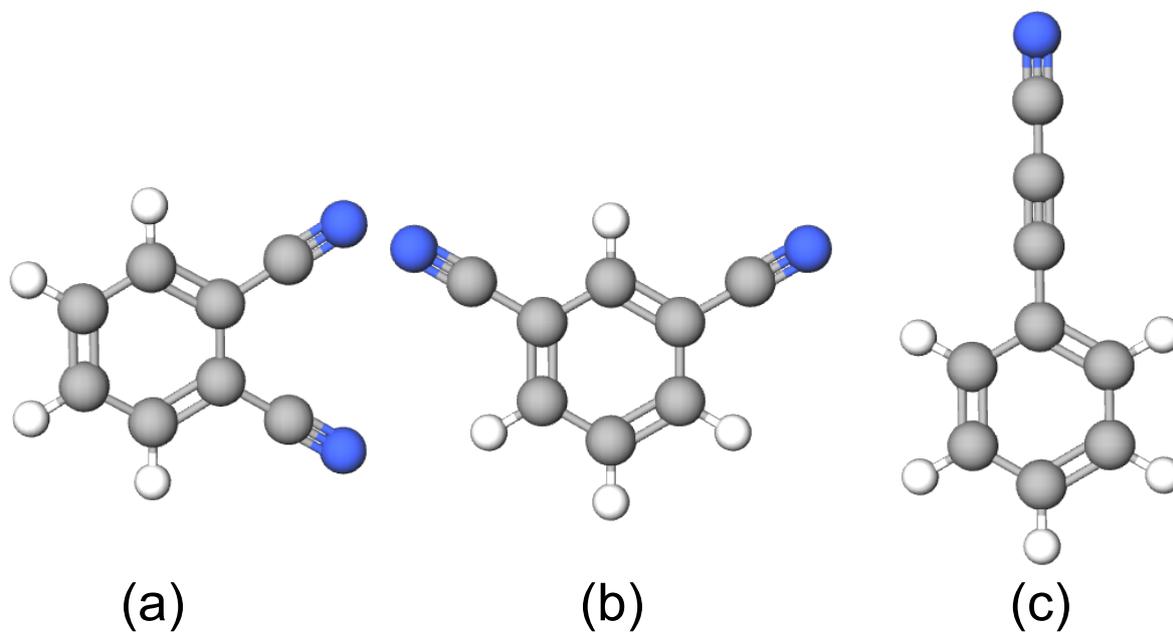


FIGURE 4.1 – Représentation des molécules : (a) 1,2-dicyanobenzène, (b) 1,3-dicyanobenzène et (c) phénylpropionitrile.

Hunting the relatives of benzonitrile: Rotational spectroscopy of dicyanobenzenes [★]

Olivia Chitarra¹, Kin Long Kelvin Lee², Zachary Buchanan³, Mattia Melosso⁴, Brett A. McGuire^{2,5}, Manuel Goubet⁶, Olivier Pirali¹, and Marie-Aline Martin-Drumel¹

¹ Université Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, 91405 Orsay, France
e-mail: olivia.chitarra@universite-paris-saclay.fr, marie-aline.martin@universite-paris-saclay.fr

² Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge MA 02139, USA

³ Department of Chemistry, University of California, Davis, One Shields Ave, Davis, CA 95616, USA

⁴ Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", Università di Bologna, via F. Selmi 2, 40126 Bologna, Italy

⁵ National Radio Astronomy Observatory, Charlottesville, VA 22903, USA

⁶ Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France

ABSTRACT

Context. The recent interstellar detections of -CN containing aromatic species, namely benzonitrile, 1-cyanonaphthalene, and 2-cyanonaphthalene, bring renewed interest in related molecules that could participate in similar reaction networks.

Aims. To enable new interstellar searches for benzonitrile derivatives, the pure rotational spectra of several related species need to be investigated in the laboratory.

Methods. We have recorded the pure rotational spectra of *ortho*- and *meta*-dicyanobenzene in the centimetre and millimetre-wave domains. Assignments were supported by high-level quantum chemical calculations. Using Markov chain Monte Carlo simulations, we also searched for evidence of these molecules towards TMC-1 using the GOTHAM survey.

Results. Accurate spectroscopic parameters are derived from the analysis of the experimental spectra, allowing for reliable predictions at temperatures of interest (i.e. 10–300 K) for astronomical searches. Our searches in TMC-1 for both *ortho*- and *meta*- isomers provide upper limits for the abundances of the species.

Key words. Methods: laboratory: molecular – techniques: spectroscopic – Astrochemistry – ISM: abundances – Submillimeter: general

1. Introduction

The recent interstellar detection of several aromatic species towards the molecular cloud TMC-1, namely benzonitrile (C_6H_5CN , McGuire et al. 2018), 1- and 2- cyanonaphthalenes ($C_{10}H_7CN$, McGuire et al. 2021), and indene (C_9H_8 , Cernicharo 2021; Burkhardt et al. 2021a), raised important questions concerning the formation pathways of such species in the interstellar medium (ISM). In particular, the establishment of benzonitrile as a convenient tracer for benzene in the ISM (Lee et al. 2019) is bringing renewed spectroscopic attention to benzene derivatives, in particular the cyano-containing species. Among these, dicyanobenzenes (hereafter, DCBs), or benzenedicarbonitriles, $C_6H_4(CN)_2$, now appear as potential candidates for interstellar detection; although, to date, the lack of experimental data has prevented such searches. DCB exists under three isomeric forms: phthalonitrile (1,2-DCB or *ortho*-DCB), isophthalonitrile (1,3-DCB or *meta*-DCB), and terephthalonitrile (1,4-DCB or *para*-DCB). For the sake of simplicity, we adopt the *o*-DCB, *m*-DCB, and *p*-DCB notations in the following.

Some interest has surrounded the DCB isomers because these relatively simple derivatives of benzene enable studies regarding the influence of substitution on the structure of the phenyl ring (e.g. Schultz et al. 1986; Williamson et al. 1991;

Higgins et al. 1997; Campanelli et al. 2008). Experimental investigations of DCBs have proven quite challenging, however, because of both their low solubility in common solvents and their low volatility (Barracough et al. 1977), the latter of which has prevented gas-phase vibrational investigations so far. While the first laboratory observation the vibrational spectra of DCBs dates back to the late 1950s (Hadden & Hamner 1959), the first vibrational assignments were only proposed in the late 1970s (Barracough et al. 1977; Castro-Pedrozo & King 1978); these spectra have now been investigated from the infrared down to the terahertz domain (Melinger et al. 2006; Esenturk et al. 2007; Oppenheim et al. 2010). It is worth noting that some discussion surrounds the vibrational assignments, even when supported by quantum chemical calculations (Arenas et al. 1988a,b, 1989; Lopez Navarrete et al. 1993; Higgins et al. 1997; Kumar & Rao 1997; Oppenheim et al. 2010). Recently, the Raman spectrum of *p*-DCB has also been investigated under high pressure conditions (Li et al. 2017). Spectroscopic investigations of the electronic spectra of DCBs have been reported as well, including a few gas phase studies (e.g. Barracough et al. 1977; Fujita et al. 1992). Of note, however, is the work of Fujita et al. (1992), which is the only report to date of a high resolution (i.e. rotationally resolved) spectrum of a DCB. The authors investigated *p*-DCB by laser induced fluorescence and derived rotational constants in the ground and first excited electronic states of the species. Since *p*-DCB is the only DCB isomer that does not possess a permanent dipole moment, and thus cannot be measured

[★] Fit files are available in electronic form at the CDS via anonymous ftp to cdsarc.u-strasbg.fr (130.79.128.5) or via <http://cdsweb.u-strasbg.fr/cgi-bin/qcat?J/A+A/>.

by means of pure rotational spectroscopy, this work provides unique insights into the moments of inertia of the compound. Additionally, the derived experimental rotational constants provide a good testbed for comparison with future quantum chemical calculations.

In this paper, we report on the gas-phase investigation of the pure-rotational spectrum of the two polar DCBs, *o*-DCB and *m*-DCB (Figure 1), in the centimetre- and millimetre-wave domains. The assignment of rotational transitions was assisted by high level quantum-chemical calculations. The line lists derived from this work enable searches for both species in the ISM. For example, in the present work, we searched the GOTHAM survey for evidence of these molecule, combining a forward modelling approach with Bayesian sampling.

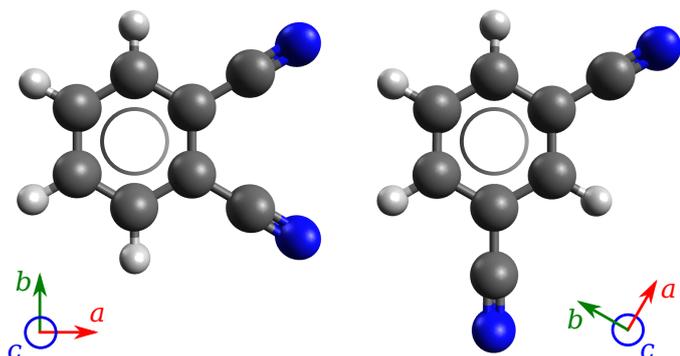


Fig. 1. Molecular representation of *o*-DCB (left panel) and *m*-DCB (right panel), and their principal axes of inertia.

2. Laboratory spectroscopy

2.1. Methods

2.1.1. Samples

Powder samples of *o*-DCB and *m*-DCB (both 98 % purity) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

2.1.2. Quantum chemical calculations and spectroscopic implications

Quantum-chemical calculations were performed using Møller-Plesset second-order perturbation theory (MP2, Møller & Plesset 1934) with triple- ζ correlation-consistent polarised valence basis sets (cc-pVTZ, Dunning 1989). Geometries of *o*-DCB and *m*-DCB were optimised, yielding equilibrium rotational constants and allowing for the multipole moments (i.e. electric dipole and nitrogen quadrupole constants as well as permanent dipole moments) to be estimated from one-electron integrals. Harmonic frequency analysis was also carried out to confirm that the optimised geometries are minimum energy structures and to estimate the value of the centrifugal distortion terms. In order to assess the accuracy of the predicted rotational constants, calculations on *p*-DCB were undertaken at the same level of theory (MP2/cc-pVTZ, harmonic). All the calculations were performed using Gaussian software (G16.B.01 version, Frisch et al. 2016); resulting spectroscopic parameters are reported in Table 1.

From these calculations, both *o*-DCB and *m*-DCB (Figure 1) are shown to be planar molecules belonging to the C_{2v} group of

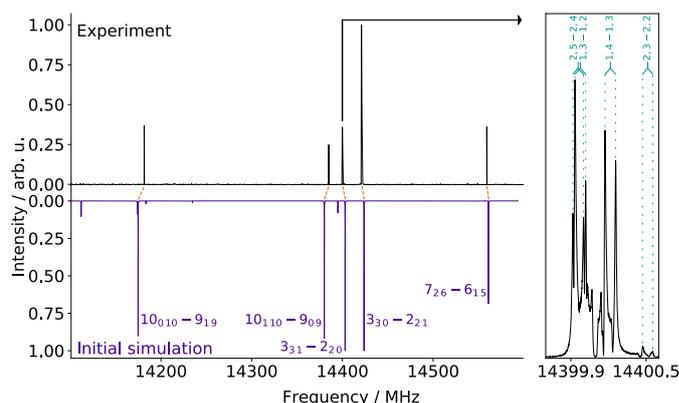


Fig. 2. (Left panel) Initial FTMW survey in search for transitions of *m*-DCB (upper plot in black) and comparison with a simulation of the rotational spectrum of the species using the equilibrium rotational constants and centrifugal distortion terms calculated at the MP2/cc-pVTZ level of theory (lower plot in purple, see Table 1). Dashed-red lines indicate matches between the initial prediction and the actual line position. The simulation was performed using the PGOPHER software for a rotational temperature of 2 K. The quantum numbers assignment is written in the form $J''_{K''_a K''_c} - J'_{K'_a K'_c}$ (in purple). (Right panel) View of the different (i.e. hyperfine and Doppler) components of the $3_{31} - 2_{20}$ transition (as indicated by the arrow). The quantum numbers associated with the assigned transitions are written in form $I', F' - I'', F''$ (in bluish green).

symmetry and possessing large permanent dipole moments, taking values of 7 and 4 Debye along the *a*- and *b*-axes of symmetry, respectively. The existence of three (for *o*-DCB) and two (for *m*-DCB) pairs of equivalent atoms with non-zero spins yields respective ortho/para ratios of 66/78 and 15/21 (see Appendix A for further details on this point).

2.1.3. Centimetre-wave spectroscopy

The pure rotational spectrum of each species has been investigated at the centimetre wavelength using a supersonic jet Fourier-transform microwave (FTMW) spectrometer located at the PhLAM Laboratory (a detailed description of the spectrometer can be found in Refs. Kassi et al. 2000; Tudorie et al. 2011). Samples were introduced in a heated reservoir located behind one of the two cavity mirrors in the high pressure region of the injection line. Similar experimental conditions were used for both *o*-DCB and *m*-DCB: samples were heated up to 413 K in the reservoir to increase their (otherwise low) vapour pressure and seeded in three bars of neon buffer gas. The mixture was subsequently injected into the FTMW chamber using gas pulses of 800 μ s at a 1.5 Hz repetition rate. Rotational temperatures of about 2 K were obtained for both species. Initial surveys were performed close to the predicted frequencies of the most intense transitions expected under jet-cooled conditions (see, e.g. the left panel of Figure 2 for *m*-DCB). Once the first lines were assigned, allowing an improved frequency prediction, systematic line-by-line searches for transitions in the 5–19 GHz range were undertaken.

The nuclear quadrupole hyperfine structure arising from the coupling of the total angular momentum J with the nuclear spins of the two equivalent nitrogen atoms ($I_N = 1$) was resolved for each rotational transition under these experimental conditions. Because of the coaxial arrangement of the supersonic expansion and the cavity, each component was further split into a Doppler doublet, yielding the apparent complexity of the recorded lines

(Figure 2, right panel). The centre frequency of each transition was considered as the average of the two Doppler components, when individual structures could be deciphered (otherwise the features were not included in the fit). Resulting frequencies have an accuracy of about 2 kHz.

2.1.4. Millimetre-wave spectroscopy

Measurements were extended at higher frequency using a (sub)millimetre spectrometer located at the ISMO laboratory (Pirali et al. 2017) for both *o*-DCB and *m*-DCB. The spectrometer consists of a radio-frequency synthesizer (Rhodes & Schwarz, SMF100A), a frequency multiplier chain from either Radiometer Physics GmbH (RPG, 75–110 GHz range) or Virginia Diodes Inc. (VDI, 140–220 GHz range), Schottky diodes for detection, and a lock-in amplifier for signal recovery. The room temperature vapour pressure of each solid sample was injected in a 2 metre-long Pyrex absorption cell equipped with teflon windows on both sides. A slow flow was ensured by a turbomolecular pump, and a pressure of 1–2 μ bar (the maximum possible under our controlled-flow conditions for these relatively low vapour pressure samples) was set in the cell. The rotational spectra of both species were acquired in the 75–110 GHz and 140–220 GHz regions, using 50 kHz frequency steps and a time constant of 100 ms. A 48.157 kHz frequency modulation with a 180 kHz or 360 kHz modulation depth—for the lower and upper frequency region, respectively—was applied to the input radiation. These modulations depth values are about twice as large as those conventionally used in these ranges, but they were chosen so as to increase the otherwise limited signal-to-noise ratio of the spectra. It is worth noting that although this procedure is made at the expense of the full-width-at-half maximum of the transitions, the vast majority of lines remained individually resolved. Under these experimental conditions, the line centre frequency accuracy is of about 50 kHz.

In this spectral region, the hyperfine structure of each rotational transition is unresolved. Because of the $2f$ modulation scheme employed on the detection side, all transitions display a second derivative line shape (Figure 3).

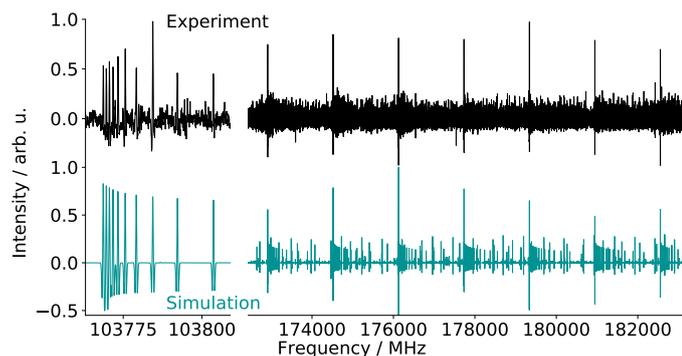


Fig. 3. Portions of the experimental millimetre-wave survey *o*-DCB (upper plots in black) and comparison with a simulation of the rotational spectrum of the species using the final best-fit constants (lower plots in bluish green, see Table 1). The PGOPHER software was used to simulate the spectrum at 300 K, the second derivative of the obtained traces was subsequently calculated to allow for a better comparison with the experimental spectrum. Additional lines present on the experimental spectrum, but not reproduced by the simulation, most likely arise from vibrational satellites (i.e. pure rotational transitions within vibrationally excited states); however, because of their lower relative intensity, no attempt was made to assign them in this work.

2.2. Results and discussion

2.2.1. Strategy of assignment and fit

The SPFIT/SPCAT suite of programmes (Pickett 1991) was used to predict and fit the spectroscopic constants against the assigned transitions. For both *o*- and *m*-DCB species, a Watson A -reduced Hamiltonian in the I' representation was employed (Watson 1977). All transitions were weighted according to their experimental accuracy, that is, 2 and 50 kHz for the centimetre- and millimetre-wave transitions, respectively.

A similar assignment strategy was employed for both species. Because the centimetre-wave transitions show a relatively complex hyperfine and Doppler split structure, we assigned in a first step the centre of each cluster to a virtually unsplit rotational transition (i.e. neglecting the hyperfine structure, hence using only J, K_a, K_c quantum numbers to identify energy levels), thus allowing the experimental determination of the three rotational constants A, B , and C . This significantly eased the subsequent assignment of the millimetre-wave transitions, which enabled the determination of the experimental centrifugal distortion parameters (quartics and sextics). Finally, once the full set of rotational and centrifugal distortion constants was accurately determined, the centimetre-wave transitions were reinvestigated in further detail in order to assign the individual hyperfine components, thus enabling the determination of the nuclear quadrupole coupling constants. The energy levels involved in these transitions were identified using J, K_a, K_c, I, F quantum numbers. Further information about the coupling scheme used in this work is reported in Appendix B.

Centimetre-wave transitions were assigned using the PGOPHER software (Western 2017); one of the useful features of this software is the simulation of the hyperfine structure and Doppler splitting of each transition. For the millimetre-wave transitions, the LWWa software, which allows for convenient graphical assignment using Loomis-Wood plots, was used (Lodyga et al. 2007). All experimental frequencies and fit files are provided in the CDS.

2.2.2. *p*-DCB

Because of its symmetry, the *p*-DCB species does not possess any pure rotational spectrum, but it can however be used to benchmark the quantum chemical calculations performed in this study. The calculated rotational constants have been compared to the experimental ones derived from jet-cooled electronic spectroscopy (Fujita et al. 1992). In the following, the agreement between experiment and theory is assessed by the percentage difference δ between experimental and calculated rotational constants, expressed as follows:

$$\delta = \frac{B_{0\text{exp.}} - B_{e\text{calc.}}}{B_{e\text{calc.}}} \times 100, \quad (1)$$

where B_0 and B_e denote the experimental (vibrational ground state) and calculated (equilibrium) rotational constants (A, B , or C), respectively.

At the level of theory used in this study, δ takes a value of 1% or less (Table 1). Because a similarly good agreement is expected for both *o*- and *m*-DCB, this allowed us to confidently narrow down the spectral windows for the initial searches for these species in the centimetre-wave domain.

Table 1. Experimental spectroscopic constants of *o*-, *m*-, and *p*-DCB; comparison with calculations at the MP2/cc-pVTZ level of theory; and parameters relevant to the fit. Values are in megahertz unless otherwise noted. Since the two N atoms are equivalent, they have identical nuclear quadrupole coupling constants.

	<i>o</i> -DCB			<i>m</i> -DCB			<i>p</i> -DCB		
	Exp. ^a	Calc. ^b	δ^c	Exp. ^a	Calc. ^b	δ^c	Exp. ^d	Calc. ^b	δ^c
Rotational constants									
<i>A</i>	2000.710452 (98)	2012.43	-0.58	2723.018609 (46)	2723.66	-0.02	5594. (15)	5652.23	-1.03
<i>B</i>	1346.325041 (27)	1341.09	0.39	906.419893 (21)	905.57	0.09	713.5 (90)	708.793	0.66
<i>C</i>	804.503123 (25)	804.78	-0.03	679.859840 (15)	679.61	0.04	629.6 (60)	629.813	-0.04
Centrifugal distortion constants									
$\Delta_J \times 10^5$	7.45641 (54)	7.48	-0.28	4.10739 (15)	4.14	-0.69			0.79
$\Delta_{JK} \times 10^4$	-4.02541 (27)	-4.19	-3.87	-4.16931 (11)	-4.32	-3.45			1.46
$\Delta_K \times 10^3$	1.718768 (75)	1.82	-5.79	2.565775 (28)	2.63	-2.56			1.06
$\delta_J \times 10^5$	3.132056 (31)	3.14	-0.40	1.657443 (78)	1.68	-1.40			-0.11
$\delta_K \times 10^5$	-6.54041 (11)	-7.20	-9.15	6.12211 (64)	5.85	4.68			-12.1
$\Phi_J \times 10^{11}$	5.523 (57)			2.1712 (50)					
$\Phi_{JK} \times 10^{10}$	-5.737 (20)			-2.663 (10)					
$\Phi_{KJ} \times 10^9$	1.1015 (59)			0.4702 (37)					
$\Phi_K \times 10^9$	1.911 (18)			4.7834 (65)					
$\phi_J \times 10^{11}$	2.703 (29)			1.0707 (27)					
$\phi_{JK} \times 10^{10}$	-1.645 (15)								
$\phi_K \times 10^9$	1.1220 (24)			2.0409 (88)					
Nuclear quadrupole coupling constants^e									
$\chi_{aa}(\text{N})$	-2.5243 (17)	-2.36	6.69	-2.6816 (39)	-2.53	6.60			-3.97
$\chi_{bb}(\text{N})$		0.42			0.50				2.05
$\chi_{cc}(\text{N})$		1.94			2.03				1.92
$\chi_{bb}(\text{N})-\chi_{cc}(\text{N})$	-1.6256 (52)	-1.52	6.35	-1.3408 (52)	-1.54	-12.06			-1.54
$\chi_{ab}(\text{N})$	[-2.70] ^f	-2.70		[-2.57] ^f	-2.57				0
Relevant fit parameters									
N/n ^g	5767/4071			7561/5695					
$J''_{\max}, K''_{a\max}$	152, 77			173, 58					
rms	0.041			0.045					
σ^h	0.84			0.92					

^a Vibrational ground state from this work. ^b Calculated equilibrium value from MP2/cc-pVTZ, and the one from this work ^c is in %, see equation (1). ^d Vibrational ground state from Fujita et al. (1992). ^e $\chi_{aa}(\text{N})$, $\chi_{bb}(\text{N})$, and $\chi_{cc}(\text{N})$ are equal for both N atoms, while $\chi_{ab}(\text{N})$ takes opposite values. ^f Fixed to the calculated value. The removal of this parameter does not affect the present fit, however, considering its large value for both isomers, it has been kept in the model. ^g Number of assigned transitions (*N*) and of different frequencies (*n*), microwave + millimetre-wave transitions. ^h Reduced standard deviation, unitless.

2.2.3. *o*-DCB

The assignment and fit of *o*-DCB rotational transitions were relatively straightforward. The first rotational transitions in the centimetre-wave domain were found very close to the predictions and in total about 20 rotational transitions were assigned in this range (Figure 4) for a total of 132 hyperfine components (105 different frequencies). In the millimetre-wave spectrum, 5635 rotational transitions were subsequently assigned to 3966 different frequencies because of unresolved asymmetric splitting for some lines.

A fit of all the assigned transitions resulted in the determination of the spectroscopic parameters presented in Table 1. The derived rotational constants are in excellent agreement with the calculated values ($\delta < 1\%$) and all the quartic and sextic centrifugal distortion constants have been determined; the predictions of the quartics show a larger deviation with the experimentally derived values, but the agreement is still very good. To account for the hyperfine structure, two nuclear quadrupole coupling constants, $\chi_{aa}(\text{N})$ and $\chi_{bb}(\text{N})-\chi_{cc}(\text{N})$, were fitted, while $\chi_{ab}(\text{N})$ was kept fixed to its calculated value. The final standard deviation of the fit is slightly lower than 1 (0.84), which most likely

reflects a conservative estimation of the line frequency uncertainties.

2.2.4. *m*-DCB

While the assignment of *m*-DCB transitions in the centimetre-wave domain was straightforward (Figure 2), an original spectroscopic feature displayed in the millimetre-wave spectrum complicated its attribution (the 'R branches display a 'loop', or a double band head; see Appendix C for a detailed description). As for *o*-DCB, all transitions were fitted together to derive a complete set of rotational spectroscopic parameters (Table 1). The same set of spectroscopic constants was adjusted, except ϕ_{JK} which was not required to fit the transitions to their experimental accuracy. Again, the standard deviation of the fit was close to unity (0.92), although slightly higher than that of *o*-DCB which we attribute to the lower signal-to-noise ratio of the *m*-DCB millimetre-wave spectrum.

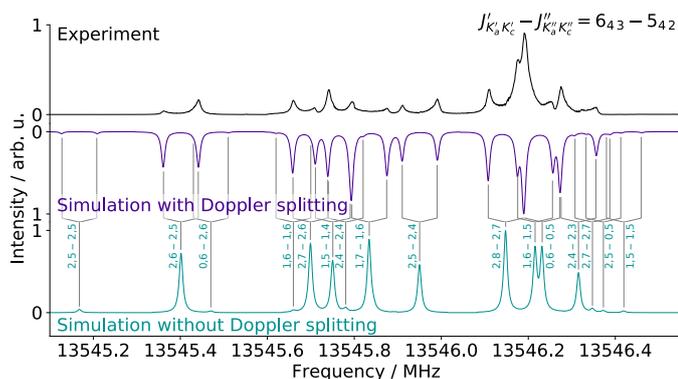


Fig. 4. Example of a rotational transition of *o*-DCB, recorded in the centimetre-wave domain using FTMW spectroscopy (black trace), showing resolved hyperfine lines, and comparison with simulations taking (in purple) and not taking (in bluish green) the Doppler splitting of each components into account (see text). Grey lines indicate the hyperfine components. Simulations were performed using the PGOPHER software and the best set of spectroscopic constants (Table 1). Quantum numbers associated with the assigned transitions are written in form $J'', F' - I'', F''$.

2.3. Partition functions and spectral simulations at various temperatures

Most of the intense transitions at a room temperature of *o*-DCB and *m*-DCB lie in the spectral range covered by our measurements (up to 220 GHz) and they have been assigned in the present study. Frequency predictions from the derived spectroscopic constants are thus expected to be extremely reliable in this spectral region (frequency and/or quantum number extrapolation, however, they can diverge rapidly). Quantitative simulations of line intensities require the use of suitable partition functions, which were determined using the SPCAT (Pickett 1991) programme and the final set of spectroscopic constants (see Appendix D for detailed values). Using these, the rotational spectra of both species can be simulated from room temperature down to a few Kelvin (simulations at 8, 100, and 300 K are reported in Appendix D; the former is relevant for dark molecular clouds).

3. Astronomical searches and implications

3.1. Observations

Benzonitrile, and more recently the naphthalene equivalents 1-cyanonaphthalene and 2-cyanonaphthalene, have been detected in the cold, dark molecular cloud TMC-1 (McGuire et al. 2018, 2021). We searched for a signal from both *o*- and *m*-DCB in the same dataset from the GOTHAM (GBT Observations of TMC-1: Hunting Aromatic Molecules) project (McGuire et al. 2020). The details of the observations, dataset, and analysis procedure are provided in McGuire et al. (2021) and are only briefly summarised here. The observations were collected with the 100 m Robert C. Byrd Green Bank Telescope. The pointing centre of the observations was the ‘cyanopolyyne peak’ of TMC-1 at (J2000) $\alpha = 04^h 41^m 42.50^s$, $\delta = +25^\circ 41' 26.8''$, with the pointing being checked every ~ 1 – 2 hours and converging to an accuracy of $\leq 5''$. Observations were conducted in position-switched mode with a throw of 1° to a position verified to contain no emission.

The spectra were acquired at a native resolution of 1.4 kHz, corresponding to a velocity resolution of 0.01 – 0.05 km s $^{-1}$ across the full bandwidth of the observations. The dataset is nearly frequency continuous from 8 to 33.5 GHz, with a gap be-

tween ~ 12 – 18 GHz. The RMS noise level varies between ~ 2 – 20 mK and is dependent on the integration time at a given frequency.

Molecules in TMC-1 tend to display four distinct velocity components, each with linewidths of ~ 0.1 km s $^{-1}$ (Dobashi et al. 2018, 2019; McGuire et al. 2021). Typical excitation conditions within the source are $T_{\text{ex}} \sim 5$ – 9 K. The source sizes are not well-constrained by the single-dish observations, and they are highly covariant with the derived column densities. For this reason, upper limits to the column densities of *o*- and *m*-DCB were obtained by performing Markov chain Monte Carlo (MCMC) analyses, following the procedures described in detail in Loomis et al. (2021) and McGuire et al. (2021), using the posterior parameters of benzonitrile as priors. As we are interested in determining an upper limit, the analysis performed here fixes all modelling parameters—except the four column densities—to the benzonitrile posterior means (McGuire et al. 2021).

3.2. Results and implications

We detected no signal from either *o*- or *m*-DCB above 3σ significance in the GOTHAM observations of TMC-1. Upper limits to the total column densities (co-adding all four velocity components) of *o*- and *m*-DCB from our analysis are presented in Table 2. The column density of benzonitrile derived in McGuire et al. (2021) was $1.73^{+0.85}_{-1.00} \times 10^{12}$ cm $^{-2}$. Although the column density of benzene itself cannot be derived from radioastronomical observations—due to its lack of a permanent dipole moment—the most recent astrochemical models of the source suggest that benzonitrile should be a factor of ~ 100 lower in abundance than benzene (Burkhardt et al. 2021b).

Recent experimental work has shown the addition of a $-\text{CN}$ group to a substituted benzene ring; in this case, toluene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ proceeds with a similar efficiency as the addition of $-\text{CN}$ directly to benzene itself to form benzonitrile (Messinger et al. 2020). If we assume that the addition of a second $-\text{CN}$ to benzonitrile forming *o*- or *m*-DCB is similarly efficient, an abundance ratio $\sim 1:100$ would be expected, yielding anticipated column densities of $\sim 2 \times 10^{10}$ cm $^{-2}$. This is well below either upper limit established for the DCBs in the GOTHAM observations. From an astrochemical perspective, to date only two molecules have been detected in the ISM which contain more than one cyanide group: protonated cyanogen [NCCNH^+ by Agúndez et al. (2015)] and isocyanogen [NCNC ; see Agúndez et al. 2018 and Vastel et al. 2019]. This could be due to a lack of favourable formation routes in the ISM, simple abundance arguments, or even a lack of appropriate high-resolution spectroscopic and chemical data in support of these observations. Further study into doubly cyanated species will provide mechanistic and quantitative insight into the use of CN tagged species as polar counterparts to otherwise non-polar hydrocarbons.

Table 2. Derived upper limit column densities for *o*- and *m*-DCB, based on MCMC simulations using the GOTHAM survey of TMC-1. The upper limit corresponds to the 97th percentile of the MCMC posterior distribution.

Molecule	Upper limit ^a (cm $^{-2}$)	Number of lines stacked
<i>o</i> -DCB	$< 5 \times 10^{12}$	1522
<i>m</i> -DCB	$< 7 \times 10^{11}$	2115

^a Given as the combined column density based on four velocity components.

4. Conclusions

In this work, we have investigated the pure rotational spectra of the two polar dicyanobenzene molecules, *o*- and *m*-DCB, from the centimetre- to the millimetre-wave domain. The spectral region covered by the present study (8–220 GHz) encompasses the strongest transitions of these molecules in the temperature range (10–100 K) most interesting for astronomical observations of the ISM. Frequency predictions using the derived set of spectroscopic constants can be used with confidence to search for the species in the ISM. While they were not detected towards TMC-1 using the GOTHAM survey data, the upper limits we derived should provide critical constraints to species containing two cyanide groups, a class of molecules that remains enigmatic in the ISM.

Acknowledgements. This project received funding from the Région Ile-de-France, through DIM-ACAV⁺, from the *Agence Nationale de la Recherche* (ANR-19-CE30-0017-01), and from the Programme National ‘Physique et Chimie du Milieu Interstellaire’ (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES. The authors acknowledge the use of the computing center MésoLUM of the LUMAT research federation (FR LUMAT 2764). O.C. is thankful to the ‘Groupe de Recherche’ SpecMo (GdR CNRS no. 3152) for travel support. Z.B. acknowledges support from the Chateaubriand Fellowship of the Office for Science & Technology of the Embassy of France in the United States. The National Radio Astronomy Observatory is a facility of the National Science Foundation operated under cooperative agreement by Associated Universities, Inc. The Green Bank Observatory is a facility of the National Science Foundation operated under cooperative agreement by Associated Universities, Inc.

References

- Agúndez, M., Marcelino, N., & Cernicharo, J. 2018, *The Astrophysical Journal*, 861, L22
- Agúndez, M., Cernicharo, J., de Vicente, P., et al. 2015, *Astronomy & Astrophysics*, 579, L10
- Arenas, J., Marcos, J., & Ramírez, F. 1988a, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 44, 1045
- Arenas, J., Marcos, J., & Ramírez, F. 1988b, *Journal of Molecular Structure*, 175, 177
- Arenas, J., Marcos, J., & Ramirez, F. 1989, *Canadian Journal of Spectroscopy*, 34, 7
- Barracough, C., Bissett, H., Pitman, P., & Thistlethwaite, P. 1977, *Australian Journal of Chemistry*, 30, 753
- Burkhardt, A. M., Lee, K. L. K., Changala, P. B., et al. 2021a, *The Astrophysical Journal Letters* [arXiv:2104.15117], accepted for publication
- Burkhardt, A. M., Loomis, R. A., Shingledecker, C. N., et al. 2021b, *Nature Astronomy*, 5, 181
- Campanelli, A. R., Domenicano, A., Ramondo, F., & Hargittai, I. 2008, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112, 10998
- Castro-Pedrozo, M. & King, G. 1978, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 73, 386
- Cernicharo, J. 2021, *Astronomy and Astrophysics*, accepted for publication
- Dobashi, K., Shimoikura, T., Nakamura, F., et al. 2018, *The Astrophysical Journal*, 864, 82
- Dobashi, K., Shimoikura, T., Ochiai, T., et al. 2019, *The Astrophysical Journal*, 879, 88
- Dunning, T. H. 1989, *The Journal of Chemical Physics*, 90, 1007
- Esenturk, O., Evans, A., & Heilweil, E. J. 2007, *Chemical Physics Letters*, 442, 71
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., et al. 2016, *Gaussian 16*, Revision B.01, gaussian Inc. Wallingford CT
- Fujita, K., Fujiwara, T., Matsunaga, K., et al. 1992, *The Journal of Physical Chemistry*, 96, 10693
- Hadden, N. & Hamner, W. F. 1959, *Analytical Chemistry*, 31, 1052
- Higgins, J., Zhou, X., & Liu, R. 1997, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53, 721
- Kassi, S., Petitprez, D., & Włodarczyk, G. 2000, *Journal of Molecular Structure*, 517, 375
- Kumar, A. & Rao, G. 1997, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53, 2033
- Lee, K. L. K., McGuire, B. A., & McCarthy, M. C. 2019, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21, 2946
- Li, D., Zhang, K., Song, M., et al. 2017, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173, 376
- Lodyga, W., Kreglewski, M., Pracna, P., & Urban, S. 2007, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 243, 182
- Loomis, R. A., Burkhardt, A. M., Shingledecker, C. N., et al. 2021, *Nature Astronomy*, 5, 188
- Lopez Navarrete, J. T., Quirante, J. J., Aranda, M. A. G., Hernandez, V., & Ramirez, F. J. 1993, *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 10561
- McGuire, B. A., Burkhardt, A. M., Kalenskii, S., et al. 2018, *Science*, 359, 202
- McGuire, B. A., Burkhardt, A. M., Loomis, R. A., et al. 2020, *Astrophysical Journal Letters*, 900, L10
- McGuire, B. A., Loomis, R. A., Burkhardt, A. M., et al. 2021, *Science*, 371, 1265
- Melinger, J. S., Laman, N., Harsha, S. S., & Grischkowsky, D. 2006, *Applied Physics Letters*, 89, 251110
- Messinger, J. P., Gupta, D., Cooke, I. R., Okumura, M., & Sims, I. R. 2020, *The Journal of Physical Chemistry A*, 124, 7950
- Møller, C. & Plesset, M. S. 1934, *Physical Review*, 46, 618
- Oppenheim, K. C., Korter, T. M., Melinger, J. S., & Grischkowsky, D. 2010, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114, 12513
- Pickett, H. M. 1991, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 148, 371
- Pirali, O., Goubet, M., Boudon, V., et al. 2017, *Journal of Molecular Structure*, 338, 6
- Schultz, G., Brunvoll, J., & Almenningen, A. 1986, *Acta Chemica Scandinavica Series A-Physical and Inorganic Chemistry*, 40, 77
- Tudorie, M., Coudert, L. H., Huet, T. R., Jegouso, D., & Sedes, G. 2011, *Journal of Chemical Physics*, 134
- Vastel, C., Loison, J. C., Wakelam, V., & Lefloch, B. 2019, *Astronomy & Astrophysics*, 625, A91
- Watson, J. K. 1977, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 65, 123
- Western, C. M. 2017, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186, 221
- Williamson, B. E., VanCott, T. C., Rose, J. L., et al. 1991, *The Journal of Physical Chemistry*, 95, 6835

Appendix A: Statistical weight of even and odd states

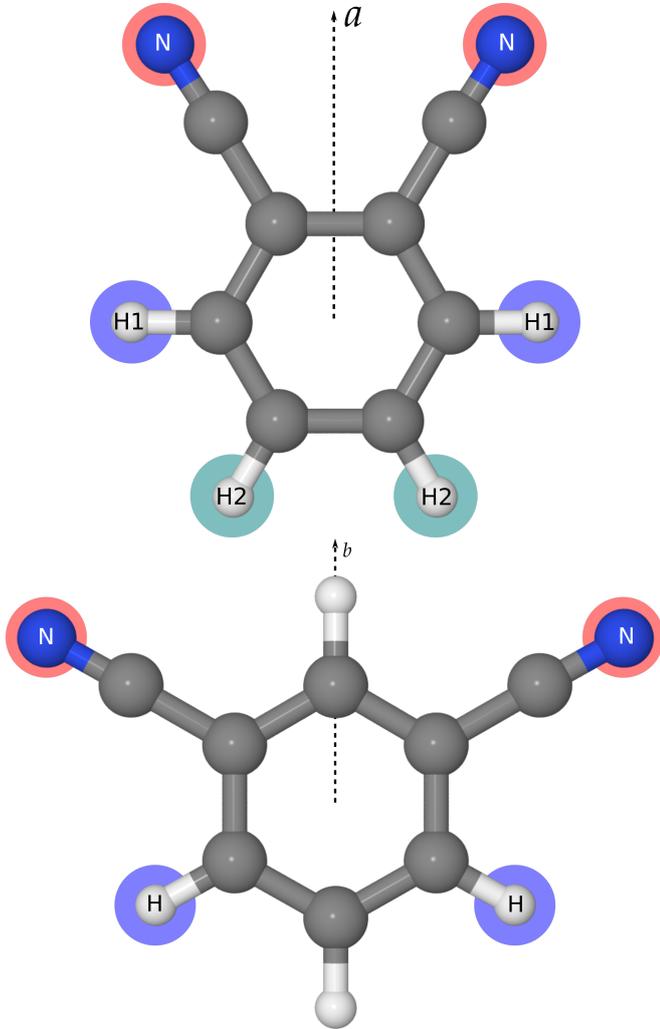


Fig. A.1. Molecular representation of the 1,2-dicyanobenzene (left panel) and 1,3-dicyanobenzene (right panel) molecules and highlight of the non-zero-spin equivalent atoms with respect to the C_{2v} axis of symmetry.

Appendix A.1: 1,2-dicyanobenzene

The molecule has C_{2v} symmetry and three pairs of non-zero-spin equivalent atoms that can be exchanged with respect to the C_{2v} axis (a axis, see Fig. A.1): two pairs of H (fermions, $I_H = 1/2$) and one pair of N (bosons, $I_N = 1$).

The number of symmetric wavefunctions is as follow:

$$\begin{aligned}
 \varphi^s &= \varphi_{H1}^s \otimes \varphi_{H1}^s \otimes \varphi_N^s + \varphi_{H1}^s \otimes \varphi_{H1}^a \otimes \varphi_N^a \\
 &\quad + \varphi_{H1}^a \otimes \varphi_{H1}^s \otimes \varphi_N^a + \varphi_{H1}^a \otimes \varphi_{H1}^a \otimes \varphi_N^s \\
 &= (I_{H1} + 1)(2I_{H1} + 1) \times (I_{H2} + 1)(2I_{H2} + 1) \times I_N(2I_N + 1) \\
 &\quad + (I_{H1} + 1)(2I_{H1} + 1) \times I_{H2}(2I_{H2} + 1) \times (I_N + 1)(2I_N + 1) \\
 &\quad + I_{H1}(2I_{H1} + 1) \times (I_{H2} + 1)(2I_{H2} + 1) \times (I_N + 1)(2I_N + 1) \\
 &\quad + I_{H1}(2I_{H1} + 1) \times I_{H2}(2I_{H2} + 1) \times I_N(2I_N + 1) \\
 &= 1.5 * 2 \times 1.5 * 2 \times 1 * 3 + 1.5 * 2 \times 0.5 * 2 \times 2 * 3 \\
 &\quad + 0.5 * 2 \times 1.5 * 2 \times 2 * 3 + 0.5 * 2 \times 0.5 * 2 \times 1 * 3 \\
 &= 66.
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

The calculation of the antisymmetric wavefunction gives $\varphi^a = 78$, thus an even/odd (ortho/para) states ratio of 66/78.

Appendix A.2: 1,3-dicyanobenzene

The molecule has C_{2v} symmetry and two pairs of non-zero-spin atoms that can be exchanged with respect to the C_{2v} axis (b axis, see Fig. A.1): one pair of H (fermions, $I_H = 1/2$) and one pair of N (bosons, $I_N = 1$).

The number of symmetric wavefunctions is as follows:

$$\begin{aligned}
 \varphi^s &= \varphi_H^s \otimes \varphi_N^s + \varphi_H^a \otimes \varphi_N^a \\
 &= (I_H + 1)(2I_H + 1) \times I_N(2I_N + 1) \\
 &\quad + I_H(2I_H + 1) \times (I_N + 1)(2I_N + 1) \\
 &= 1.5 * 2 \times 1 * 3 + 0.5 * 2 \times 2 * 3 \\
 &= 15.
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

The number of antisymmetric wavefunctions is as follows:

$$\begin{aligned}
 \varphi^a &= \varphi_H^s \otimes \varphi_N^a + \varphi_H^a \otimes \varphi_N^s \\
 &= (I_H + 1)(2I_H + 1) \times (I_N + 1)(2I_N + 1) \\
 &\quad + I_H(2I_H + 1) \times I_N(2I_N + 1) \\
 &= 1.5 * 2 \times 2 * 3 + 0.5 * 2 \times 1 * 3 \\
 &= 21.
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

The ortho/para ratio, which is the respective weight of the even and odd states, is thus 15/21.

Appendix B: Coupling scheme used

Both species studied in this work contain two identical quadrupolar nuclei, with $I_N = 1$. The nuclear spin angular momenta are coupled as follows:

$$I = I_N + I_N \tag{B.1}$$

$$F = J + I. \tag{B.2}$$

Energy levels are thus labelled using the J, K_a, K_c, I, F quantum numbers (I can take the values 0, 1, 2).

Since most of the observed transitions did not display any resolved hyperfine structure, for the sake of simplicity a virtual 'dummy' $v = 1$ state, sharing rotational and centrifugal distortion constants with the $v = 0$ (hyperfine resolved) state, was used in the fit. Within this state, only the J, K_a, K_c quantum numbers are needed to identify energy levels.

Appendix C: m -DCB band loop

For m -DCB, all $^{\text{r}}\text{R}$ branches display a ‘loop’, or a double band head, that is, frequencies in each K_a branch increase with J , decrease, then increase again (see Fig. C.1). At first, this loop was systematically poorly predicted (the prediction of the transitions resembled that of a local perturbation), while both lower and higher J values displayed a dispersion from the prediction close to that expected for a standard branch. However, once high K_a values (above 50) were assigned in both the R- and Q-branches, which allowed for all sextic centrifugal distortion constants to be accurately determined, every loop was properly predicted and the transitions involved could readily be assigned.

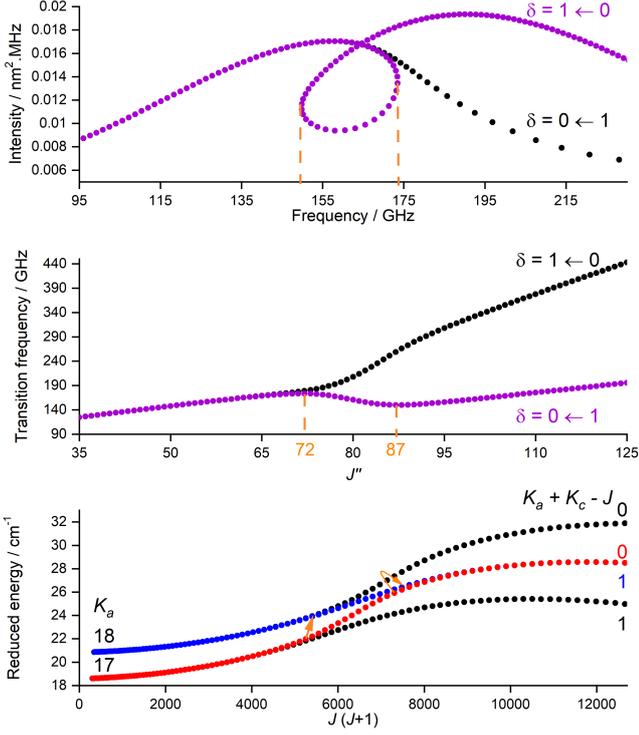


Fig. C.1. Illustration of the loop observed in the $^{\text{r}}\text{R}$ branches of m -DCB, with $\delta = \Delta(K_a + K_c - J) = 0 \leftarrow 1$; case of the $^{\text{r}}\text{R}(17)$ branch. For the two series of transitions, the two band heads are highlighted in orange. (*top trace*) Intensity of the transitions as a function of the frequency; (*middle trace*) transition frequency as a function of J'' ; and (*bottom trace*) reduced energy of the involved energy levels as a function of $J(J+1)$. Reduced energies and intensities are from an SPCAT prediction file obtained using the final set of constants (Table 1 in the main text); reduced energies were calculated using the following formula: $E_{\text{reduced}} = E - hc \times 1/2(B + C)J(J + 1)$, where E is in wavenumber and B and C are in megahertz.

Appendix D: Partition function and spectral simulations at different temperatures

Temperature /K	Q 1,2-DCB	Q 1,3-DCB
8	1681956.6128	477720.1933
20	6642606.7545	1886932.3837
100	74265433.7152	21096167.2732
300	381946052.9529	109378366.2489

Table D.1. Partition functions (Q) of 1,2-DCB and 1,3-DCB at various temperatures. These values take the hyperfine structure into account. Full list from 1 K to 1000 K are provided as ascii files.

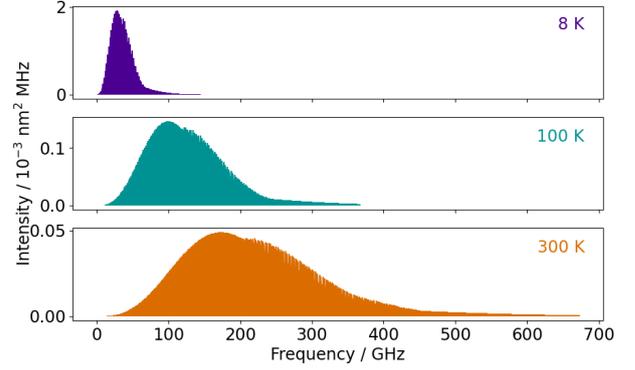


Fig. D.1. Spectral simulations of the rotational spectrum of 1,2-DCB at 8 K, 100 K, and 300 K performed using SPCAT, the best-fit constants, and the partitions' functions reported in Table D.1. Similar plots are obtained for the 1,3-DCB species.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

La détection dans le milieu interstellaire des espèces dérivées des PAHs fonctionnalisés par un groupement nitrile, comme le benzonitrile [McGuire et al., 2018] et les cyanonaphtalènes [McGuire et al., 2021], a suscité un regain d'intérêt pour ces espèces parmi lesquelles de nombreuses restent non étudiées au laboratoire dans les gammes spectrales couvertes par les radiotélescopes comme GBT et YEBES (0,3–90 GHz) ou ALMA et NOEMA (50–950 GHz). Dans ce contexte, nous avons enregistré et analysé les spectres de rotation pure de plusieurs molécules stables dérivées de l'adamantane (AdaCN et AdaNC, [Chitarra et al., 2021]) et du benzène (1,2-DCB et 1,3-DCB, [Chitarra, O. et al., 2021]) et PhC₃N, [Buchanan et al., 2021]). Leurs spectres de rotation pure ont été enregistrés dans le domaine millimétrique (75–220 GHz) à l'ISMO en utilisant le spectromètre d'absorption. Des études complémentaires ont été menées au laboratoire du PhLAM, au CfA et sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL afin d'étendre les mesures dans les domaines centimétrique et infrarouge (moyen et lointain). Ces travaux ont permis de déterminer des jeux de paramètres spectroscopiques décrivant les quatre espèces moléculaires. Ces travaux ont permis de rechercher ces espèces moléculaires dans les spectres enregistrés par les radiotélescopes. A ce jour, elles sont non détectées et il a été possible de déterminer, pour les dicyanobenzènes, des limites hautes pour l'abondance de ces espèces dans les milieux sondés (TMC-1).

L'intérêt porté aux molécules dérivées des PAHs dans une gamme spectrale similaire à celle couverte par les radiotélescopes est prometteur pour l'identification de nouvelles espèces. D'autres espèces moléculaires, composées d'une base apolaire (un PAH) et d'un groupement fonctionnel polaire, sont en cours d'étude dans notre équipe. Notamment, des isomères du PhC₃N, les éthynylbenzonitriles (ETB), ont été étudiés par Jean-Thibaut Spaniol au cours de son stage de master 2. Il a pu analyser les transitions de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental des trois ETBs : 2-ETB, 3-ETB et 4-ETB ainsi que les transitions de rotation pure dans trois états vibrationnels excités pour le 4-ETB. Pour les deux autres espèces, l'analyse des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités est en cours. Des spectres de rotation pure d'espèces dérivées de l'adamantane ont également été enregistrés. Ces espèces sont toutes composées de la cage carbonée de la molécule d'adamantane mais différent par la présence d'un groupement fonctionnel polaire comme l'hydroxyle (-OH), l'amine (-NH₂) ou le thiol (-SH). Enfin, plusieurs dérivés polaires du naphthalène et de l'anthracène sont également en cours d'étude dans l'équipe.

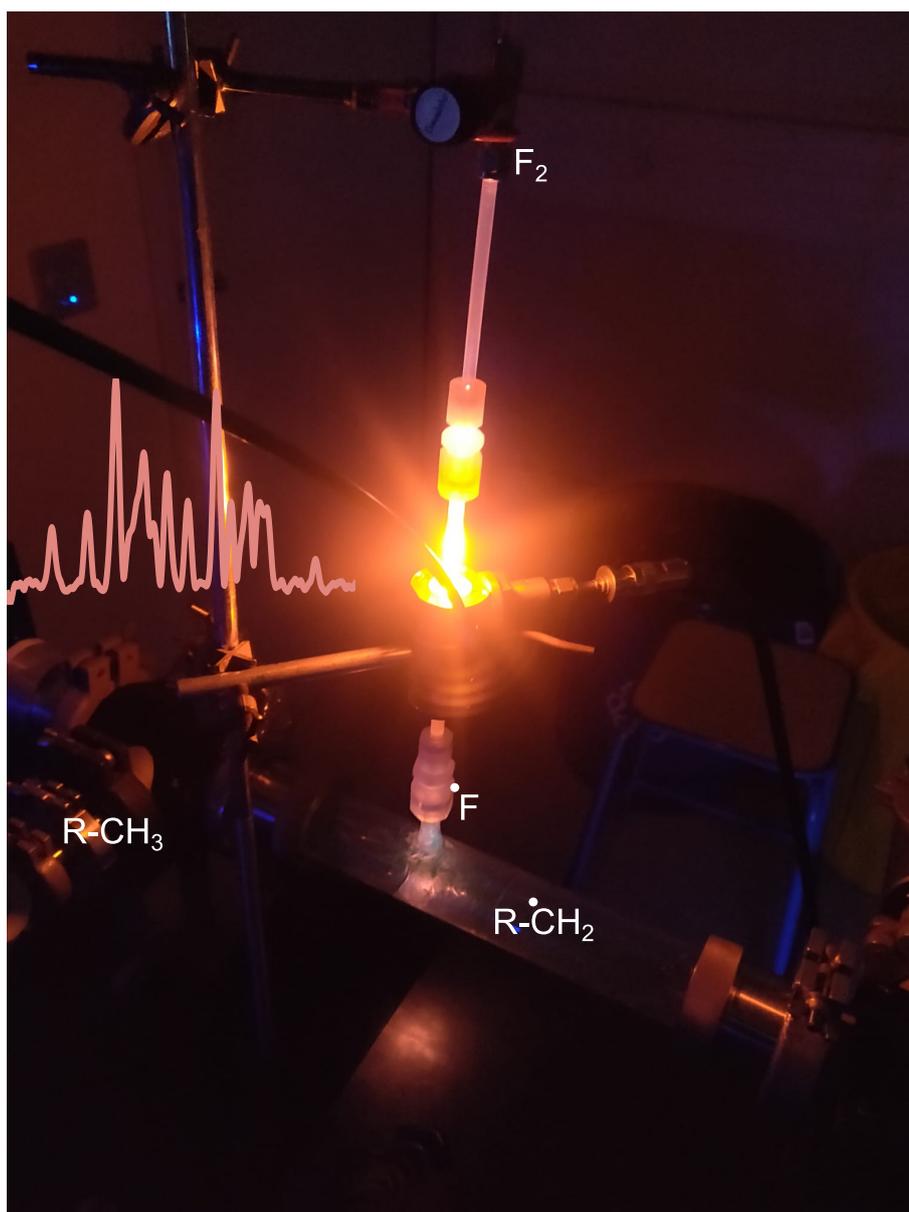
Néanmoins, les spectres de rotation pure de ces espèces sont très denses à température ambiante

puisque les molécules sont relativement lourdes. Cela limite le choix des espèces moléculaires que l'on peut étudier au laboratoire. De plus, beaucoup d'entre elles ont de faible pression de vapeur et le rapport signal sur bruit des spectres que l'on enregistre est relativement faible. Pour pallier à cette difficulté, nous avons installé une cellule d'absorption de 4 m de longueur et équipée d'un miroir "rooftop" qui permet de doubler le passage de la radiation dans la cellule. Aussi, dans le futur, le dispositif SPECIES (SPEctroscopie Chirped-pulse en Expansion Supersonique) permettra d'associer le spectromètre chirped-pulse (ou le spectromètre d'absorption) à un jet supersonique. Il sera alors possible de réaliser des mesures à basse température. Les spectres denses seront alors simplifiés puisque seuls les niveaux les plus bas en énergie seront peuplés. Enfin, un grand nombre de détection dans le MIS se fait en utilisant des transitions autour de 50 GHz, une gamme spectrale que nous ne pouvons pas couvrir avec les spectromètres de l'ISMO et du PhLAM. Il est donc important de réaliser des mesures complémentaires entre ces deux laboratoires afin de couvrir des gammes spectrales plus basses et plus hautes en fréquence. Ces mesures seront alors très utiles pour permettre la recherche, et peut-être la détection, de nouvelles espèces moléculaires dans le MIS.

Cinquième partie

Étude des spectres de rotation pure d'espèces radicalaires

Dans cette partie, je vais présenter l'étude des spectres de rotation pure de deux radicaux, CH_2OH et CH_2CN . Ces radicaux ont été produits par déshydrogénation d'un précurseur, CH_3OH et CH_3CN , respectivement, par des atomes de fluor produits par une décharge micro-onde. Après avoir introduit le contexte de ces travaux, je compléterai les notions de spectroscopie nécessaires à la compréhension des spectres de rotation pure d'espèces radicalaires. Deux des articles concernant l'étude de CH_2OH et CH_2CN seront présentés. Enfin, un dernier chapitre sera dédié à la conclusion de ces travaux et aux perspectives qui s'ouvrent à nous concernant l'étude des spectres de rotation pure d'espèces radicalaires.



Chapitre 1

Introduction

Les espèces radicalaires suscitent un grand intérêt en astrophysique car, en tant qu'espèces transitoires, elles participent à la formation d'espèces moléculaires dans le milieu interstellaire (MIS) et notamment de molécules organiques complexes (MOCs) c'est-à-dire les molécules composées de 6 atomes ou plus et contenant au moins un atome carbone selon la définition largement admise en astrophysique [Herbst and van Dishoeck, 2009]. Selon les milieux considérées, il existe différents modèles chimiques qui essaient d'expliquer la formation des différentes MOCs détectées. Certains modèles impliquent notamment la présence des espèces transitoires comme les radicaux pour synthétiser en phase gazeuse une molécule complexe. Par exemple, Ballotta et al. [2021] a proposé un mécanisme de formation du cyanoacétaldéhyde (CNCH_2CHCO), une molécule prébiotique, à partir des radicaux HCO et CH_2CN . La détection de ces espèces transitoires dans le MIS est donc extrêmement importante pour la compréhension des mécanismes de formation des molécules et, plus largement, pour la compréhension des phénomènes chimiques du MIS. Pourtant, les espèces radicalaires sont moins détectées dans le MIS (36% des détections totales) que les espèces stables. Ce taux de détection relativement plus faible pour les radicaux que pour les espèces à couche fermée peut s'expliquer par un manque de données disponibles car leur faible durée de vie complique les études spectroscopiques en laboratoire. L'installation récente de télescopes comme ALMA ou NOEMA a permis l'observation de différents milieux astronomiques dans les gammes millimétrique et submillimétrique (de 75 GHz à 1 THz). Or, les études en laboratoire qui existent sur les radicaux ont été largement réalisées dans le domaine centimétrique et l'extrapolation des prédictions à plus hautes fréquences n'est pas fiable, surtout pour des molécules légères. Il est donc nécessaire d'étendre les études en laboratoire des espèces déjà connues, voire déjà détectées, à plus hautes fréquences.

Afin de permettre de nouvelles détections d'espèces radicalaires dans le MIS, plusieurs groupes de recherche s'intéressent à l'étude, en laboratoire, de leurs spectres de rotation pure et de ro-vibration. Certaines équipes possèdent des dispositifs expérimentaux composés d'un jet supersonique couplé à un système de décharge et à une cavité MW permettant de produire les espèces d'intérêt et d'enregistrer leurs spectres à basse température dans le domaine centimétrique. On peut citer notamment le groupe du Dr. McCarthy [Martin-Drumel et al., 2019], du Pr. Ozeki [Ozeki et al., 2004] et du Pr. Endo [Endo et al., 1984]. A plus hautes fréquences, dans le domaine millimétrique, le Dr. Yamamoto et ses collègues travaillent également sur la spectroscopie de radicaux [Saito et al., 1988] en utilisant

des spectromètres similaires à notre spectromètre d'absorption. Enfin, dans le domaine infrarouge, on peut citer les membres du laboratoire du Pr. Nesbitt qui ont travaillé par exemple sur le spectre de ro-vibration du radical CH_2OH ou l'équipe du Dr. Tanaka qui a travaillé sur les transitions de rotation pure de la bande ν_5 du radical CH_2CN [Sumiyoshi et al., 1996].

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la spectroscopie de rotation pure de deux radicaux de fort intérêt astrophysique : CH_2CN et CH_2OH . Le radical CH_2CN a été détecté dans plusieurs sources du MIS présentant des températures rotationnelles jusqu'à 50 K en utilisant des transitions de rotation pure jusqu'à 240 GHz. Le radical CH_2OH n'a, quant à lui, pas été détecté dans le MIS à ce jour. Afin de permettre la détection de ces espèces radicalaires dans différents milieux du MIS, il est nécessaire d'étendre les mesures dans le domaine (sub)-millimétrique. J'ai pu étudier en détail les radicaux CH_2OH et CH_2CN synthétisés à partir du méthanol et de l'acétonitrile, respectivement. J'ai aussi participé à l'enregistrement des transitions de rotation pure du radical CH_3O , également produit à partir du méthanol et isomère du radical CH_2OH . Le spectromètre exploitant une chaîne de multiplication de fréquences a été utilisé et a permis d'observer des transitions de rotation pure dans la gamme 140–900 GHz pour les trois radicaux. Finalement, des transitions de rotation pure provenant du radical CH_2CN ont également été observées avec le spectromètre chirped-pulse dans la gamme 75-110 GHz.

Chapitre 2

Rappel de spectroscopie

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la spectroscopie des espèces radicalaires étudiées. Les deux radicaux, CH_2CN et CH_2OH , sont des toupies asymétriques. L'Hamiltonien de rotation (rotateur rigide et distorsion centrifuge) est le même que celui utilisée pour les molécules asymétriques et décrit dans la partie IV, chapitre 2 à la page 113. On utilise ainsi le moment angulaire total ainsi que ses projections sur les axes a et c pour identifier les niveaux d'énergie rotationnels. Les mêmes règles de sélection s'appliquent. Pour un radical, la présence d'un électron non apparié provoque des couplages (structures fine et hyperfine) qu'il faut prendre en compte pour modéliser précisément la structure des niveaux d'énergie. L'hamiltonien effectif utilisé pour décrire les niveaux d'énergie des radicaux CH_2OH et CH_2CN s'écrit :

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{fin} + \hat{H}_{hyperfin} \quad (2.1)$$

Avec \hat{H}_{rot} l'hamiltonien de rotation qui considère le mouvement de rotation et les effets de distorsion centrifuge (déjà présenté dans la partie précédente), \hat{H}_{fin} qui décrit le couplage entre le spin de l'électron non apparié avec le moment angulaire de rotation et $\hat{H}_{hyperfin}$ qui décrit les interactions hyperfines (couplage entre le spin électronique et le spin nucléaire principalement).

2.1 Structure fine

Les radicaux que nous avons étudiés sont des molécules à couche ouverte puisqu'ils possèdent un électron non apparié dont le spin est non nul, $\mathbf{S} = \frac{1}{2}$. Ce spin électronique est couplé au moment angulaire de rotation :

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S} \quad (2.2)$$

Avec \mathbf{N} le moment angulaire de rotation sans le spin, \mathbf{S} le spin électronique et \mathbf{J} le moment angulaire total. Dans le cas des radicaux étudiés au cours de cette thèse, les niveaux rotationnels, identifiés par N_{K_a, K_c} , sont dédoublés par interaction spin-rotation en une structure fine dont les sous-niveaux sont identifiés par le nombre quantique J défini comme $J = N \pm \frac{1}{2}$. Les transitions rotationnelles que l'on mesure suivent la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$.

2.2 Structure hyperfine

La structure hyperfine des niveaux d'énergie que nous avons observée correspond à un couplage entre le spin nucléaire non nul de certains atomes et le spin électronique de l'électron célibataire. Les niveaux de structure fine sont détriplés par l'interaction avec le spin nucléaire de l'atome d'azote ($I_N = 1$ pour l'atome ^{14}N) et dédoublés par celle avec le spin nucléaire de l'atome d'hydrogène ($I_H = 1/2$).

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}_X \quad (2.3)$$

$$(2.4)$$

Avec \mathbf{F} le moment angulaire total avec le spin nucléaire et \mathbf{I}_X le spin nucléaire de l'azote ou de l'hydrogène.

2.3 Interaction avec un champ magnétique : l'effet Zeeman

Lorsqu'ils sont placés sous l'influence d'un champ magnétique, les radicaux sont sensibles à celui-ci et un couplage se forme entre le champ magnétique et le moment dipolaire magnétique (issu du mouvement de rotation) [Gordy and Cook, 1970]. Ce couplage a pour effet d'induire une levée de dégénérescence des niveaux rotationnels identifiés par le nombre quantique M_N qui est la projection du moment angulaire de rotation N sur l'axe du champ magnétique. Ce nombre quantique M_N est défini par $M_N = N, N - 1, \dots, -N$ et l'énergie d'un niveau est donnée par l'équation suivante [Gordy and Cook, 1970] :

$$\begin{aligned} E_{tot}(N, K_a, K_c, J, F, M_N) &= E_{rot}(N, K_a, K_c, J, F) + E_{Zeeman}(M_N) \\ &= E_{rot}(N, K_a, K_c, J, F) - g\mu_n H M_N \end{aligned} \quad (2.5)$$

Avec g le facteur rotationnel (sans unité), μ_n le magnéton nucléaire ($\mu_n = 7,62 \times 10^{-7}$ GHz/Gauss) et H l'intensité du champ magnétique appliqué (en Gauss). D'après l'équation 2.5, on remarque que l'énergie E_{Zeeman} est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique. Ainsi, plus le champ est intense, plus la levée de dégénérescence sera prononcée. De plus, l'orientation du champ magnétique est importante puisqu'elle définit les transitions autorisées ou non. En effet, si l'orientation du champ magnétique est parallèle à la polarisation de la radiation, seules les transitions qui satisfont $\Delta M_N = 0$ seront autorisées. A l'inverse, si le champ est perpendiculaire à la polarisation de la radiation, seules les transitions qui respectent $\Delta M_N = \pm 1$ seront autorisées [Gordy and Cook, 1970]. Dans nos dispositifs expérimentaux, le champ magnétique est généré de deux manières différentes. Il est produit, soit par un aimant permanent, dont les lignes de champ sont isotropes (et toutes les transitions sont autorisées), soit par un courant alternatif qui circule dans une bobine qui entoure notre cellule. Dans ce cas, le champ magnétique est perpendiculaire à la polarisation de la radiation et seules les transitions $\Delta M_N = \pm 1$ sont autorisées.

L'effet Zeeman est très important pour nous car il nous permet de discriminer aisément les raies provenant d'espèces à couche ouverte de celles provenant d'espèces à couche fermée. Les transitions

des molécules à couche fermée, comme les précurseurs, ne sont pas impactées par la présence d'un champ magnétique. En revanche, lorsqu'une transition rotationnelle provenant d'un radical est mesurée en présence d'un champ magnétique, on observera une variation de l'intensité de cette transition en fonction de l'intensité du champ magnétique (comme vu dans la partie II, chapitre 1, figure 1.16). En mesurant des signaux avec ou sans champ magnétique, on peut donc savoir si la transition est attribuable à une espèce à couche ouverte ou à couche fermée. Cette propriété nous a permis d'améliorer les dispositifs expérimentaux dédiés à la spectroscopie de molécules radicalaires.

Chapitre 3

Étude du spectre de rotation pure d'un dérivé de l'acétonitrile : CH₂CN

Le radical cyanométhyle CH₂CN, dont la structure est représentée sur la figure 3.1, avait déjà fait l'objet de plusieurs études de rotation pure [Saito et al., 1988; Saito and Yamamoto, 1997; Ozeki et al., 2004] sur une large gamme spectrale comprise entre 20 et 280 GHz. Ces études ont notamment permis de détecter le radical dans le milieu interstellaire en 1988 vers les sources TMC-1 et Sgr B2 [Irvine et al., 1988]. Le radical a depuis été détecté dans de nombreuses sources du MIS grâce à des transitions impliquant des nombres quantiques relativement élevés et des transitions observées jusqu'à 240 GHz. Au cours de cette thèse, la spectroscopie de CH₂CN a été étudiée. Ce radical a été synthétisé à partir de la réaction entre l'acétonitrile (CH₃CN) et du fluor atomique produit par une décharge MW. Pour enregistrer les transitions de rotation pure, les deux spectromètres ont été utilisés : le spectromètre chirped-pulse et le spectromètre d'absorption.

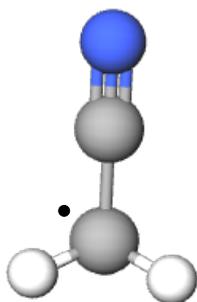


FIGURE 3.1 – Représentation du radical CH₂CN. L'électron non apparié est représenté par un point noir.

Notre travail a consisté à étendre les mesures de transitions de rotation pure à plus hautes fréquences en utilisant à la fois le spectromètre chirped-pulse pour couvrir la gamme spectrale comprise entre 75 et 110 GHz et le spectromètre d'absorption pour mesurer des transitions plus hautes en fréquence (jusqu'à 900 GHz). L'utilisation du spectromètre chirped-pulse, de par sa capacité à enregistrer des spectres large bande, nous a également permis de réaliser une étude des produits synthétisés par la réaction entre l'acétonitrile et le fluor atomique. Un article contenant une discussion à la fois sur

les paramètres moléculaires ainsi que sur les espèces synthétisées par la réaction entre le précurseur et les atomes de fluor est en cours de publication. L'article est joint à ce manuscrit.

Au cours de ce travail, nous avons été en mesure d'enregistrer des transitions de rotation pure du radical jusqu'à 900 GHz. La figure 3.2 correspond à la prédiction (en gris) du spectre de CH_2CN à température ambiante (en haut) et à 10 K (en bas) jusqu'à 900 GHz. Les transitions déjà mesurées (dans la littérature) sont représentées en bleu et les transitions que nous avons mesurées au cours de ce travail sont représentées en rouge. La mesure de ces nouvelles transitions permet d'obtenir un jeu de paramètres spectroscopiques qui reproduit les raies à leur erreur expérimentale. Le radical pourra ainsi être recherché dans des milieux plus chauds du MIS pour lesquelles des transitions plus hautes en fréquences (supérieures à 240 GHz) sont nécessaires.

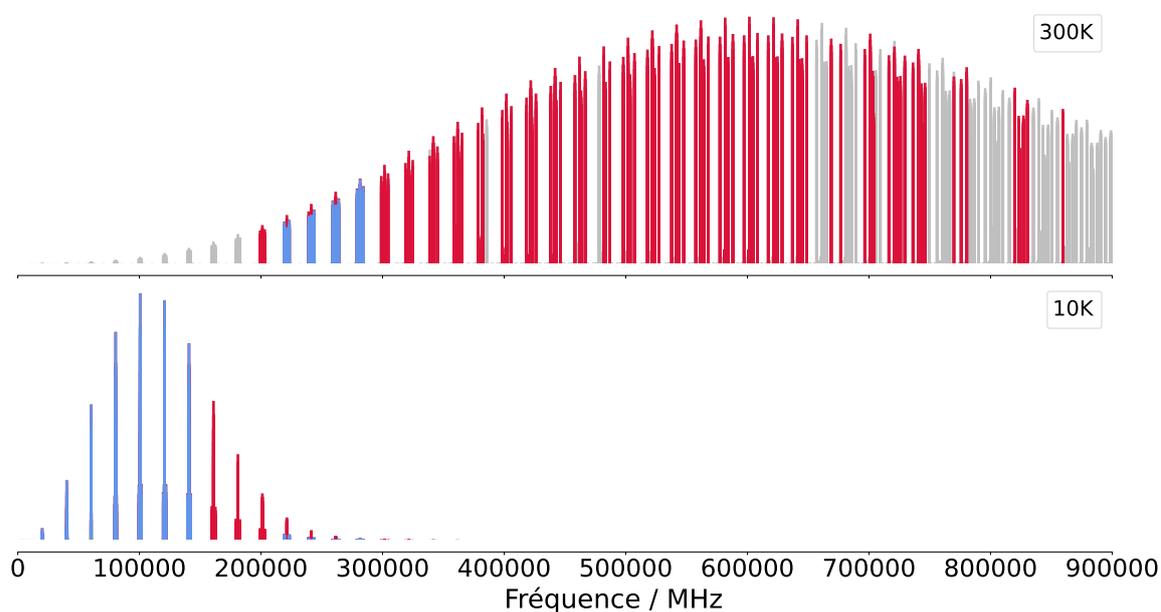


FIGURE 3.2 – Prédications (en gris) du spectre de rotation pure du radical CH_2CN à température ambiante (en haut) et à 10 K (en bas) jusqu'à 900 GHz. Les tracés bleus correspondent aux transitions déjà mesurées dans la littérature tandis que les tracés rouges correspondent aux transitions mesurées lors de ce travail.

Pure rotational spectroscopy of the CH₂CN radical extended to the sub-millimeter wave spectral region

Olivia Chitarra^{a,*}, Olivier Pirali^a, Jean-Thibaut Spaniol^a, Thomas Hearne^a, Jean-Christophe Loison^b, John F. Stanton^c, Marie-Aline Martin-Drumel^{a,**}

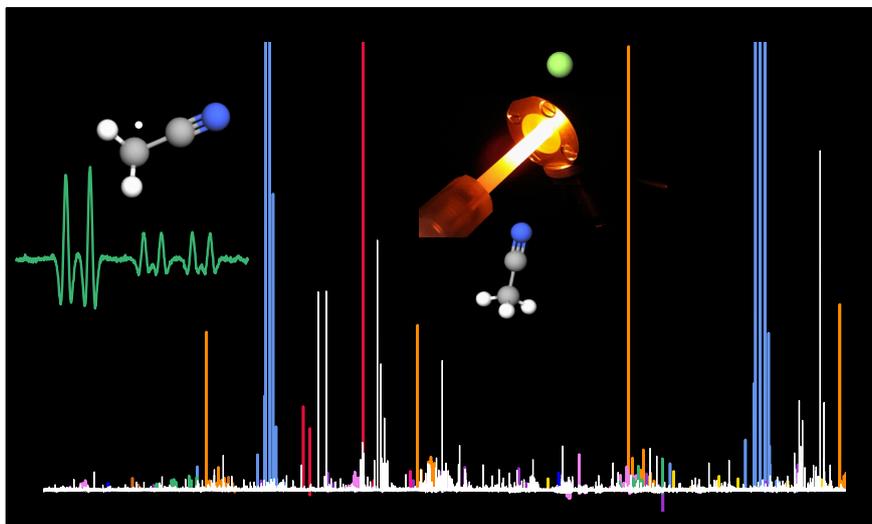
^a Université Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, 91405 Orsay, France

^b Université Bordeaux, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires, 33400 Talence, France

^c Quantum Theory Project, Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA

Abstract

We present a thorough pure rotational investigation of the CH₂CN radical in its ground vibrational state. Our measurements cover the millimeter and sub-millimeter wave spectral region (79–860 GHz) using a W-band chirped-pulse instrument and a frequency multiplication chain-based spectrometer. The radical was produced in a flow cell at room temperature by H abstraction from acetonitrile using atomic fluorine. The newly recorded transitions of CH₂CN (involving N'' and K_a'' up to 42 and 8, respectively) were combined with the literature data leading to a refinement of the spectroscopic parameters of the species using a Watson S -reduced Hamiltonian. In particular, the A rotational constant and K -dependent parameters are significantly better determined than in previous studies. The present model, which reproduces all experimental transitions to their experimental accuracy, allows for confident searches for the radical in cold to warm environments of the interstellar medium.



This article has been submitted to *J. Phys. Chem. A* in June, 2022.

*olivia.chitarra@universite-paris-saclay.fr

**marie-aline.martin@universite-paris-saclay.fr

1. Introduction

The cyanomethyl radical, CH_2CN , is a well-studied species because of its importance in many physical and chemical fields. For example, the radical is suspected to be produced by combustion processes in pyrrole [1] and biofuel [2]. Numerous chemical reactions leading to the formation of the CH_2CN radical, mainly from acetonitrile, CH_3CN , have been investigated both experimentally and theoretically. For example, ion-molecule reactions (e.g., $\text{CH}_3\text{CN}^+ + \text{CH}_3\text{CN}$ [3]), radical-molecule reactions (e.g., $\text{CH}_3\text{CN} + \text{OH}$ [4]), pyrolysis (e.g., of $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ [5]), irradiation (e.g., by γ -rays [6]), and reactions with halogens (e.g., with fluorine atoms [7]) have been documented. From these works, chemical parameters such as the energy barriers, the potential energy surfaces, or the enthalpies of the various reactions studied were derived. CH_2CN reactivity has also attracted significant focus; for instance it has been proposed to react with HCO to form cyanoacetaldehyde in space [8]. Additional investigations have focused on the molecular properties of this carbon-centered radical, such as its geometry [9, 10], electronic structure [11, 12], and stabilization energy [13].

Spectroscopic studies have been carried out on CH_2CN since the 1960's [14]. Early electron paramagnetic resonance investigations in solution have provided isotropic hyperfine coupling constants and g -factor values [15]. Later, gas phase photoelectron spectroscopy has allowed for the determination of the radical electron affinity [16] and its ionization energy [17]. Moran et al. [16] have also established that the radical is planar and belongs to the C_{2v} point group of symmetry; they additionally derived vibrational energies and the first values of the A , B , and C rotational constants of CH_2CN in its vibrational ground state. Experimental vibrational investigations are rather scarce. In matrix, several bands observed in the photolysis of CH_3CN and the reaction of CH_3CN with excited Ar have been tentatively assigned to the CH_2CN radical by Jacox [18]. Quantum chemical calculations enabled definite assignments in the work of Cho and Andrews [19]. A single gas phase investigation of a vibrational band, namely ν_5 (CH_2 wagging), has been reported at high resolution to date [20]. The first pure rotational study in the vibrational ground state was performed in the millimeter-wave region [21] and subsequently extended by Saito and Yamamoto [9]. The authors reported the measure-

ment of transitions from 80 GHz to 280 GHz leading to the determination of rotational, fine, and hyperfine constants. Finally, Ozeki et al. [22] extended the measurement down to the microwave spectral region (20–80 GHz) to refine the hyperfine constants. Since the permanent dipole moment of CH_2CN lies along the a -axis [11], only a -type transitions can be recorded by pure rotation spectroscopy complicating the determination of the A constant and of the Δ_K centrifugal distortion (CD) constant. Consequently, in the fits, A was crudely determined ($A = 284981(115)$ MHz in Saito and Yamamoto [9] and fixed to that value in the following studies) and Δ_K was fixed to a numerical value determined previously for a species similar in size, ketene (H_2CCO [23]).

Using the initial pure rotational investigation [21], CH_2CN was readily detected in the interstellar medium (ISM) by Irvine et al. [24] toward TMC-1 and Sgr B2. Since then, the radical has been detected in another molecular cloud (L483 [25]), a carbon-rich star (IRC +10216 [26]), a prestellar core (L1544 [27]), a protostar (L1527 [28]), and, very recently, in a protoplanetary disk (around the T Tauri star TW Hya [29]). In these sources, CH_2CN exhibits rotational temperatures ranging from 5 to 50 K and transitions as high as 241 GHz have been detected. It is also worth noting that the CHDCN radical has recently been detected toward TMC-1 [30]. The wide distribution of CH_2CN in the ISM has yielded significant focus onto its implication in astrochemical networks. The radical formation (gas phase versus ice grains chemistry [31, 32, 29]) as well as its reactivity, in particular its role in the formation of complex organic molecules [33, 34, 35, 36, 8, 37], have been studied.

Nowadays, radiotelescopes such as ALMA and NOEMA offer a large spectral coverage (~ 80 – 950 GHz and ~ 80 – 360 GHz, respectively). Considering that the pure rotational spectrum of CH_2CN remains intense at frequencies above 300 GHz, even at low temperatures, and that, for species with only a few heavy atoms, the frequency extrapolation toward high frequencies is usually not reliable, new measurements over the sub-millimeter range are warranted [38]. In the laboratory, the relatively high reactivity of radicals hampers their pure rotational spectroscopic studies. In the centimeter-wave spectral region, extremely high sensitivity is achieved by cavity-based Fourier transform microwave (FTMW) spectrometers associated with pulsed-discharge supersonic molecular beams [39,

40]. At higher frequencies, absorption spectrometers based on frequency multiplication chains are widely used in association with various types of radical *in situ* synthesis techniques [41, 42]; although these set-ups do not achieve the sensitivity of FTMW spectroscopy. Recently, chirped-pulse (CP) Fourier transform spectroscopy has revolutionized rotational spectroscopy with its broadband capacities [43]. First and widely used to study molecules with low reactivity [44, 45], it is more and more exploited to investigate reaction dynamics [46] as well as the spectroscopy of reactive species [47, 48]. The joint use of CP and classical narrow-band spectrometers has proven particularly efficient in detecting new species [49, 40]. These instrumental developments will undoubtedly prove valuable in enabling new interstellar detections in the millimeter and sub-millimeter [(sub-)millimeter] wave spectral domain [50, 51].

In this work, we have extended the investigation of the room-temperature pure rotational spectrum of the cyanomethyl radical, produced by H-abstraction from CH_3CN using F atoms, in the (sub-)millimeter wave spectral regions (from 75 to almost 900 GHz). 801 lines, including 641 previously unreported (160 are re-measured lines), have been recorded using a broadband CP spectrometer (75–110 GHz) and a widely tunable single-frequency absorption spectrometer exploiting a frequency multiplication chain with a large spectral coverage (140–900 GHz). These transitions have been fitted together with available literature data against a Watson Hamiltonian in the S -reduction allowing for a refinement of the rotational and centrifugal distortion constants of the species. Our data set allows for confident interstellar searches for the radical over the entire (sub-)millimeter region.

2. Laboratory methods

2.1. Synthesis of CH_2CN

The CH_2CN radical was synthesized using a relatively selective production method based on hydrogen abstraction from CH_3CN by fluorine atoms, a method described in Garcia et al. [52]. Fluorine atoms, produced upstream by a 2450 MHz discharge (20–100 W) in a F_2/He mixture at 5% dilution, were injected into the reaction cell where they collided and reacted with CH_3CN to produce the CH_2CN radical. The process is similar to the one employed in our previous work on the

CH_2OH radical produced from CH_3OH [38]. In this work, two reaction cells, adapted to either the CP and frequency multiplication chain-based spectrometers, have been used. To limit recombination reactions, both cells were covered with a fluorinated wax (Halocarbon Wax 1500) and were pumped by a roots blower (Edwards, 250 m^3/h) backed by a chemically-graded pump (PFPE-E2M28, Edwards, 30 m^3/h).

By design, the CP spectrometer is optimized for a ~ 70 cm-long cell. For the purpose of this study, a reaction cell of suitable length and 5 cm inner diameter has been developed (see Fig. 1). It consists of a central 30 cm long pyrex tube and two T-shaped window holders allowing for precursor injection and pumping. A gas inlet, off-centered by 20 cm toward the injection side, was used to inject fluorine atoms. Partial pressures for the F_2/He mixture and CH_3CN have been optimized to maximize the intensity of a known CH_2CN line at 80480.5 MHz. The F_2/He mixture and the precursor were injected with partial pressures of about 35 μbar and 6 μbar , respectively. The design of the reaction cell associated with the frequency multiplication chain-based spectrometer is similar, although a longer Pyrex tube (145 cm) equipped with three fluorine gas inlets, each separated by 30 cm, was used (see Fig. 2). The partial pressures of the F_2/He mixture and CH_3CN , optimized on CH_2CN lines, were set to about 30 μbar and 2 μbar , respectively. Compared to our previous publication using this set-up [38], the multiplication of fluorine injection sites lead to an increase of the concentration of radicals in the cell while limiting multiple abstraction reactions for a given partial pressure of the F_2/He mixture.

2.2. Chirped-pulse millimeter-wave spectrometer

The broadband CP FT millimeter-wave spectrometer (BrightSpec, Inc) covers the 75–110 GHz spectral region. For all measurements performed in this work, the High Dynamic Range (HDR) mode of the Edgar acquisition software (developed by BrightSpec) was used. It employs a segmented approach in which the entire 35 GHz range is divided into 1165 segments of 30 MHz bandwidth. The excitation pulse was emitted by a horn antenna, collimated by an off-axis parabolic mirror and transmitted into the cell equipped with two high density polyethylene windows (see Fig. 1). Following the excitation pulse, the resulting free induction decay (FID) was collected using an essentially symmetrical system of an off-axis parabolic mirror and a

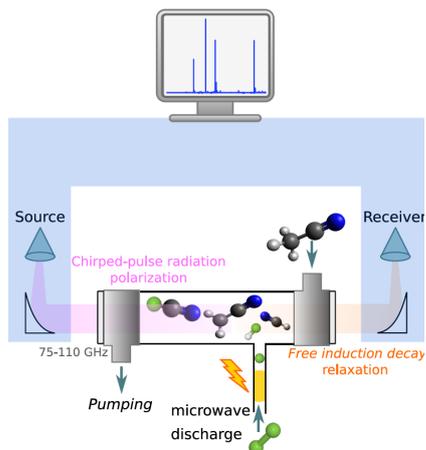


Figure 1: Schematic representation of the experimental set-up using the CP spectrometer (in blue) coupled with the H abstraction method of production. The CH_2CN radical is produced by the reaction between CH_3CN and F atoms produced upstream by a MW discharge. The instrument emits a collimated radiation (in pink) and collects the free induction decay (in orange) by means of two off-axis parabolic mirrors.

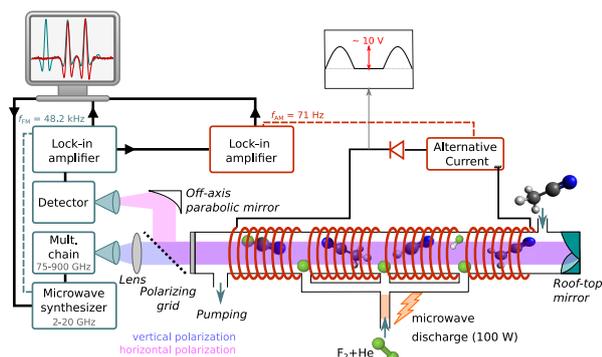


Figure 2: Schematic representation of the upgraded experimental set-up using the frequency multiplication chain-based spectrometer coupled with the H-abstraction method of production. CH_2CN is produced by reaction of CH_3CN with F atoms produced upstream by a MW discharge. The frequency modulated radiation is emitted by a horn antenna and collimated by a 10 cm focal-length Teflon hemispherical lens. Vertical (incident) and horizontal (reflected by the roof-top mirror) polarized radiations are represented in blue and pink, respectively. The roof-top mirror, located at the right-end of the cell, is tilted by 45° from the vertical axis. The off-axis parabolic mirror focuses the radiation onto the detector (Schottky diode or bolometer). An alternating magnetic field (inducing a splitting of the rotational levels of open-shell species by Zeeman effect) is created by an alternating current circulating in a coil (about 800 spirals total) surrounding the cell. The detected signal is demodulated by a first lock-in at the source frequency modulation then demodulated by a second lock-in at the frequency of the modulated magnetic field. Signals are retrieved after each demodulation stage.

horn antenna. By optimizing the intensity of the transition of CH_2CN at 80480.5 MHz, a pulse duration of 250 ns was chosen to polarize the sample. To retrieve the frequency domain spectrum, the FIDs were Fourier transformed over a 4000 ns duration starting 100 ns after the end of the excitation pulse and using a Kaiser-Bessel apodization function. In these conditions, the line profile is dominated by the instrument function resulting in typical full width at half maximum (FWHM) of 600 kHz, larger than the Doppler width of CH_2CN transitions in that range (about 200 kHz at room temperature).

The acquisition procedure consisted of the recording of three distinct spectra. The first spectrum, of 2 millions averaged FIDs (about 4 h of acquisition time), was recorded with the MW discharge switched ON. In these conditions, fluorine atoms are produced and can react with the precursor to produce the radical of interest. To distinguish between transitions arising from open- and closed-shell species, a second spectrum is recorded with the same number of averages with a cylindrical permanent magnet placed underneath the interaction zone where fluorine atoms collide with the precursor. The presence of the permanent magnet, generating a magnetic field of about 140 G, induces a splitting of the energy levels of open-shell species by the Zeeman effect resulting in a significantly modified line profiles (from broader, weaker lines to total visual disappearance of the transitions). Finally, we recorded a reference spectrum of 1 million averages in absence of MW discharge to easily identify the lines of the precursor. Fig. 3 presents the two spectra recorded in presence of fluorine atoms after removal of the contributions of the precursor and possible contaminants lines using the reference spectrum. Therefore, all visible transitions arise from species synthesized by reactions between CH_3CN and fluorine atoms. The red and blue traces correspond to the spectra recorded without and with the permanent magnet, respectively. Lines visible only on the red trace arise from open-shell species. The spectra are quite dense with about 1450 transitions arising from reaction products. In the middle panel of Fig. 3, the same spectra are displayed using a logarithmic scale revealing the high density of lines. Zooms over the two regions where transitions arising from CH_2CN are clearly visible are presented in the lowest panels of Fig. 3. The experimental traces are compared with a simulated stick spectrum of CH_2CN . The experiment is thus able to rapidly (within a few hours) identify open shell

species over a broad spectral range.

2.3. Frequency multiplication chain-based (sub-)millimeter spectrometer

Numerous new pure rotational transitions of the CH₂CN radical were recorded using a (sub-)millimeter-wave spectrometer based on a frequency multiplication chain in the 140–860 GHz spectral region. The experimental set-up has been upgraded compared to our previous publication [38] to allow for a double absorption pathlength, a triple fluorine injection, and a double modulation acquisition procedure (see Fig. 2). The spectrometer combines a radio-frequency synthesizer, locked onto a rubidium atomic clock (Stanford Research Systems), with a solid state frequency multiplication chain (Virginia Diode Inc., VDI) covering the spectral range of interest. The collimated radiation, emitted with a vertical polarization, passed a wire grid polarizer (5 μm diameter and 22 μm spacing wires, PureWavePolarizers Ltd.) before entering the 2 m long Pyrex absorption cell through a Teflon window. On the back port of the cell, a 45° rotated vertical roof-top mirror reflected the radiation back into the cell with horizontal polarization. Once the radiation reached back to the polarizing grid, it was reflected toward an off-axis parabolic mirror which focused the radiation onto a detector. Depending on the spectral range, we used either a Schottky diode detector (140–220 GHz and 220–330 GHz, VDI) or a liquid helium-cooled InSb hot electron bolometer detector (Infrared Labs) operating at 4 K for higher frequencies. A lock-in amplifier (Ametek 7230 DSP) performed signal recovery at the second harmonic. For all measurements, a frequency modulation set to 48.157 kHz was used. To account for Doppler broadening of the lines with increasing frequency while maintaining a relatively constant number of points per line, the frequency steps were set to values ranging from 50 kHz to 200 kHz. The frequency modulation depth was adjusted accordingly from 240 kHz to 1400 kHz. In conventional frequency modulation measurements, the time constant was fixed to 10 ms, and multiple averages, ranging from 10 to 160 averages, were performed in the acquisition software to achieve a total acquisition integration time from 100 ms to 1.6 s for each frequency step.

We made use of the Zeeman modulation to distinguish transitions arising from closed and open-shell species as previously implemented by Amano

and Hirota [53]. To generate an amplitude modulated magnetic field, we wrapped a coil of about 800 spirals around the cell (over 1.3 m lengthwise, see Fig. 2). A waveform generator (5 MHz Generator, MLTX 3240, Metrix) generated a 50–100 Hz sinusoidal waveform of 1 V amplitude. The voltage was then amplified by an audio amplifier (X800 MOSFET, Analogue Associates) to reach 10 V (peak to peak) of output voltage. The signal was filtered by a diode that truncated the sinusoidal alternating current so that only positive signal remained and the resulting half-wave rectified current circulated in the coil. A resistor of 1 Ω was added in the circuit in series with the coil yielding a total resistance of 6.5 Ω, resulting in a magnetic field of about 12 Gauss. The FM-demodulated signal output by the first lock-in is sent straight to a second lock-in for the detection of an amplitude modulated signal induced by the alternating magnetic field. In these dual-demodulation experiments, the time constant of the second lock-in was 100 ms. The acquisition program allows for simultaneous signal acquisition at the first (Frequency Modulation, FM) and second (FM + Magnetic Field Modulation, FM+MFM) demodulation stages. On the FM+MFM traces, only transitions arising from open-shell species are visible. An example of the resulting traces recorded around 341915 MHz is presented in Fig 4, where the FM trace is plotted in green (upper panel) and the FM+MFM trace in red (lower panel). On the upper panel, transitions arising from all absorbing species in the range are detected while, on the lower one, all observed transitions are assigned to the $\Delta K_a \Delta N_{K''} (N'') = {}^Q R_2(16)$ and ${}^Q R_3(16)$ rotational transitions of the CH₂CN radical (pink and blue boxes, respectively). The remaining transitions on the upper panel are unassigned to date (absent the CDMS and the JPL spectral catalogs [54, 55]). The figure hence highlights the straightforward discrimination of open- and closed-shell species.

In total, 756 lines of CH₂CN have been measured and assigned to 5109 rotational transitions (due to unresolved splittings, see spectroscopic section). We estimated the frequency accuracy for each line based on its SNR (ranging from 5 to 130), FWHM, and frequency step [56]; it varies from 50 kHz (intense and isolated lines) to 600 kHz (weak or blended transitions).

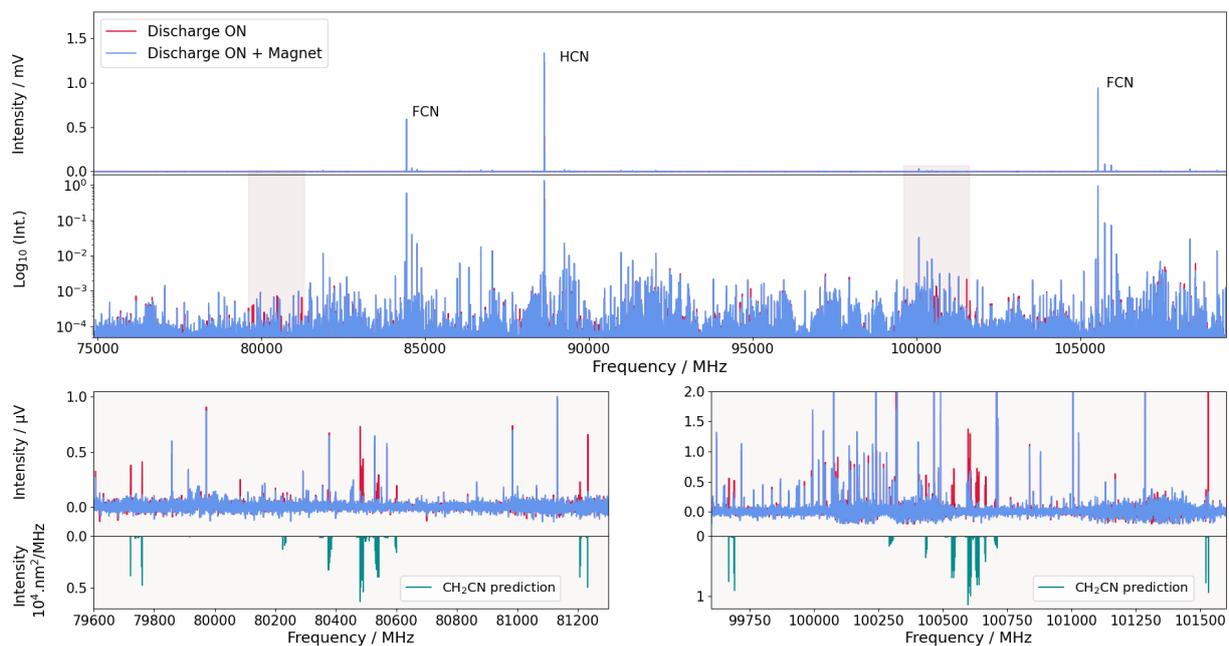


Figure 3: Experimental spectra recorded using the CP spectrometer recorded in presence of fluorine atoms without (red trace) and with (blue trace) the permanent magnet. For the sake of clarity, all transitions arising from the precursor (CH_3CN) have been removed from both spectra. (*Upper panels*) Broadband spectra over the 75–110 GHz spectral region in linear (uppermost) and logarithmic (middle) scales. (*Lower panels*) Two zoomed-in portions of the spectrum around 80 GHz (bottom left) and 100 GHz (bottom right). They both display clusters of transitions of CH_2CN involving $N'' = 3$ (left) and $N'' = 4$ (right). Experimental traces are compared with a simulated stick spectrum of CH_2CN (green trace) performed using the final set of spectroscopic parameters.

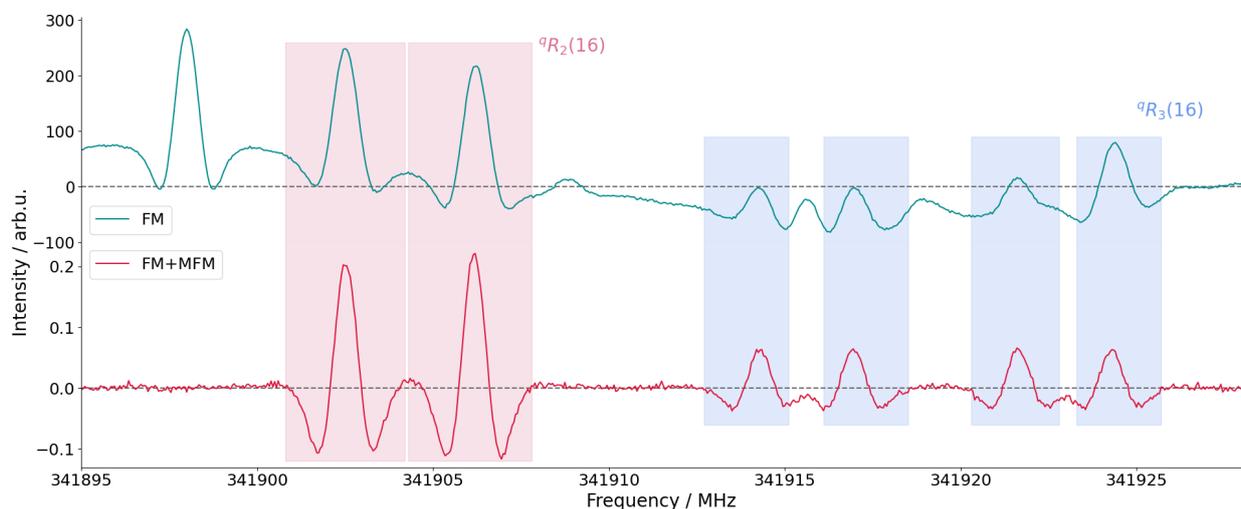


Figure 4: Experimental traces obtained by extracting the signal after each demodulation stage (FM in green, upper panel, and FM+MFM in red, lower panel) around 341915 MHz. The two dashed lines are traced at zero intensity for both signal to allow for the visual inspection of the baseline. The two lines surrounded by pink boxes have been assigned to the ${}^Q R_2(16)$ rotational transitions and the four ones surrounded by blue boxes have been assigned to the ${}^Q R_3(16)$ rotational transitions of the CH_2CN radical. We note that the different intensities for ortho (in pink) and para (in blue) transitions are visible on the figure.

The structure of CH_2CN was optimized with each basis set, and the resulting equilibrium geometries were used in calculations of the molecular properties. The calculated properties comprise the dipole moment, quartic and sextic centrifugal distortion constants, hyperfine constants, electron and nuclear spin-rotation constants [60], and harmonic vibrational frequencies. Using the methods of second-order vibrational perturbation theory (VPT2) [61], the ground state averaged dipole moment was calculated, along with ground state rotational constants. The latter applies vibrational and centrifugal corrections calculated with VPT2 to the equilibrium constants that are directly proportional to the inverse principal moments of inertia. A good summary of the methodology used in this work can be found in Puzzarini et al. [62]. All calculations used the CFOUR program suite [63].

3. Results and discussion

3.1. Chirped-pulse measurements

Despite a rather selective method of production for the CH_2CN radical, many other species were synthesized by the reaction between fluorine atoms and the precursor (CH_3CN) leading to a rich spectrum captured by the broadband CP instrument. The strongest transitions, largely dominating the spectra and clearly visible in the upper panel of Fig. 3, are a triplet lying around 88632 MHz easily assigned to the HCN molecule in its vibrational ground state [64]. Two other strong lines around 84432 and 105539 MHz are assigned to FCN [65]. On In Fig. 6, the experimental trace is the spectrum recorded without the permanent magnet. Similarly to Fig. 3, all contributions from the precursor have been removed using the reference (MW discharge switched off) spectrum. Consequently, all observed transitions arise from species synthesized in the experiment, closed-shell as well as open-shell molecules. The experimental trace is normalized to the most intense transition at 88631.8 MHz (HCN). To assign the spectrum, we first queried the Splatalogue database [66] itself querying JPL and CDMS spectral catalogs [55, 54]. For fluorinated species, we used literature data on species we thought could be present in the set-up. All assigned transitions are plotted in color, the unassigned ones remain in black; for the sake of clarity, the lower panel of Fig. 6 displays these transitions only. The same color is used to plot pure rotational transitions of

all variants of a given molecule: within the vibrational ground and excited states as well as isotopologues. A summary of all assignments is provided in Table 1. With the employed method of production, dehydrogenated species from acetonitrile were expected, namely CH_2CN , HCCN and C_2N . Indeed, we observe spectroscopic features unambiguously assigned to CH_2CN (in green on Fig. 6). For HCCN, a single extremely weak, magnet dependent feature is present around 87767.5 MHz which is insufficient for any definite assignment. No C_2N transitions are detected. Besides H-abstraction, the method is also known for F-addition, for instance CH_2FCN transitions are observed on the spectrum. Interestingly, other products are also present with shorter (HCN, FCN) or longer (HC_3N , FC_3N) heavy atom backbones than the precursor. The presence of COF_2 and HFCO is unambiguous and results from oxygen-contamination in our set-up. As highlighted by the lower panel of Fig. 6, many transitions remain unassigned on the spectrum. Some of these transitions probably arise from other fluorinated species. Currently, in terms of number of transitions, a third of the spectrum has been assigned (around 370 transitions over 1050 total). The assignment can also be expressed in terms of percentage of intensity as previously done in McCarthy et al. [40]. The total intensity is defined as the sum of the intensity of all transitions and for each species the sum of individual transitions intensities is determined (see Table 1). The 35% of transitions assigned on the spectrum corresponds to 91% of the total spectral intensity. Consequently, most of the remaining transitions are relatively weak which complicate their assignment. We note that the number of identified peaks depends on the SNR threshold we arbitrary choose. Because the noise level is not constant over the spectral range, some peaks can be missed (because of their low intensity) and, in return, some noisy signal can be misconstrued as peaks, increasing the number of transitions to assign. Finally, it is worth noting that only a few unassigned transitions arise from open-shell species and all exhibit extremely weak SNR. As seen previously by others [67, 40, 68], this example illustrates the ability of CP spectrometers to capture the molecular composition of complex mixtures on broadband spectra.

3.2. (Sub-)millimeter measurements

Using the frequency multiplication chain-based spectrometer, we followed a line-by-line procedure

Table 1: Summary of the assignments of the CP broadband spectrum

	N° lines ^a	% lines ^a	Sum of intensity ^b	% Intensity ^b	Ref. ^c
Total	1032	100	4.44	100	
HCN ^d	11	1.07	2.05	46.14	[1]
FCN ^e	28	2.71	1.75	39.36	[2]
HC ₃ N ^f	70	6.78	1.48×10^{-1}	3.34	[3]
CH ₂ CN	85	8.24	2.31×10^{-2}	0.52	[4]
CH ₂ FCN	13	1.26	7.83×10^{-3}	0.18	[5]
FC ₃ N ^g	5	0.48	2.73×10^{-3}	0.06	[6]
HNC	1	0.10	1.29×10^{-3}	0.03	[7]
FCCH	2	0.19	1.66×10^{-3}	0.04	[8]
HFCO	35	3.39	1.88×10^{-2}	0.42	[9]
COF ₂	116	11.24	6.03×10^{-2}	1.36	[10]
Assigned	366	35.47	4.06	91.46	
Remaining	666	64.53	0.379	8.54	

^(a) Number of frequencies (and %) assigned to a given species synthesized by the MW discharge. ^(b) Sum of the corresponding intensity (and %) for all transitions assigned to a given species. ^(c) Literature data used for the assignment: [1] DeLucia and Gordy [64], Zelinger et al. [69], Fuchs et al. [70]. [2] Bogey et al. [65], Tyler and Sheridan [71]. [3] de Zafra [72], Mallinson and de Zafra [73], Creswell et al. [74]. [4] Saito and Yamamoto [9] and this work. [5] Guarnieri and Tolkmitt [75]. [6] Tanaka et al. [76]. [7] Saykally et al. [77]. [8] derived from Tyler and Sheridan [71]. [9] Jones and Typke [78]. [10] Carpenter [79]. ^(d) $v_0, v_2 = 2$, H¹³CN v_0 , HC¹⁵N v_0 . ^(e) $v_0, v_1 = 1, v_2 = 1, 2, 3$, FC¹⁵N v_0 , F¹³CN v_0 . ^(f) $v_0, v_4 = 1, v_5 = 1, v_6 = 1, v_7 = 1, v_5 = 1 + v_7 = 3, v_6 = 1 + v_7 = 1$, HC¹³CCN v_0 , HCC¹³CN v_0 . ^(g) $v_0, v_7 = 1$.

to measure CH₂CN transitions resulting in few lines arising from other species being detected. The improvements made to the experimental set-up allowed us to perform an efficient re-investigation of the pure rotational spectrum of the CH₂CN radical. Tripling the injection site of fluorine atoms improved production of the radical, while doubling the path length of the cell in combination with the development of the dual demodulation scheme allowed for the detection of weak lines arising from CH₂CN.

Besides the CH₂CN radical, several others species were produced (both open and closed shell). Therefore, the double demodulation detection is extremely efficient in discriminating features arising from open-shell species (as seen on Fig. 4). An additional advantage of this modulation scheme is that transitions arising from open-shell species are detected over a flat baseline (Figs. 4 and 7). Fig. 7 displays several transitions of CH₂CN, following the same selection rule ($^Q R_1(N)$), spanning the spectral range covered in this study. Both FM (in green) and FM+MFM (in red) traces are plotted. One can notice that the SNR is weaker on the FM+MFM trace than on the FM one. This is probably due to the magnet not being strong enough

to completely shift the split transitions away from the frequency of the un-split transition, resulting in less than 100% effective AM modulation depth. In other words, the magnetic field modulation is not 100% efficient. This phenomena is emphasized when increasing the frequency (and hence the FWHM). Therefore, in this work, the FM+MFM signal was always used to identify lines of the radical but, depending on the line profile, we used either the FM or FM+MFM signal to retrieve the most accurate line frequency possible. It is worth nothing that, for the line lying around 830275 MHz, there is a shift between the FM and the FM+MFM traces. This is probably due to a close shell species possessing a transition at a close frequency from the one of the CH₂CN radical. However, the close shell species is not referenced in the Splatalogue database [66].

3.3. Spectroscopic discussion

In this work, transitions were assigned in a multistep procedure. First, we refit the literature data using a Watson S -reduced Hamiltonian in the I^r representation. The initial dataset contains all pure rotational transitions from Saito et al. [21], Saito and Yamamoto [9], Ozeki et al. [22] at the estimated experimental accuracy of 5 kHz for Ozeki et al. [22]

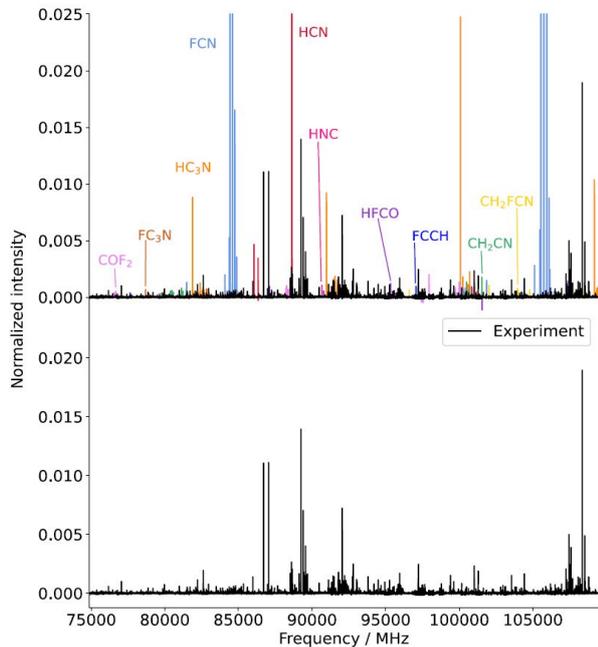


Figure 6: Experimental CP broadband spectrum (black traces) recorded with the MW discharge (without the permanent magnet). For the sake of clarity, all transitions arising from the precursor have been removed. (*Upper panel*) All transitions assigned to various species are plotted in color. (*Lower panel*) Remaining unassigned transitions after the removal of all assigned transitions.

data and 30 kHz for Saito et al. [21], Saito and Yamamoto [9]. Compared to Ozeki et al. [22] who fit in the A -reduction, we here favored the S -reduction because CH_2CN is close to the prolate limit. We present in table 2 the spectroscopic parameters derived in this work. We refer the reader to the table S1 in the supplementary material for parameters in the A -reduction and a direct comparison with the work of Ozeki et al. [22]. Since the dipole moment lies along the a -axis [11], only a -type pure rotational transitions can be recorded which induces large error bars on the determination of the A rotational constant and for all “ K ” dependent parameters. In our refit, we fixed A , D_K , and all parameters that could not be properly determined to their calculated value (hence, Δ_K , is no longer fixed to the calculated value of ketene). In addition, we favored a rather constrained fit by keeping all sextic CD constants, but H_{KN} , and the three $C_{aa}(N)$, $C_{bb}(N)$, $C_{cc}(N)$ constants fixed to their calculated values. In addition, while both electron-spin rotation centrifugal distortion constants $D_S(K)$ and

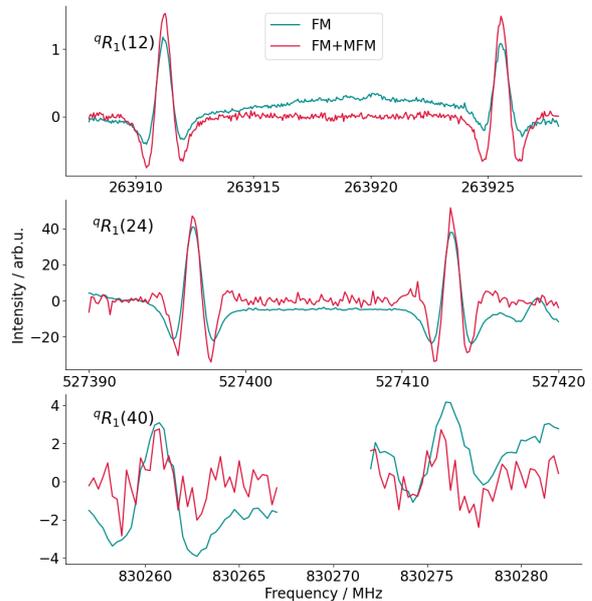


Figure 7: Experimental traces obtained by extracting the signal after the first demodulation stage (FM, in green) and after the second demodulation stage (FM+MFM, in red). (*Upper panel*) Measurement of the $Q R_1(12)$ rotational transition around 263920 MHz, (*middle panel*) $Q R_1(24)$ rotational transition around 527405 MHz and (*lower panel*) $Q R_1(40)$ rotational transition around 830270 MHz.

$D_S(KN)$ were used in the literature, here $D_S(KN)$ has proven of very little influence in the fit and was thus not included. This model allows the reproduction of literature data relatively well with a root mean square (rms) of 44 kHz and a weighted standard deviation of 2.16, and served as a reliable ground for the new assignments.

In total, we measured 801 frequencies corresponding to 5260 transitions in the linelist. The newly measured transitions, involving N'' and K''_a up to 42 and 8, respectively (compared to 13 and 6 previously), allow for a refinement of the spectroscopic parameters (Table 2). In case of partially resolved structure, the central frequency of the feature is used in the fit and corresponding hyperfine transitions are weighted according to their calculated intensity at 300 K. The A rotational constant is relatively confidently determined accounting for the fact that only a -type transitions are observed. The current value of 284994.2 (39) MHz differs by 13 MHz (0.005%) from the literature data, well within the error bar given by Saito and Yamamoto [9], and is 30 times better determined. There is also a significant improvement of the CD

Table 2: Spectroscopic parameters (in MHz, unless otherwise noted) of CH₂CN in the Watson *S*-reduction calculated in this work and determined in the refit of the literature (Refit) and after including the present measurements (Final). Numbers in parentheses are one standard deviation in units of the least significant figure.

Parameters ^a	Calc. ^b	Refit ^c	Final
Rotational parameters			
<i>A</i>	285022	285022	284994.4 (39)
<i>B</i>	10248	10246.22630 (42)	10246.23330 (38)
<i>C</i>	9877	9876.56830 (42)	9876.56149 (36)
Rotational centrifugal distortion constants			
<i>D_N</i>	×10 ³	3.79	3.95221 (90)
<i>D_{NK}</i>		0.429	0.416451 (97)
<i>D_K</i>		20.7	20.7
<i>d₁</i>	×10 ³	-0.140	-0.140
<i>d₂</i>	×10 ³	-0.0374	-0.0374
<i>H_N</i>	×10 ⁹	-1.08	-1.08
<i>H_{NK}</i>	×10 ⁶	3.19	3.19
<i>H_{KN}</i>	×10 ³	-1.05	-0.7075 (78)
<i>H_K</i>	×10 ³	5.86	5.86
<i>h₁</i>	×10 ¹¹	1.70	1.70
<i>h₂</i>	×10 ¹⁰	3.93	3.93
<i>h₃</i>	×10 ¹¹	6.32	6.32
<i>L_{NK}</i>	×10 ⁶		-0.0278 (18)
<i>L_{KKN}</i>	×10 ⁶		-0.84 (12)
<i>P_{KKNN}</i>	×10 ⁹		0.946 (21)
<i>P_{KKKN}</i>	×10 ⁶		-0.1244 (11)
Electron spin-rotation and higher order terms			
<i>ε_{aa}</i>	-697	-661.5169 (93)	-661.5305 (84)
<i>ε_{bb}</i>	-23.7	-24.1133 (47)	-24.1120 (46)
<i>ε_{cc}</i>	1.43	-2.0412 (47)	-2.0388 (46)
<i>D_S(K)</i>		0.0886 (39)	0.0998 (14)
Isotropic and anisotropic hyperfine interaction constants			
<i>a_F(N)</i>	7.19	9.4902 (17)	9.4905 (17)
<i>T_{aa}(N)</i>	-14.8	-15.6448 (33)	-15.6451 (32)
<i>T_{bb}(N)</i>	-13.5	-12.4720 (42)	-12.4734 (42)
<i>χ_{aa}(N)</i>	-4.26	-4.1964 (40)	-4.1959 (40)
<i>χ_{bb}(N)</i>	1.89	1.8199 (60)	1.8168 (60)
<i>C_{aa}(N)</i>	-0.0275	-0.0275	-0.0275
<i>C_{bb}(N)</i>	-0.0021	-0.0021	-0.0021
<i>C_{cc}(N)</i>	-0.0023	-0.0023	-0.0023
<i>a_F(H)^d</i>	-56.9	-59.640 (13)	-59.644 (13)
<i>T_{aa}(H)^d</i>	-17.1	-15.8966 (28)	-15.8965 (28)
<i>T_{bb}(H)^d</i>	16.0	16.0	16.0
<i>T_{bc}(H)^d</i>	1.15	1.15	1.15
Relevant fit parameters			
<i>n^e</i>		545(207)	545(207)+5260(801)
<i>N''_{max}, K''_{a max}^f</i>		13,6	42,8
rms		0.044	0.147
<i>σ^g</i>		2.16	1.18

^(a) Parameters with no numerical values have not been used in the fit (i.e., fixed to 0); all values without error have been kept fixed to the calculated value, this work. ^(b) see text. ^(c) Refit from the data from Saito et al. [21], Saito and Yamamoto [9] and Ozeki et al. [22]. ^(d) $X(H) = X(H1) = X(H2)$ for a given parameter X . ^(e) Number of fitted transitions (different frequencies). In the final fit, the number of lines from the literature and of newly measured lines are reported, respectively. ^(f) unitless ^(g) Weighted standard deviation, unitless

parameters. While it was possible to determine almost all quartic CD terms (D_K remains fixed to the calculated value), only sextic terms (and higher order of magnitude terms) involving both N and K were determined. More specifically, terms involving higher order in K than N (such as H_{KN} , L_{KKN} and P_{KKKN}) have proven of greater importance for the reproduction of transitions involving high values of N and K_a . We note that the L_{KKN} parameter is ten times smaller in the final fit than in the refit, we attribute this difference to the addition of more higher order terms in the final fit. The P_{KKKN} parameter is only almost 10 times smaller than the L_{KKN} parameter probably reflecting anomalous centrifugal distortion. Electron-spin rotation and hyperfine constants are very similar in the refit and final fit, and in excellent agreement with the calculated values. We note that for the electron spin-rotation ϵ_{cc} parameter, the fitted value is of opposite sign compared to the calculated one. Concerning the hyperfine structure, even though it is partly resolved for several transitions (for example see Fig. 5), the error on the corresponding parameters is set by the highly accurate centimeter-wave data. One significant difference with the literature data however is the sign of the $C_{aa}(N)$ parameter (0.0273 MHz in Ozeki et al. [22]). We found that this sign is set positive by four transitions from Ozeki et al. [22] only. All the other data are reproduced within their experimental accuracy using the negative calculated value (-0.0275 MHz). We favored a constrained fit with $C_{aa}(N)$ fixed to its calculated value. In the final fit, the aforementioned four transitions are poorly reproduced (10σ). Finally, it is worth noting that the CDMS [54] prediction (based on the literature pure rotational data) is quite reliable when extrapolating in N for K_a values previously observed (with experimental frequencies located at 800 GHz lying less than 2 MHz away from the catalog). However, for such a light molecule treated using a semi-rigid rotor model, the extrapolation in K_a is far less reliable. For example, the $^Q R_8(14)$ transition (lying around 300905 MHz) is predicted more than 10 MHz away from the experimental measurement.

Overall, the final fit allows the reproduction of the 5805 rotational transitions (1008 different frequencies) at their experimental accuracy with a weighted standard deviation of 1.18 and a rms of 147 kHz. It is worth noting that the weighted standard deviation obtained at the refit stage came from the rather constrained model. A fit of all the avail-

able pure rotation data (literature and this work) in the Watson A -reduction is also provided in the supplementary material (Table S1 and ASCII files). This fit is of similar quality to the one in the S -reduction.

4. Conclusion and prospects

In this work, we re-investigated the pure rotational spectrum of the cyanomethyl radical, CH_2CN , from 75 GHz to almost 900 GHz. The radical was produced by hydrogen abstraction from acetonitrile with fluorine atoms. To record its rotational transitions, we used two spectrometers: a newly available CP instrument and a frequency multiplication chain-based spectrometer that has been upgraded (double pass, triple F injection and double modulation) to improve its sensitivity compared to a similar instrument used in a previous study. Our set-ups appear complementary: the CP offers a broadband view in the 75–110 GHz range while the frequency multiplication chain is highly tunable up to 900 GHz. In addition to CH_2CN lines, many transitions arising from other species have been observed, several of them remaining unassigned to date. The CP set-up is promising for future studies of reactive species. Concerning the second spectrometer, the double modulation procedure has proven extremely efficient in quickly identifying transitions arising from the CH_2CN radical.

With these set-ups, transitions of CH_2CN , involving N'' up to 42 and K_a'' up to 8, have been measured and added to the literature data leading to a refinement of the spectroscopic parameters describing the species. Currently, the most recent detection of the radical in the ISM [29] was performed using transitions lying around 240 GHz. Since the rotational spectrum of CH_2CN extends well above this frequency even at mild rotational temperature (see Fig. S1 in the supplementary material), the present work may help future detection using current astronomical observatories from cold to warm environments of the ISM and up to the terahertz range.

Supporting Information

- fit files in ascii format (both *A*- and *S*-reduction)
- Simulation of the pure rotational spectrum of the radical calculated at different temperatures.
- Table of the spectroscopic parameters in the Watson *A*-reduction.

Acknowledgments

This project received funding from the *Région Ile-de-France*, through DIM-ACAV⁺, from the *Agence Nationale de la Recherche* (ANR-19-CE30-0017-01), from the “*Investissements d’Avenir*” LabEx PALM (ANR-10-LABX-0039-PALM), and from the *Programme National “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire”* (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES.

References

- [1] X. Hong, L. Zhang, T. Zhang, F. Qi, An experimental and theoretical study of pyrrole pyrolysis with tunable synchrotron vuv photoionization and molecular-beam mass spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 5397–5405. doi:[10.1021/jp9002966](https://doi.org/10.1021/jp9002966).
- [2] K. Kohse-Höinghaus, P. Obwald, T. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. Westbrook, P. Westmoreland, Biofuel combustion chemistry: From ethanol to biodiesel, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 3572–3597. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.200905335>.
- [3] H. Tachikawa, T. Fukuzumi, K. Inaoka, I. Koyano, Electronic state dependence of the ion–molecule reaction $\text{CH}_3\text{CN}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_4\text{CN}^+ + \text{CH}_2\text{CN}$: threshold electron–secondary ion coincidence (tesico) and direct ab initio molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15399–15405. doi:[10.1039/C004202A](https://doi.org/10.1039/C004202A).
- [4] Q.-S. Li, C. Y. Wang, Direct dynamic study on the hydrogen abstraction reaction $\text{CH}_3\text{CN} + \text{oh} \rightarrow \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$, *Journal of Computational Chemistry* 25 (2004) 251–257. doi:[10.1002/jcc.10194](https://doi.org/10.1002/jcc.10194).
- [5] A. B. Trenwith, Pyrolysis of propionitrile and the resonance stabilisation energy of the cyanomethyl radical, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 79 (1983) 2755–2764. doi:[10.1039/F19837902755](https://doi.org/10.1039/F19837902755).
- [6] P. B. Ayscough, R. G. Collins, T. J. Kemp, Electron spin resonance studies of fundamental processes in radiation and photochemistry. ii. photochemical reactions in γ -irradiated nitriles at 77 k, *The Journal of Physical Chemistry* 70 (1966) 2220–2223. doi:[10.1021/j100879a023](https://doi.org/10.1021/j100879a023).
- [7] S. Pratihari, X. Ma, J. Xie, R. Scott, E. Gao, B. Ruscic, A. J. A. Aquino, D. W. Setser, W. L. Hase, Post-transition state dynamics and product energy partitioning following thermal excitation of the f...HCH₂CN transition state: Disagreement with experiment, *The Journal of Chemical Physics* 147 (2017) 144301. doi:[10.1063/1.4985894](https://doi.org/10.1063/1.4985894).
- [8] B. Ballotta, S. Nandi, V. Barone, S. Rampino, Gas-phase formation and isomerization reactions of cyanoacetaldehyde, a prebiotic molecule of astrochemical interest, *ACS Earth and Space Chemistry* 5 (2021) 1071–1082. doi:[10.1021/acsearthspacechem.1c00013](https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00013).
- [9] S. Saito, S. Yamamoto, The microwave spectrum of the cyanomethyl radical $\text{CH}_2\text{CN}(^2b_1)$, *The Journal of Chemical Physics* 107 (1997) 1732–1739. doi:[10.1063/1.475154](https://doi.org/10.1063/1.475154).
- [10] D. E. Woon, E. Herbst, Quantum chemical predictions of the properties of known and postulated neutral interstellar molecules, *The Astrophysical Journal Supplement Series* 185 (2009) 273–288. doi:[10.1088/0067-0049/185/2/273](https://doi.org/10.1088/0067-0049/185/2/273).
- [11] A. Hinchliffe, Electronic structure and properties of CH_2CN and CH_2NC , *Journal of Molecular Structure* 53 (1979) 147–149. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(79\)80335-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(79)80335-X).
- [12] F. Delbecq, Structure and reactivity of the CH_2CN radical, *Chemical Physics Letters* 99 (1983) 21–26. doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)80262-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80262-0).
- [13] D. J. Henry, C. J. Parkinson, L. Radom, An assessment of the performance of high-level theoretical procedures in the computation of the heats of formation of small open-shell molecules, *The Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002) 7927–7936. doi:[10.1021/jp0260752](https://doi.org/10.1021/jp0260752).
- [14] J. T. Pearson, P. Smith, T. C. Smith, The electron paramagnetic resonance spectra of the 2-cyano-2-propyl radical and related species, *Canadian Journal of Chemistry* 42 (1964) 2022–2025. doi:[10.1139/v64-296](https://doi.org/10.1139/v64-296).
- [15] P. Smith, R. Kaba, T. Smith, J. Pearson, P. Wood, Epr study of radicals formed from aliphatic nitriles, *Journal of Magnetic Resonance* (1969) 18 (1975) 254–264. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-2364\(75\)90124-9](https://doi.org/10.1016/0022-2364(75)90124-9).
- [16] S. Moran, H. B. Ellis, D. J. DeFrees, A. D. McLean, G. B. Ellison, Carbanion spectroscopy: cyanomethide anion (CH_2CN^-), *Journal of the American Chemical Society* 109 (1987) 5996–6003. doi:[10.1021/ja00254a018](https://doi.org/10.1021/ja00254a018).
- [17] G. Garcia, J. Krüger, B. Gans, C. Falvo, L. Coudert, J. Loison, Valence shell threshold photoelectron spectroscopy of the ch_xcn ($x = 0-2$) and cnc radicals., *The Journal of chemical physics* 147 1 (2017) 013908.
- [18] M. E. Jacox, Matrix isolation study of the interaction of excited argon atoms with methyl cyanide, vibrational and electronic spectra of ketenimine, *Chemical Physics* 43 (1979) 157–172. doi:[10.1016/0301-0104\(79\)85184-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(79)85184-8).
- [19] H.-G. Cho, L. Andrews, Matrix infrared spectra and density functional calculations of the H_2CCN and H_2CNC radicals produced from CH_3CN , *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011) 8638–8642. doi:[10.1021/jp204887y](https://doi.org/10.1021/jp204887y).
- [20] Y. Sumiyoshi, K. Tanaka, T. Tanaka, Time-resolved infrared diode laser spectroscopy of the ν_5 band of the cyanomethyl radical (H_2CCN), *The Journal of*

- Chemical Physics 104 (1996) 1839–1845. doi:[10.1063/1.471709](https://doi.org/10.1063/1.471709).
- [21] S. Saito, S. Yamamoto, W. Irvine, L. Ziurys, H. Suzuki, M. Ohishi, N. Kaifu, Laboratory detection of a new interstellar free radical $\text{CH}_2\text{CN}(^2\text{b}_1)$, *The Astrophysical Journal* 334 (1988) L113–6. doi:[10.1086/185324](https://doi.org/10.1086/185324).
- [22] H. Ozeki, T. Hirao, S. Saito, S. Yamamoto, Laboratory microwave spectroscopy of the cyanomethyl radical, CH_2CN , *The Astrophysical Journal* 617 (2004) 680–684. doi:[10.1086/425229](https://doi.org/10.1086/425229).
- [23] J. Johns, J. Stone, G. Winnewisser, The ground state of ketene, *Journal of Molecular Spectroscopy* 42 (1972) 523–535. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(72\)90227-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(72)90227-5).
- [24] W. M. Irvine, P. Friberg, A. Hjalmarsen, S. Ishikawa, N. Kaifu, K. Kawaguchi, S. C. Madden, H. E. Matthews, M. Ohishi, S. Saito, H. Suzuki, P. Thaddeus, B. E. Turner, S. Yamamoto, L. M. Ziurys, Identification of the interstellar cyanomethyl radical (ch_2cn) in the molecular clouds tmc-1 and sagittarius b₂, *The Astrophysical Journal Letters* 334 (1988) L107–L111. doi:[10.1086/185323](https://doi.org/10.1086/185323).
- [25] M. Agúndez, N. Marcelino, J. Cernicharo, E. Roueff, M. Tafalla, A sensitive λ 3 mm line survey of l483 - a broad view of the chemical composition of a core around a class 0 object, *Astronomy & Astrophysics* 625 (2019) A147. doi:[10.1051/0004-6361/201935164](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201935164).
- [26] M. Agúndez, J. P. Fonfría, J. Cernicharo, J. R. Pardo, M. Guélin, Detection of circumstellar CH_2CHCN , CH_2CN , CH_3CCH , and H_2CS^+ , *Astronomy & Astrophysics* 479 (2008) 493–501. doi:[10.1051/0004-6361:20078956](https://doi.org/10.1051/0004-6361:20078956).
- [27] C. Vastel, S. Yamamoto, B. Lefloch, R. Bachiller, Hyperfine structure of the cyanomethyl radical (ch_2cn) in the l1544 prestellar core, *Astronomy & Astrophysics* 582 (2015) L3. doi:[10.1051/0004-6361/201527153](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201527153).
- [28] K. Yoshida, N. Sakai, Y. Nishimura, T. Tokudome, Y. Watanabe, T. Sakai, S. Takano, S. Yamamoto, An unbiased spectral line survey observation toward the low-mass star-forming region L1527, *Publications of the Astronomical Society of Japan* 71 (2019). doi:[10.1093/pasj/psy136](https://doi.org/10.1093/pasj/psy136), s18.
- [29] A. Canta, R. Teague, R. L. Gal, K. I. Öberg, The first detection of CH_2CN in a protoplanetary disk, 2021. [arXiv:2109.09564](https://arxiv.org/abs/2109.09564).
- [30] C. Cabezas, Y. Endo, E. Roueff, N. Marcelino, M. Agúndez, B. Tercero, J. Cernicharo, Space and laboratory observation of the deuterated cyanomethyl radical hdccn , *Astron. Astrophys.* 646 (2021) L1. doi:[10.1051/0004-6361/202040210](https://doi.org/10.1051/0004-6361/202040210).
- [31] E. Herbst, C. M. Leung, The gas phase production of CH_2CN and other organo-nitrogen species in dense interstellar clouds., *Astronomy & Astrophysics* 233 (1990) 177–180.
- [32] B. E. Turner, P. Friberg, W. M. Irvine, S. Saito, S. Yamamoto, Interstellar cyanomethane, *The Astrophysical Journal* 335 (1990) 546–561. doi:[10.1086/168787](https://doi.org/10.1086/168787).
- [33] M. F. Hayley, J. Andreazza, J. H. Bowie, The formation of the stable radicals CH_2CN , CH_3CHCN and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ from the anions $^-\text{CH}_2\text{CN}$, $^-\text{CH}_3\text{CHCN}$ and $^-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ in the gas phase. a joint experimental and theoretical study, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 4 (2006) 2466–2472. doi:[10.1039/b602621d](https://doi.org/10.1039/b602621d).
- [34] D. J. Knowles, T. Wang, J. H. Bowie, Radical formation of amino acid precursors in interstellar regions? ser, *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 4934–4939. doi:[10.1039/C0OB00232A](https://doi.org/10.1039/C0OB00232A).
- [35] J. Loison, E. Hébrard, M. Dobrijevic, K. Hickson, F. Caralp, V. Hue, G. Gronoff, O. Venot, Y. Bénilan, The neutral photochemistry of nitriles, amines and imines in the atmosphere of titan, *Icarus* 247 (2015) 218–247. doi:[10.1016/j.icarus.2014.09.039](https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.09.039).
- [36] C. Cabezas, C. Bermúdez, J. D. Gallego, B. Tercero, J. M. Hernández, I. Tanarro, V. J. Herrero, J. L. Doménech, J. Cernicharo, The millimeter-wave spectrum and astronomical search of succinonitrile and its vibrational excited states, *Astronomy & Astrophysics* 629 (2019) A35. doi:[10.1051/0004-6361/201935899](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201935899).
- [37] J. Cernicharo, C. Cabezas, Y. Endo, M. Agúndez, B. Tercero, J. R. Pardo, N. Marcelino, P. de Vicente, The sulphur saga in tmc-1: Discovery of hcscn and hcsch , *Astron. Astrophys.* 650 (2021) L14. doi:[10.1051/0004-6361/202141297](https://doi.org/10.1051/0004-6361/202141297).
- [38] O. Chitarra, M.-A. Martin-Drumel, B. Gans, J.-C. Loison, S. Spezzano, V. Lattanzi, H. S. P. Müller, O. Pirali, Reinvestigation of the rotation-tunneling spectrum of the CH_2OH radical - accurate frequency determination of transitions of astrophysical interest up to 330 ghz, *Astronomy & Astrophysics* 644 (2020) A123. doi:[10.1051/0004-6361/202039071](https://doi.org/10.1051/0004-6361/202039071).
- [39] Y. Endo, H. Kohguchi, Y. Ohshima, Pdn-ftmw spectroscopy of open-shell complexes, *Faraday Discuss.* 97 (1994) 341–350. doi:[10.1039/FD9949700341](https://doi.org/10.1039/FD9949700341).
- [40] M. C. McCarthy, K. L. K. Lee, P. B. Carroll, J. P. Porterfield, P. B. Changala, J. H. Thorpe, J. F. Stanton, Exhaustive product analysis of three benzene discharges by microwave spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry A* 124 (2020) 5170–5181. doi:[10.1021/acs.jpca.0c02919](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c02919).
- [41] S. Yamamoto, S. Saito, The microwave spectra of co in the electronically excited states ($a\ 3\pi\ r$ and $a'\ 3\sigma^+$), *The Journal of Chemical Physics* 89 (1988) 1936–1944. doi:[10.1063/1.455091](https://doi.org/10.1063/1.455091).
- [42] C. Bermudez, S. Bailleux, J. Cernicharo, Laboratory detection of the rotational-tunnelling spectrum of the hydroxymethyl radical, ch_2oh , *Astron. Astrophys.* 598 (2017) A9. doi:[10.1051/0004-6361/201629508](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201629508).
- [43] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, S. T. Shipman, B. H. Pate, A broadband fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation, *Review of Scientific Instruments* 79 (2008) 053103. doi:[10.1063/1.2919120](https://doi.org/10.1063/1.2919120).
- [44] S. A. Peebles, M. M. Serafin, R. A. Peebles, G. A. Guirgis, H. D. Stidham, Rotational spectra and conformational analysis of diethylsilane and diethyldifluorosilane, *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 3137–3142. doi:[10.1021/jp811049n](https://doi.org/10.1021/jp811049n).
- [45] M. Fatima, C. Pérez, B. E. Arenas, M. Schnell, A. L. Steber, Benchmarking a new segmented k-band chirped-pulse microwave spectrometer and its application to the conformationally rich amino alcohol isoleucine, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 17042–17051. doi:[10.1039/DOCP01141J](https://doi.org/10.1039/DOCP01141J).
- [46] K. Prozument, G. Barratt Park, R. G. Shaver, A. K. Vasiliou, J. M. Oldham, D. E. David, J. S. Muentner, J. F. Stanton, A. G. Suits, G. Barney Ellison, R. W. Field, Chirped-pulse millimeter-wave spectroscopy for dynamics and kinetics studies of pyrolysis reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 15739–15751. doi:[10.1039/C3CP55352C](https://doi.org/10.1039/C3CP55352C).

- [47] J. P. Porterfield, K. L. K. Lee, V. Dell’Isola, P. B. Carroll, M. C. McCarthy, Characterization of the simplest hydroperoxide ester, hydroperoxymethyl formate, a precursor of atmospheric aerosols, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 18065–18070. doi:[10.1039/C9CP03466H](https://doi.org/10.1039/C9CP03466H).
- [48] L. Kolesníková, I. León, E. R. Alonso, S. Mata, J. L. Alonso, An innovative approach for the generation of species of the interstellar medium, *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021) 24461–24466. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.202110325>.
- [49] K. N. Crabtree, M.-A. Martin-Drumel, G. G. Brown, S. A. Gaster, T. M. Hall, M. C. McCarthy, Microwave spectral taxonomy: A semi-automated combination of chirped-pulse and cavity fourier-transform microwave spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics* 144 (2016) 124201. doi:[10.1063/1.4944072](https://doi.org/10.1063/1.4944072).
- [50] C. N. Shingledecker, K. L. K. Lee, J. T. Wandishin, N. Balucani, A. M. Burkhardt, S. B. Charnley, R. Loomis, M. Schreffler, M. Siebert, M. C. McCarthy, B. A. McGuire, Detection of interstellar H₂CCCHC₃N. A possible link between chains and rings in cold cores, *Astronomy & Astrophysics* 652 (2021) L12. doi:[10.1051/0004-6361/202140698](https://doi.org/10.1051/0004-6361/202140698).
- [51] M. C. McCarthy, K. L. K. Lee, R. A. Loomis, A. M. Burkhardt, C. N. Shingledecker, S. B. Charnley, M. A. Cordiner, E. Herbst, S. Kalenskii, E. R. Willis, C. Xue, A. J. Remijan, B. A. McGuire, Interstellar detection of the highly polar five-membered ring cyanocyclopentadiene, *Nature Astronomy* 5 (2021) 176–180. doi:[10.1038/s41550-020-01213-y](https://doi.org/10.1038/s41550-020-01213-y). [arXiv:2009.13546](https://arxiv.org/abs/2009.13546).
- [52] G. A. Garcia, X. Tang, J.-F. Gil, L. Nahon, M. Ward, S. Batut, C. Fittschen, C. A. Taatjes, D. L. Osborn, J.-C. Loison, Synchrotron-based double imaging photoelectron/photoion coincidence spectroscopy of radicals produced in a flow tube: Oh and od, *The Journal of Chemical Physics* 142 (2015) 164201. doi:[10.1063/1.4918634](https://doi.org/10.1063/1.4918634).
- [53] T. Amano, E. Hirota, Microwave spectrum of the molecular oxygen in the excited vibrational state, *Journal of Molecular Spectroscopy* 53 (1974) 346–363. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(74\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(74)90071-X).
- [54] C. P. Endres, S. Schlemmer, P. Schilke, J. Stutzki, H. S. Müller, The cologne database for molecular spectroscopy, cdms, in the virtual atomic and molecular data centre, vamdc, *Journal of Molecular Spectroscopy* 327 (2016) 95–104. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.03.005>, new Visions of Spectroscopic Databases, Volume II.
- [55] H. M. Pickett, R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, H. S. P. Müller, Submillimeter, millimeter and microwave spectral line catalog, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 60 (1998) 883–890. doi:[10.1016/S0022-4073\(98\)00091-0](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(98)00091-0).
- [56] D. A. Landman, R. Roussel-Dupre, G. Tanigawa, On the statistical uncertainties associated with line profile fitting, *The Astrophysical Journal* 261 (1982) 732–735. doi:[10.1086/160383](https://doi.org/10.1086/160383).
- [57] H. M. Pickett, The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions, *Journal of Molecular Spectroscopy* 148 (1991) 371–377. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90393-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-0).
- [58] D. E. Woon, T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. v. core-valence basis sets for boron through neon, *The Journal of Chemical Physics* 103 (1995) 4572–4585. doi:[10.1063/1.470645](https://doi.org/10.1063/1.470645).
- [59] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, *Chemical Physics Letters* 157 (1989) 479–483. doi:[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(89\)87395-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(89)87395-6).
- [60] J. GAUSS, D. SUNDHOLM, Coupled-cluster calculations of spin-rotation constants, *Molecular Physics* 91 (1997) 449–458. doi:[10.1080/002689797171346](https://doi.org/10.1080/002689797171346).
- [61] I. M. Mills, Vibration-Rotation Structure in Asymmetric- and Symmetric-Top Molecules, in: K. N. Rao, C. W. Mathews (Eds.), *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, Volume 1, 1972, p. 115.
- [62] C. Puzzarini, J. F. Stanton, J. Gauss, Quantum-chemical calculation of spectroscopic parameters for rotational spectroscopy, *International Reviews in Physical Chemistry* 29 (2010) 273–367. doi:[10.1080/01442351003643401](https://doi.org/10.1080/01442351003643401).
- [63] D. A. Matthews, L. Cheng, M. E. Harding, F. Lipparini, S. Stopkowicz, T.-C. Jagau, P. G. Szalay, J. Gauss, J. F. Stanton, Coupled-cluster techniques for computational chemistry: The cfour program package, *The Journal of Chemical Physics* 152 (2020) 214108. doi:[10.1063/5.0004837](https://doi.org/10.1063/5.0004837).
- [64] F. DeLucia, W. Gordy, Molecular-beam maser for the shorter-millimeter-wave region: Spectral constants of hcn and dcn, *Phys. Rev.* 187 (1969) 58–65. doi:[10.1103/PhysRev.187.58](https://doi.org/10.1103/PhysRev.187.58).
- [65] M. Bogey, A. Farkhsi, F. Remy, I. Dubois, H. Bredohl, A. Fayt, Millimeter and submillimeter spectra of cyanogen fluoride, fcn, *Journal of Molecular Spectroscopy* 170 (1995) 417–423.
- [66] NRAO, <https://www.cv.nrao.edu/php/splat/advanced.php>, 2019.
- [67] N. Dias, B. Joalland, N. M. Ariyasingha, A. G. Suits, B. M. Broderick, Direct versus indirect photodissociation of isoxazole from product branching: A chirped-pulse fourier transform mm-wave spectroscopy/pulsed uniform flow investigation, *The Journal of Physical Chemistry A* 122 (2018) 7523–7531. doi:[10.1021/acs.jpca.8b04713](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b04713).
- [68] L. Kolesníková, I. León, E. R. Alonso, S. Mata, J. L. Alonso, An innovative approach for the generation of species of the interstellar medium, *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021) 24461–24466. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.202110325>.
- [69] Z. Zelinger, T. Amano, V. Ahrens, S. Brünken, F. Lewen, H. S. P. Müller, G. Winnewisser, Submillimeter-wave spectroscopy of HCN in excited vibrational states, *Journal of Molecular Spectroscopy* 220 (2003) 223–233. doi:[10.1016/S0022-2852\(03\)00129-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2852(03)00129-2).
- [70] U. Fuchs, S. Bruenken, G. W. Fuchs, S. Thorwirth, V. Ahrens, F. Lewen, S. Urban, T. Giesen, G. Winnewisser, High Resolution Spectroscopy of HCN Isotopomers: H¹³CN, HC¹⁵N, and H¹³C¹⁵N in the Ground and First Excited Bending Vibrational State, *Zeitschrift Naturforschung Teil A* 59 (2004) 861–872. doi:[10.1515/zna-2004-1123](https://doi.org/10.1515/zna-2004-1123).
- [71] J. K. Tyler, J. Sheridan, Structural studies of linear molecules by microwave spectroscopy, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 2661–2670. doi:[10.1039/TF9635902661](https://doi.org/10.1039/TF9635902661).
- [72] R. L. de Zafra, Precise Laboratory Determination of Rotational Transition Frequencies in Cyanoacetylene,

- The Astrophysical Journal 170 (1971) 165. doi:[10.1086/151198](https://doi.org/10.1086/151198).
- [73] P. Mallinson, R. L. de Zafra, The microwave spectrum of cyanoacetylene in ground and excited vibrational states, *Molecular Physics* 36 (1978) 827–843. doi:[10.1080/00268977800101971](https://doi.org/10.1080/00268977800101971).
- [74] R. A. Creswell, G. Winnewisser, M. C. L. Gerry, Rotational spectra of the ^{13}C and ^{15}N isotopic species of cyanoacetylene., *Journal of Molecular Spectroscopy* 65 (1977) 420–429. doi:[10.1016/0022-2852\(77\)90281-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(77)90281-8).
- [75] A. Guarnieri, G. Tolkmitt, Millimeterwave Spectrum and Centrifugal Distortion Analysis of Fluoroacetonitrile in the Ground State, *Zeitschrift Naturforschung Teil A* 39 (1984) 853–857. doi:[10.1515/zna-1984-0905](https://doi.org/10.1515/zna-1984-0905).
- [76] K. Tanaka, T. Okabayashi, T. Tanaka, Microwave spectroscopy of fccn in the ground and excited vibrational states, *Journal of Molecular Spectroscopy* 132 (1988) 467–476. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(88\)90340-2](https://doi.org/10.1016/0022-2852(88)90340-2).
- [77] R. J. Saykally, P. G. Szanto, T. G. Anderson, R. C. Woods, The microwave spectrum of hydrogen isocyanide., *The Astrophysical Journal letter* 204 (1976) L143–L145. doi:[10.1086/182074](https://doi.org/10.1086/182074).
- [78] H. Jones, V. Typke, Analysis of centrifugal distortion effects in the rotational spectrum of formyl fluoride, *Zeitschrift für Naturforschung A* 36 (1981) 1057–1061. doi:[doi:10.1515/zna-1981-1006](https://doi.org/10.1515/zna-1981-1006).
- [79] J. Carpenter, The microwave spectrum and structure of carbonyl fluoride, *Journal of Molecular Spectroscopy* 50 (1974) 182–201. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(74\)90226-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(74)90226-4).

Pure Rotational Spectroscopy Of The CH₂CN Radical Extended To The Sub-Millimeter Wave Spectral Region

OLIVIA CHITARRA¹, OLIVIER PIRALI¹, JEAN-THIBAUT SPANIOL¹, THOMAS HEARNE¹,
JEAN-CHRISTOPHE LOISON², JOHN F. STANTON³, AND MARIE-ALINE MARTIN-DRUMEL¹

¹ Université Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, 91405 Orsay, France

² Université Bordeaux, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires, 33400 Talence, France

³ Quantum Theory Project, Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA

Contact corresponding author(s): olivia.chitarra@universite-paris-saclay.fr
marie-aline.martin@universite-paris-saclay.fr

Supporting Information For Publication

LIST OF FIGURES

- S1 Predictions of the rotational spectrum of
the CH₂CN radical at different temperature S2

LIST OF TABLES

- S1 Spectroscopic parameters of CH₂CN in
the Watson A-reduction S3

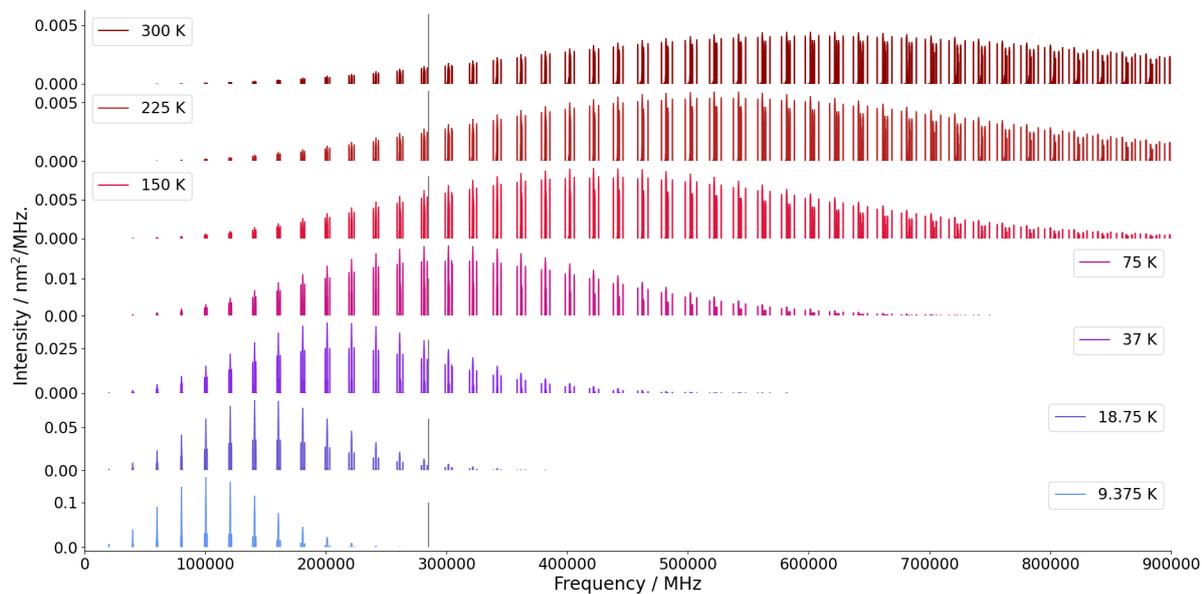


Fig. S1. Predictions of the rotational spectrum of the CH₂CN radical at different temperatures ranging from 10 K (lowest panel, in light blue) to 300 K (uppermost panel, in red) using the final set of rotational parameters. Note that the vertical grey line corresponds to the highest frequencies recorded by Ref. [2]. The list of partition functions used are provided in [4].

Table S1. Spectroscopic parameters (in MHz, unless otherwise noted) of CH₂CN in the Watson A-reduction determined in the literature [1] and from this work (Refit and Final). Numbers in parentheses are one standard deviation in units of the least significant figure.

Parameters ^a	Ref. [1]	Calc.	Refit	Final
Rotational parameters				
A	284981 ^b	285022	284981 ^b	284975.1 (39)
B	10246.7658 (99)	10248	10246.69610 (56)	10246.7578 (18)
C	9876.0299 (73)	9877	9876.09860 (56)	9876.0372 (18)
Rotational centrifugal distortion constants				
Δ_N	$\times 10^3$ 4.063 (70)	3.87	4.02560 (90)	4.04678 (35)
Δ_{NK}	$\times 10^3$ 416.26 (85)	428	416.145 (97)	415.195 (56)
Δ_K	23.536 ^c	20.7	20.7	20.7 ^d
δ_N	$\times 10^3$ 0.1611 ^b	0.140	0.1647 (13)	0.16405 (16)
δ_K	0.263 ^b	0.233	0.233	0.26200 (86)
Φ_N	$\times 10^9$	-0.291	-0.291	-1.24 (12)
Φ_{NK}	$\times 10^6$	4.76	4.76	0.827 (38)
Φ_{KN}	$\times 10^3$ -0.719 ^b	-1.05	-0.7019 (77)	-0.8433 (46)
Φ_K	$\times 10^3$ -2.4 ^b	5.86	5.86	5.86
ϕ_N	$\times 10^9$	0.08	0.08	
ϕ_{NK}	$\times 10^6$	2.44	2.44	
ϕ_K	$\times 10^3$ -2.4 ^b	1.37	1.37	
L_{NK}	$\times 10^6$ 0.115 ^b			0.0170 (18)
L_{KKN}	$\times 10^6$ -8.93 ^b		-8.80 (16)	-0.74 (13)
P_{KKNN}	$\times 10^9$			0.833 (21)
P_{KKKN}	$\times 10^6$			-0.1262 (11)
Electron spin-rotation and higher order terms				
ϵ_{aa}	-661.537 (20)	-697	-661.5481 (82)	-661.5287 (84)
ϵ_{bb}	-24.1205 (42)	-23.7	-24.1171 (47)	-24.1118 (46)
ϵ_{cc}	-2.035 (22)	1.43	-2.0401 (47)	-2.0384 (46)
$\Delta_S(K)$	0.14 ^b		0.14 ^b	0.0993(14)
$\Delta_S(KN)$	0.0105 ^b		0.0105 ^b	
isotropic and anisotropic hyperfine interaction constants				
$a_F(N)$	9.4866 (37)	7.19	9.4897 (17)	9.4905 (17)
$T_{aa}(N)$	-15.6386 (73)	-14.8	-15.6449 (32)	-15.6451 (32)
$T_{bb}(N)$	-12.4519 (96)	-13.5	-12.4731 (42)	-12.4734 (42)
$\chi_{aa}(N)$	-4.1950 (89)	-4.26	-4.1953 (40)	-4.1959 (40)
$\chi_{bb}(N)$	1.833 (13)	1.89	1.8171 (60)	1.8167 (60)
$C_{aa}(N)$	0.0273 (70)	-0.0275	-0.0275	-0.0275
$C_{bb}(N)$	$\times 10^3$ 2.9 (23)	-0.0021	-0.0021	-0.0021
$C_{cc}(N)$	$\times 10^3$	-0.0023	-0.0023	-0.0023
$a_F(H)^f$	-59.630 (33)	-56.9	-59.639 (13)	-59.644 (13)
$T_{aa}(H)^f$	-15.9006 (68)	-17.1	-15.8966 (28)	-15.8965 (28)
$T_{bb}(H)^f$	14.6 (67)	16.0	16.0	16.0
$T_{bc}(H)^d$	1.15	1.15	1.15 ^d	
Relevant fit parameters				
n^g	545(206)		545(206)	545(207)+5260(801)
$N''_{\max}, K''_{a\max}^h$	13,6		13,6	42,8
rms			0.03	0.15
σ^i			1.77	1.20

(^a) Parameters with no numerical values have not been used in the fit (i.e., fixed to 0) (^b) Fixed at the value determined by Ref. [2]. (^c) fixed at the value determined by Ref. [3] (^d) Fixed at the calculated value. (^e) Fixed at the value determined by Ref. [1]. (^f) $X(H) = X(H1) = X(H2)$ for a given parameter X . (^g) Number of fitted transitions (recorded frequencies). In the present fit, the number of newly measured lines and lines from the literature [1, 2] are reported, respectively. (^h) unitless (ⁱ) Weighted standard deviation, unitless

REFERENCES

1. H. Ozeki, T. Hirao, S. Saito, and S. Yamamoto. Laboratory microwave spectroscopy of the cyanomethyl radical, CH₂CN. *The Astrophysical Journal*, **617**(1), 680–684 (2004). doi:10.1086/425229.
2. S. Saito and S. Yamamoto. The microwave spectrum of the cyanomethyl radical CH₂CN(²B₁). *The Journal of Chemical Physics*, **107**(6), 1732–1739 (1997). doi:10.1063/1.475154.
3. J. Johns, J. Stone, and G. Winnewisser. The ground state of ketene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **42**(3), 523–535 (1972). doi:10.1016/0022-2852(72)90227-5.
4. C. P. Endres, S. Schlemmer, P. Schilke, J. Stutzki, and H. S. Müller. The cologne database for molecular spectroscopy, cdms, in the virtual atomic and molecular data centre, vamd. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **327**, 95–104 (2016). New Visions of Spectroscopic Databases, Volume II. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285216300340>, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.03.005>.

Chapitre 4

Étude des spectres de rotation pure d'un dérivé du méthanol : CH₂OH

Nous avons étudié un second radical au cours de cette thèse. Il s'agit du radical hydroxyméthyle, CH₂OH. Le radical est représenté sur la figure 4.1. Il a été synthétisé à partir de la réaction entre le méthanol et du fluor atomique produit par une décharge MW. Les spectres de rotation pure ont été enregistrés avec le spectromètre d'absorption.

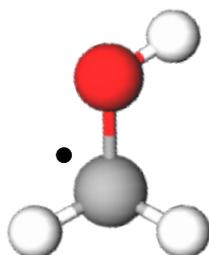


FIGURE 4.1 – Représentation du radical CH₂OH. L'électron non apparié est représenté par un point noir.

Contrairement au radical CH₃O, le radical CH₂OH n'a jamais été détecté dans le milieu interstellaire. Le spectre de rotation pure du radical a été étudié en laboratoire dans le domaine millimétrique en 2017 [Bermudez, C. et al., 2017]. Les auteurs ont mesuré 96 raies rotationnelles, intenses à température ambiante. Ce sont pourtant dans des milieux froids du milieu interstellaire que le radical est recherché et aucune transition prédite intense à basse température n'avait été mesurée avant notre étude. Nous avons donc proposé d'étendre largement le nombre de mesures en laboratoire, notamment pour les transitions prédites intenses à basses températures.

4.1 Effet tunnel

[Johnson and Hudgens, 1996] ont montré que le radical CH₂OH possède un double minimum de potentiel qui permet à l'hydrogène hydroxylé (lié à l'oxygène) de passer d'une position à une autre

(position équivalente) par effet tunnel (voir la figure 4.2). Les niveaux rotationnels sont dédoublés par l'interaction impliquant cet effet tunnel. Lorsque le spectre de rotation pure du radical CH_2OH a été mesuré pour la première fois [Bermudez, C. et al., 2017], des transitions entre les deux sous-niveaux (appelés $v = 0$ et $v = 1$) ont été observées. On définit les niveaux ortho qui respectent $K_a + v = \text{pair}$ et les niveaux para qui respectent $K_a + v = \text{impair}$.

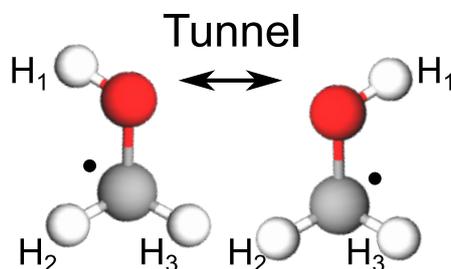


FIGURE 4.2 – Représentation moléculaire du radical CH_2OH sur laquelle le passage de l'hydrogène H_1 d'une position à une autre par effet tunnel est représenté.

4.2 Étude du radical CH_2OH

Nous avons réalisé deux séries de mesures : une en mesurant des transitions à des fréquences inférieures à 330 GHz et une seconde où nous avons étendu les mesures jusqu'à 900 GHz.

4.2.1 Première série de mesure à des fréquences inférieures à 300 GHz

Un article a été publié concernant la première série de mesure. Il contient le contexte de l'étude et la description des outils expérimentaux et spectroscopiques qui ont permis l'analyse des spectres rotationnelles. Nous avons ainsi pu obtenir un jeu de paramètres qui permet de reproduire toutes les raies expérimentales (à leurs erreurs près). L'article contient également une discussion de ces paramètres moléculaires ainsi que l'intérêt de ce travail pour les recherches futures. L'article est joint à ce manuscrit.

Reinvestigation of the rotation-tunneling spectrum of the CH₂OH radical

Accurate frequency determination of transitions of astrophysical interest up to 330 GHz[★]

Olivia Chitarra¹, Marie-Aline Martin-Drumel¹, Bérenger Gans¹, Jean-Christophe Loison², Silvia Spezzano³, Valerio Lattanzi³, Holger S. P. Müller⁴, and Olivier Pirali¹

¹ Université Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, 91405 Orsay, France
e-mail: olivia.chitarra@universite-paris-saclay.fr

² Université Bordeaux, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires, 33400 Talence, France

³ Center for Astrochemical Studies, Max-Planck-Institut für extraterrestrische Physik, Garching, Germany

⁴ I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, 50937 Köln, Germany
e-mail: hspm@ph1.uni-koeln.de

Received 30 July 2020 / Accepted 29 September 2020

ABSTRACT

Context. The hydroxymethyl radical (CH₂OH) is one of two structural isomers, together with the methoxy radical (CH₃O), that can be produced by abstraction of a hydrogen atom from methanol (CH₃OH). In the interstellar medium (ISM), both CH₂OH and CH₃O are suspected to be intermediate species in many chemical reactions, including those of formation and destruction of methanol. The determination of the CH₃O/CH₂OH ratio in the ISM would bring important information concerning the formation processes of these species in the gas and solid phases. Interestingly, only CH₃O has been detected in the ISM so far, despite the recent first laboratory measurement of the CH₂OH rotation-tunneling spectrum. This lack of detection is possibly due to the non-observation in the laboratory of the most intense rotation-tunneling transitions at low temperatures.

Aims. To support further searches for the hydroxymethyl radical in space, we present a thorough spectroscopic study of its rotation-tunneling spectrum, with a particular focus on transitions involving the lowest quantum numbers of the species.

Methods. We recorded the rotation-tunneling spectrum of CH₂OH at room temperature in the millimeter-wave domain using a frequency multiplication chain spectrometer. A fluorine-induced H-abstraction method from methanol was used to produce the radical.

Results. About 180 transitions were observed, including those involving the lowest N and K_a quantum numbers, which are predicted to be intense under cold astrophysical conditions. These transitions were fitted together with available millimeter-wave lines from the literature. A systematic observation of all components of the rotational transitions yields a large improvement of the spectroscopic parameters allowing confident searches of the hydroxymethyl radical in cold to warm environments of the ISM.

Key words. methods: laboratory: molecular – techniques: spectroscopic – catalogs – ISM: molecules – submillimeter: general

1. Introduction

The hydroxymethyl radical, CH₂OH, is suspected to participate in the formation and destruction of ubiquitous interstellar methanol and therefore holds a considerable place in many astrochemistry models of the interstellar medium (ISM; e.g., [Morisset et al. 2019](#); [Watanabe & Kouchi 2002](#); [Hama & Watanabe 2013](#)). Theoretical and experimental surface chemistry studies tend to indicate that CH₂OH should be one of the products of methanol desorption from ice analogues ([Wakelam et al. 2017](#); [Bertin et al. 2016](#); [Öberg et al. 2009](#)). This species may also be formed by gas-phase reactions ([Balucani et al. 2015](#); [Acharyya et al. 2015](#); [Lucas et al. 2015](#)) or gas-grain reactions induced by cosmic rays ([Garrod et al. 2008](#)). In addition, reactions involving CH₂OH on interstellar ices have also been proposed to form complex organic

molecules (COMs) as glycolaldehyde (HOCH₂CHO) and ethylene glycol (HOCH₂CH₂OH; [Butscher et al. 2015](#)). However, because CH₂OH has never been conclusively detected in the ISM – contrary to its isomer methoxy (CH₃O; [Cernicharo et al. 2012](#)) and closely related formaldehyde (H₂CO; [Snyder et al. 1969](#)) and formyl radical (HCO; [Snyder et al. 1976](#)) – all models crucially lack molecular abundance for the CH₂OH radical.

The suspected role of the CH₂OH radical, not only in the ISM chemistry but also in the Earth's atmosphere ([Seinfeld & Pandis 2016](#)) and industrial environments ([Westbrook & Dryer 1979](#)), has motivated several studies despite its high chemical reactivity, inducing a relatively short lifetime. Several electronic and vibrational bands have been assigned using low-resolution matrix and gas-phase spectra, thereby allowing thermodynamic and structural properties to be estimated ([Dixon & Norman 1963](#); [Livingston & Zeldes 1966](#); [Dulcey & Hudgens 1983](#); [Johnson & Hudgens 1996](#); [Dyke et al. 1984](#); [Jacox & Milligan 1973](#)). Concurrent to these studies, many theoretical investigations on the radical have been undertaken, providing vibrational frequencies,

[★] FIT files are available at the CDS via anonymous ftp to [cdsarc.u-strasbg.fr](ftp://cdsarc.u-strasbg.fr) (130.79.128.5) or via <http://cdsarc.u-strasbg.fr/viz-bin/cat/J/A+A/644/A123>

rotational constants in the ground vibrational state, and a prediction of the potential energy hypersurface (Saebo et al. 1983; Marenich & Boggs 2003; Johnson & Hudgens 1996). The first high-resolution (i.e., rotationally resolved) investigation on the species was reported in 2004 by Feng et al. (2004). Using ro-vibronic spectroscopy, the authors partially resolved the rotational structure within three fundamental vibrational bands: the ν_3 (CH symmetric stretch), ν_2 (CH asymmetric stretch), and ν_1 (OH stretch) bands lying around 3050, 3200, and 3700 cm^{-1} , respectively. Roberts et al. (2013) recorded the first direct ro-vibrational spectrum of CH_2OH using high-resolution infrared spectroscopy in a supersonic expansion leading to the direct observation of $K_a=0 \leftarrow 0$ transitions in the ν_3 band. Finally, the rotation-tunneling spectrum of CH_2OH in the millimeter-wave domain, which is crucial for astronomical searches, was reported in 2017 (Bermudez et al. 2017). This study revealed a tunneling effect that significantly complicates the spectroscopy of the molecule. Shortly after, the ro-vibrational spectroscopy in the symmetric CH-stretch region was revisited and transitions in both tunneling sublevels were reported (Schuder et al. 2017).

It is thus interesting that, while rotation-tunneling transitions of CH_2OH have been observed in the laboratory, the species remains undetected in space. In particular, despite the high number of transitions recorded by Bermudez et al. (2017), those involving the lowest quantum numbers – thus expected to be intense under cold interstellar conditions – remain elusive. In this work, we reinvestigated the rotation-tunneling spectrum with the aim of directly observing the transitions expected to be intense under interstellar conditions. We measured about 180 transitions, thereby allowing a significant refinement of the rotational constants and now enabling confident searches for the radical in the ISM.

2. Methods

2.1. Spectroscopic properties

With an asymmetry parameter $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) = -0.95$, where A , B , and C are the rotational constants, the CH_2OH radical is an asymmetric rotor close to the prolate limit ($\kappa = -1$). Quantum chemical calculations, led by Saebo et al. (1983) for example, point to a nonplanar structure at equilibrium (of C_1 symmetry), albeit with a low barrier to planarity. It is well accepted that, in the vibrational ground state, the species behaves as a planar molecule of C_s symmetry (Johnson & Hudgens 1996). Indeed, the inertial defect in $v=0$, $\Delta_0 = I_{c,0} - I_{b,0} - I_{a,0} = -0.05527 \text{ amu } \text{Å}^2$, is very close to zero, indicating that the molecule is planar in this state. The negative sign of Δ_0 reflects the existence of low-lying, out-of-plane vibrational modes (Oka 1995). The radical possesses a permanent dipole moment of 0.13 D and 1.6 D (calculated values, Bermudez et al. 2017) along the a - and b -axes of symmetry, respectively. As a reflection of the much lower value of the dipole moment along the a -axis, all rotational transitions observed so far obey b -type selection rules.

Because the hydroxyl H tunnels between two equivalent positions, a tunneling-rotation interaction creates two substates, a symmetric and an antisymmetric one. While these two substates are often referred to as $v=0^+$ and $v=0^-$, in this work we favor the notation $\nu_1=0$ and $\nu_1=1$ (for the symmetric and antisymmetric substates, respectively) because it allows for a straightforward definition of the ortho ($K_a + \nu_1$ even) and para ($K_a + \nu_1$ odd) rotational levels. Rotational levels within each tunneling state are connected by a -type transitions and those between the tunneling states by b -type transitions. Finally, the observation of ortho

and para spin-statistics in the line intensity of the rotational and ro-vibrational spectra indicates that the symmetry of the tunneling substates is C_{2v} , and thus this gives additional evidence of the planarity of the molecule in the ground vibrational state. For further details, Bermudez et al. (2017) provided a description of the internal wave function and statistical weight of the tunneling sublevels.

The rotational energy level structure of the hydroxymethyl radical is further complicated by the presence of one unpaired electron ($S = 1/2$) and three H atoms of non-zero nuclear spins ($I_{\text{H}} = 1/2$). The rotational, electron-spin, and nuclear-spin angular momenta are coupled as follows, where the hydroxyl H atom is labeled as H1 and the two methylenic H atoms as H2 and H3 (see Fig. 1):

$$\begin{aligned} \mathbf{N} + \mathbf{S} &= \mathbf{J}, \\ \mathbf{J} + \mathbf{I}_{\text{H1}} &= \mathbf{F}_1, \\ \mathbf{I}_{\text{H2}} + \mathbf{I}_{\text{H3}} &= \mathbf{I}_{\text{H}}, \\ \mathbf{F}_1 + \mathbf{I}_{\text{H}} &= \mathbf{F}. \end{aligned} \quad (1)$$

The electron-spin-rotation coupling causes each rotational level with $N > 0$ to be split into two fine structure (FS) components (of J quantum number). Each fine structure level is split into two components by the hyperfine structure (HFS) associated with the hydroxyl H1 (F_1). For ortho rotational levels, each of these HFS level is further split into three components by the HFS associated with the methylenic H2 and H3 atoms (F), whereas no additional splitting occurs for para levels. Consequently, each energy level of the species is described by a set of seven quantum numbers: $N, K_a, K_c, \nu_1, J, F_1, F$. This relatively complex energy level diagram is illustrated in Fig. 1. The components of the b -type transitions between two rotational levels ($N'_{K'_a, K'_c} \leftarrow N''_{K''_a, K''_c}$) are split into a pattern of four clusters of lines and follow the selection rules $\Delta J = J' - J'' = 0$ or 1, $\Delta F_1 = F'_1 - F''_1 = 0$ or 1, and $\Delta F = F' - F'' = 0$ or 1. The coupling scheme we choose is governed by the use of the CALPGM suite of programs (Pickett 1991) for our analysis. The hyperfine splitting caused by the methylene H2 and H3 atoms is larger than that of the hydroxyl H1 atom, but the SPFIT and SPCAT programs require the set of equivalent nuclei to be coupled with the remaining angular momenta last. The main effect is that the F_1 quantum numbers are less meaningful than if the hydroxyl H1 spin angular momentum were coupled last.

2.2. Experimental setup

The rotation-tunneling transitions of CH_2OH were recorded in the 140–330 GHz region using an absorption millimeter-wave spectrometer described in Pirali et al. (2017). The spectrometer consists of a radio-frequency synthesizer, a frequency multiplier chain from Virginia Diodes Inc., a Schottky diode detector, and a lock-in amplifier. The radiation is injected into a 2 m long Pyrex absorption cell equipped with Teflon windows at both ends. The radical is produced by H-abstraction from methanol using atomic fluorine, itself produced upstream by a microwave discharge (set at 100 W) in a F_2/He mixture (5% dilution). To limit surface reactions of the radical, which would lower its abundance, the absorption cell is covered with a fluorinated wax. The precursor (methanol in this case) and atomic fluorine are injected separately in the cell using two gas inlets. A fast flow, ensured by a roots blower, was mandatory to observe the radical with a sufficient signal-to-noise ratio (S/N). The best signals were obtained for partial pressures of 10 μbar of methanol and 20 μbar of F_2/He .

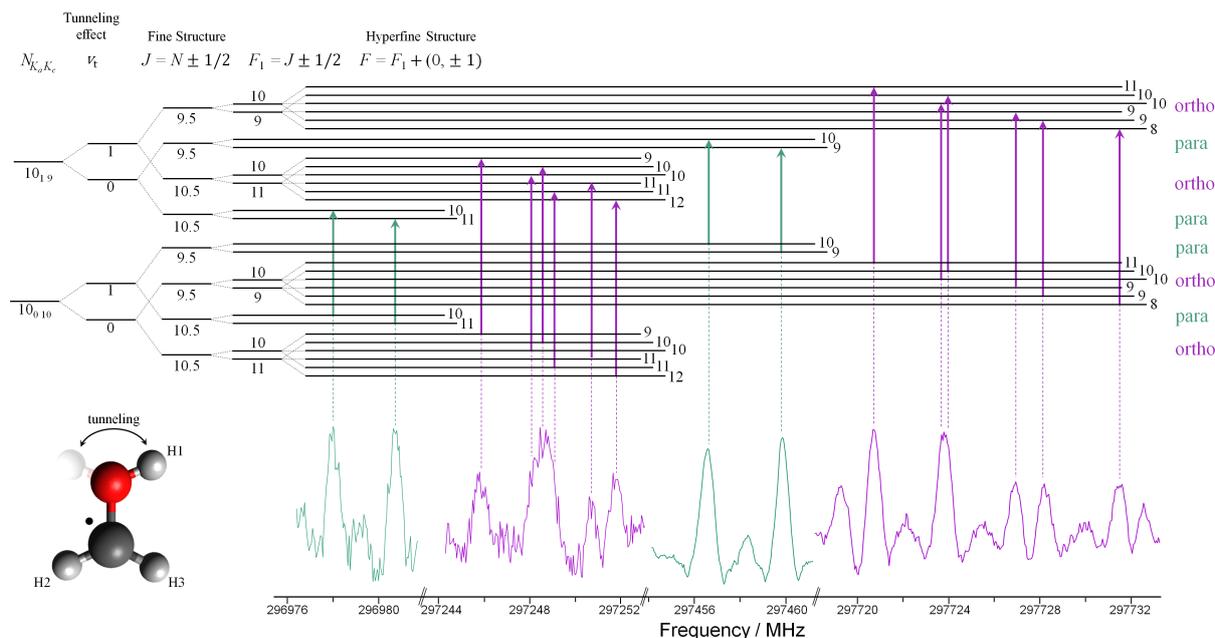


Fig. 1. Schematic energy level diagram of the CH₂OH radical and selected portions of the experimental spectrum displaying the different components of the $rQ_0(10)$ ($\Delta K_a \Delta N_{K''}(N''')$) transition. The splittings of each rotational level, due to the tunneling effect, the FS, and HFS, are not represented at scale. The arrows represent allowed transitions and are linked to the corresponding experimental lines by dashed lines, in purple for ortho and green for para levels. The presented spectra result from the subtraction of two recordings, without and with a permanent magnet. Each plot has been normalized to the strongest component within the spectral window. The acquisition time varies, depending on the intensity of the components (see text for typical values). For the sake of clarity, the molecular representation of the CH₂OH radical is shown together with a schematic representation of the tunneling of the H1 atom.

To unambiguously identify transitions arising from open-shell species, a permanent magnet (~ 15 mT) was used for reference measurements by placing it underneath the interaction area of the two gases. The induced Zeeman effect was strong enough that only absorption transitions of close-shell species remain detected in the reference spectra. Since these transitions have the same intensity in the spectra recorded with and without magnet, reference subtraction yields a spectrum on which only transitions arising from open-shell species are visible.

For all measurements, a frequency modulation of 48.2 kHz and a frequency step of 50 kHz were used. Because of the $2f$ demodulation scheme employed on the detection side, all transitions display a second derivative line shape. In the 140–220 and 220–330 GHz range, the modulation depth was set to 400 and 500 kHz, respectively. As a result of a line-by-line type of measurement, the time constant was set for each scans to maximize the S/N, while maintaining a reasonable acquisition time. Thanks to a relatively stable baseline, long time constants on the order of 500 ms to 2 s were routinely used. For the weakest lines, the measurements were repeated up to 10 times.

Overall, 182 transitions were measured with S/N ranging from 5 to 15 and line frequency accuracy from 50 to 200 kHz. Figure 2 shows the prediction of the rotation-tunneling spectrum below 400 GHz using the final set of parameters at room temperature and 10 K. All the most intense transitions at both temperatures have now been measured in the covered spectral region (as indicated by asterisks on Fig. 2).

3. Results and discussion

3.1. Refit of the literature rotation-tunneling data

Pickett's SPCAT and SPFIT programs (Pickett 1991) were employed for prediction and fitting of the rotational spectrum

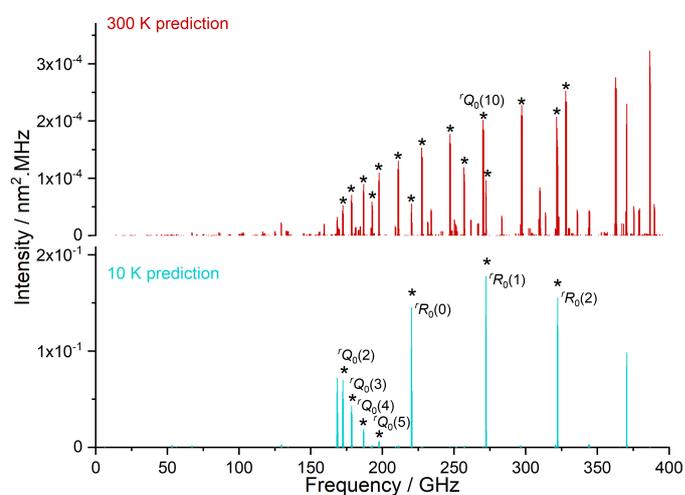


Fig. 2. Prediction of the rotation-tunneling spectrum of CH₂OH (final fit from this work) in the 150–350 GHz region, at room temperature (in red) and at 10 K (in cyan). Transitions measured in this work are indicated with an asterisk. The strongest transitions at low temperatures that have been measured in this work (at room temperature) are also indicated and labeled using the formalism $\Delta K_a \Delta N_{K''}(N''')$. Intensities have been determined using the partition functions $Q(300\text{ K}) = 36\,239.1838$ and $Q(10\text{ K}) = 259.1302$ determined using Pickett's SPCAT program.

of CH₂OH. The starting parameters were slightly modified from those presented by Bermudez et al. (2017). First, we employed a Watson's S reduction of the rotational Hamiltonian because the molecule is rather close to the prolate limit. Then, to minimize correlations, instead of individual A , B , and C , we adjusted the linear combinations $A - (B + C)/2$, $(B + C)/2$, and $(B - C)/4$. Instead of reporting such linear combinations in each

tunneling state, we present average values together with the deviation for each substate (indicated by Δ parameters in Table 1, see footnote b). The rotational constants within each tunneling state are given in Table A.1. The fit using individual rotational constants or linear combinations of them are strictly equivalent. Since the initial data set only consisted of transitions with $K_a \leq 1$, we kept the off-diagonal quartic centrifugal distortion constant d_2 fixed to value derived from the calculated δ_K value and floated d_1 ($d_1 = -\delta_J$ in the A reduction) because $(B - C)/4$ and d_1 are the main parameters determining the asymmetry splitting in $K_a = 1$. Because the experimental quartic centrifugal distortion parameters in the vibrational ground state are frequently larger in magnitude than the calculated equilibrium parameters, we increased the ab initio D_K value reported in Bermudez et al. (2017) by about 5%, which is slightly less than the change in Δ_N between equilibrium and ground-state values in the same work. We did not consider the larger change in Δ_{NK} because of the much larger uncertainty of the experimental value. Finally, we estimated an H_K value based on the $D_K/(A - (B + C)/2)$ ratio with the aim of better predicting the location of transitions involving higher values of K_a and improving the partition function values at higher temperatures.

This revised set of spectroscopic parameters was used to fit the 96 lines published by Bermudez et al. (2017), 11 of which were excluded from the authors fit. We revised the assignment of the line in the vicinity of 270 377.474 MHz. In the original work, this line was attributed to three HFS components, but omitted from the fit because of the large deviation between the measured and calculated frequencies. A closer look at the prediction revealed that two of the HFS components are close to each other (with a calculated splitting of about 200 kHz), while the third component is lying more than 600 kHz away (which is about the line width at these frequencies). Therefore, it is unlikely that this component contributes appreciably to the measured line position and we decided to include the two close HFS components in the fit (and thus to omit only the third component). To sum up, the initial set of transitions consists of 87 lines; this set is comprised of 96 transitions assigned less the 11 originally excluded plus 2 added. The resulting set of initial spectroscopic parameters is reported in Table 1.

3.2. Strategy of assignment

As shown by Bermudez et al. (2017), the rotational-tunneling spectrum of the radical is rather complex. In our first series of measurements, some clusters of lines did not appear to be predicted well. We thus suspected that some parameters were not properly constrained in the initial fit. Therefore, we decided to perform systematic measurements within each cluster of rotational transitions. Starting from the transitions reported by Bermudez et al. (2017), we then extended our measurements toward both higher and lower N values. This systematic approach was crucial to well constrain the relatively large number of parameters necessary to fit all measured transitions. It revealed one set of misassignments in the work of Bermudez et al. (2017), namely the ${}^rQ_0(7)$, $v'_1 \leftarrow v''_1 = 0 \leftarrow 1$, $J' \leftarrow J'' = 6.5 \leftarrow 6.5$ FS component. The authors assigned frequencies at 227 659.877 and 227 662.665 MHz to the $F'_1 \leftarrow F''_1 = 7 \leftarrow 7$ and $6 \leftarrow 6$ HFS components, respectively. Our investigations revealed that the first frequency should be assigned to the $F'_1 \leftarrow F''_1 = 6 \leftarrow 6$ component, while the second frequency does not belong to the rotational spectrum of CH₂OH in its ground vibrational state according to present prediction. Our model predicted

Table 1. Spectroscopic parameters (in MHz, unless otherwise noted) of CH₂OH determined in the refit of the literature (initial) and from this work (present).

Parameters ^(a)	Present	Initial ^(b)
ΔE	158.35 (75)	139.77 (10)
<i>Rotational parameters</i>		
$A - (B + C)/2$	166 639.770 (25)	166 645.20 (24)
$B + C$	55 790.9636 (56)	55 790.27 (12)
$B - C$	3895.8774 (60)	3896.337 (62)
$\Delta(A - (B + C)/2)$ ^(c)	-38.2 (15)	
$\Delta(B + C) \times 10^3$ ^(c)	-13.1 (44)	-126.1 (13)
$\Delta(B - C) \times 10^3$ ^(c)	70 (14)	424 (12)
<i>Rotational centrifugal distortion constants</i>		
D_K	5.6 ^(d)	5.6 ^(d)
$D_{NK} \times 10^3$	580.3 (21)	794 (21)
$D_N \times 10^3$	62.013 (54)	66.34 (22)
$d_1 \times 10^3$	-8.5006 (93)	-8.585 (33)
$d_2 \times 10^3$	-1.451 (26)	-1.32 ^(d)
$H_K \times 10^3$	0.25 ^(e)	0.25 ^(e)
<i>Electron spin-rotation and centrifugal distortion constants</i>		
ϵ_{aa}	-458.369 (92)	-517.6 (20)
ϵ_{bb}	-121.492 (25)	-124.97 (39)
ϵ_{cc}	-1.464 (28)	-3.15 (46)
$(\epsilon_{ab} + \epsilon_{ba})/2$	-48.39 (34)	
D_{KN}^S		1.238 (81)
$D_N^S \times 10^3$		31.5 (23)
$d_1^S \times 10^3$	0.143 (26)	
<i>Isotropic and anisotropic hyperfine interaction constants</i>		
$a_F(\text{H1})$	-4.7 (14)	-12.4 ^(d)
$T_{aa}(\text{H1})$	-1.9 ^(d)	-1.9 ^(d)
$T_{bb}(\text{H1})$	9.498 (32)	9.487 (61)
$T_{ab}(\text{H1})$	17.8 ^(d)	
$a_F(\text{H})$ ^(f)	-54.37 (15)	-52.11 (94)
$T_{aa}(\text{H})$ ^(f)	-23.11 (28)	-24.5 (21)
$T_{bb}(\text{H})$ ^(f)	19.44 (15)	20.1 (11)
$T_{ab}(\text{H})$ ^(f)	-30.7 ^(d)	
<i>Relevant fit parameters</i>		
n ^(g)	182+94	87
$N''_{\max}, K''_{a \max}$ ^(h)	13,1	13,1
rms	0.081	0.077
σ ⁽ⁱ⁾	0.95	0.93

Notes. Numbers in parentheses are one standard deviation in units of the least significant figure. In the set of HFS parameters, the hydroxyl H is indicated by H1 in parentheses, the two equivalent methylenic H2, and H3 simply by H in parentheses. ^(a)Parameters with no numerical values were not used in the fit (i.e., fixed to 0, see text) ^(b)Refit from the data from Bermudez et al. (2017); see Sect. 3.1. ^(c) $\Delta X = (X_{v_1=1} - X_{v_1=0})/2$ for a given parameter X . These values allow us to determine the rotational constants in each substates $v_1 = 0$ and 1. ^(d)Kept fixed to value calculated by Bermudez et al. (2017), except $D_K = 1.05 \times$ that value; see Sect. 3.1. ^(e)Estimated from D_K ; see text. ^(f) $X(\text{H}) = X(\text{H2}) = X(\text{H3})$ for a given parameter X , except $T_{ab}(\text{H}) = T_{ab}(\text{H2}) = -T_{ab}(\text{H3})$; see text ^(g)Number of fitted transitions. In the present fit, the number of newly measured lines and lines from Bermudez et al. (2017) are reported, respectively. ^(h)Unitless. ⁽ⁱ⁾Reduced standard deviation; unitless.

the $F'_1 \leftarrow F''_1 = 7 \leftarrow 7$ component about 3 MHz lower in frequency than the original assignment, and a line was assigned at 227 656.875 MHz. Once this correction was made, we could omit two electron-spin-rotation centrifugal distortion parameters, D_{KN}^S and D_N^S , from the fit. In consequence, this assignment correction induced a very large change in the electron-spin-rotation constant ϵ_{aa} and additional significant variations in rotational and centrifugal distortion terms $A - (B + C)/2$ and D_{NK} , as well as ϵ_{bb} and ϵ_{cc} .

3.3. Inclusion of the new measurements in the fit

Most of the newly measured lines could be assigned and fit straightforwardly. The addition of Q -branch FS components with $N' \leftarrow N'' = 3 \leftarrow 2$ and $2 \leftarrow 1$ yields a large variation of ΔE (the energy difference between both tunneling sublevels), $\Delta(B + C)$, and $\Delta(B - C)$; and required the off-diagonal electron-spin-rotation constant d_1^S and $\Delta(A - (B + C)/2)$ to be included in the fit. In addition, we floated d_2 but kept D_K fixed in the fit because the change in D_K was deemed too large (about a quarter of its magnitude). At this stage of the analysis, some of our transition frequencies, mostly with low values of N , still deviated significantly from their calculated positions. This also applied to most of the transitions that were already omitted in [Bermudez et al. \(2017\)](#). We were able to reproduce all these transitions satisfactorily by adjusting the off-diagonal coupling parameter $(\epsilon_{ab} + \epsilon_{ba})/2$ in the fit. It is important to point out that the C_{2v} symmetry of the tunneling substates rules out that this parameter acts within the tunneling states. Instead, it acts as an interaction parameter between the tunneling states. The same applies to the off-diagonal anisotropic hyperfine interaction constant for the hydroxyl H, $T_{ab}(\text{H1})$.

Overall, we were able to reproduce 276 lines in the final fit (94 from [Bermudez et al. 2017](#) and 182 from this work) with N and K_a ranging from 0 to 13 and from 0 to 1, respectively, by adjusting 21 parameters while keeping 5 fixed. Despite partial overlap between both datasets, all transition frequencies from [Bermudez et al. \(2017\)](#) (with the exception of two HFS components mentioned above) and from our new measurements were kept in the final fit because transition frequencies from both sets (i) have similar uncertainties and (ii) constitute independent pieces of information. The final set of spectroscopic parameters is reported in Table 1; the derived rotational constants within each tunneling sublevel are reported in Table A.1. The root mean square (rms) of the fit is 81 kHz and the standard deviation is 0.95, indicating that the transitions are reproduced within their experimental accuracy (Tables B.1 and B.2).

The greatly extended line list, in particular transitions involving low values of N , enabled the determination of new Hamiltonian parameters and the improvement of several other parameters, notably the HFS parameters. Overall, this enabled an important refinement of the model parameters set. While some parameters are fairly close to those previously determined, several undergo significant variations that are well beyond the previously expected uncertainties. For instance, the energy difference between the two tunneling states ΔE is shifted by 20 MHz; $A - (B + C)/2$ by about 5 MHz; and $\Delta(B - C)$ by more than a factor 5. The use of $\Delta(A - (B + C)/2)$ in the fit and its strong correlation with ΔE led to an increase of the uncertainty of the latter compared to the initial fit. These strong variations are likely a reflection of the two identified misassignments and the more systematic measurements of lines within each rotational clusters. A few parameters warrant further

discussion. The signs of the off-diagonal anisotropic hyperfine interaction constants for the hydroxyl H1, $T_{ab}(\text{H1})$, and of $(\epsilon_{ab} + \epsilon_{ba})/2$, cannot be determined through the fits, but the relative signs matter. Trial fits showed that their signs need to be opposite and that the value of $T_{ab}(\text{H1})$ was rather uncertain: 15.0 ± 5.0 MHz. Therefore, we kept the value of $T_{ab}(\text{H1})$ fixed to that calculated in [Bermudez et al. \(2017\)](#), i.e., 17.8 MHz. The off-diagonal anisotropic hyperfine interaction parameters of the two methylenic hydrogens nuclei, $T_{ab}(\text{H})$, act within each tunneling state, and their signs are opposite because of the geometry of the molecule [$T_{ab}(\text{H2}) = -T_{ab}(\text{H3})$]. Several of the HFS parameters associated with the hydroxyl H1 atom and, to a lesser extent, to the methylenic H atoms were kept fixed in the fit. When fitted, the $T_{ab}(\text{H})$ parameter took a value of -62 ± 11 MHz, which is a factor two away from the calculated value reported in [Bermudez et al. \(2017\)](#), while the rms error remained unchanged. In consequence, we decided to keep $T_{ab}(\text{H})$ fixed to the calculated value. As can be seen in Table 1, the accuracies of the HFS parameters associated with the hydroxyl H1 remain limited. When floating, $T_{ab}(\text{H1})$ changed its values to 17.3 ± 4.4 MHz while the rms error only changes very slightly, from 0.95 to 0.94. Consequently, we decided to keep this parameter fixed in favor of a more constrained fit. However, we can state that the hydroxyl H1 HFS parameters are almost certainly lower in magnitude than the value to which they are currently kept fixed.

The initial and final experimental datasets, parameter, and fit files along with additional auxiliary files are available in the fitting spectra sections¹ of the Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS ([Endres et al. 2016](#)); a new calculation of the rotational spectrum of CH₂OH is available in the catalog section² of the CDMS.

3.4. Astronomical implications

The position of many clusters of lines that were not previously measured by [Bermudez et al. \(2017\)](#) differs considerably from our initial prediction, in particular those involving the lowest quantum numbers and that should be intense at low temperatures. For example, we observed a significant shift of the ${}^rR_0(2)$ transition components located around 322 GHz (see Fig. 3). Using the initial set of spectroscopic constants, these lines were predicted about 10 MHz below their actual positions. Such a shift is much larger than the width of astronomical lines and may thus explain why the species has remained undetected in the ISM so far. Similar comments can be made for most of the astronomically relevant transitions. Tables B.1 and B.2 summarize the strongest rQ_0 and rR_0 transitions at 10 K below 400 GHz, and a comparison of the current prediction with the observed frequencies. The current model nicely reproduces all observed rotational transition clusters as can also be seen in Fig. 4.

While we measured transitions in most clusters of the astrophysically relevant lines below 400 GHz, our sensitivity prevented us from measuring every single one of these transitions. Thus, we cannot exclude some frequency shift from the prediction. In particular, the lowest energy rotational transition ${}^rQ_0(1)$ remains elusive. Its clusters are now expected to lie between 8 and 37 MHz away from the initial prediction (depending on each cluster). The quality of the present calculated transition frequencies, for such lines involving low values of N and $K_a \leq 1$, probably depends mostly on the uncertainties of the HFS

¹ <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/predictions/pickett/beispiele/CH2OH/>

² <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/entries/>

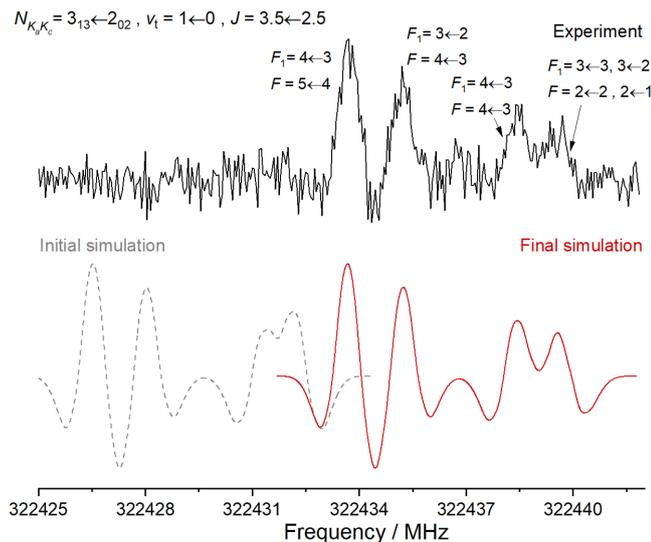


Fig. 3. Overview of one cluster of lines in the ${}^rR_0(2)$ rotational transition of CH_2OH . The black trace corresponds to the experimental survey and it is compared with 300 K spectral simulations performed using the initial (refit, in gray) and final (in red) set of parameters. The presented experimental spectrum results from the subtraction of two recordings, without and with a permanent magnet, so that only transitions arising from open-shell species are visible. The full width at half maximum of both spectral simulations were chosen to reproduce the experimental signal at best.

parameters, which are currently kept fixed in the final fit. To estimate such uncertainties in the prediction, we performed several test fits by subsequently floating each HFS parameter. By far, the largest effect was observed for $a_F(\text{H1})$, yielding deviations of the predicted frequencies exceeding several times the calculated uncertainties (of our final fit) for many of the HFS transitions. However, all those frequency shifts are within ~ 1.7 MHz and only marginally affect the strongest HFS components. Consequently, the uncertainties of HFS parameters may lead to frequency shifts of the non-observed lines that are not negligible but should not prevent the identification of the molecule in the ISM by radio astronomical means. We note that the deviation induced by the uncertainties of the other HFS parameters [$T_{aa}(\text{H1})$, $T_{ab}(\text{H})$ and $T_{ab}(\text{H1})$] is much smaller (below 0.32 MHz) and within the calculated uncertainties on the frequencies.

Aside from the effects that may be caused by the uncertainties related to some HFS parameters, the CH_2OH rotational spectrum should be well constrained for transitions involving low N and $K_a \leq 1$. These transitions are the most important ones for astronomical searches of the molecule in dark or translucent molecular clouds. Nevertheless, from a spectroscopic point of view, to further constrain the fit it may be useful to investigate rotational transitions involving higher values of K_a . The $K'_a \leftarrow K''_a = 2 \leftarrow 1$ and $3 \leftarrow 2$ Q -type transitions lie above 410 and 630 GHz, respectively. Such studies should also enable or improve the determination of some spectroscopic parameters, such as D_K , d_2 , $\Delta(A - (B + C)/2)$, $\Delta(B + C)$, and $\Delta(B - C)$. These investigations may also reveal the potential need for additional parameters, in particular quartic spin-distortion terms, while improving the accuracies of the HFS parameters, and may even require the use of an inversion-torsion-rotation Hamiltonian (Paulse et al. 1996). Finally, these transitions may as well be observable in warm (e.g., at a couple hundred K) astronomical sources.

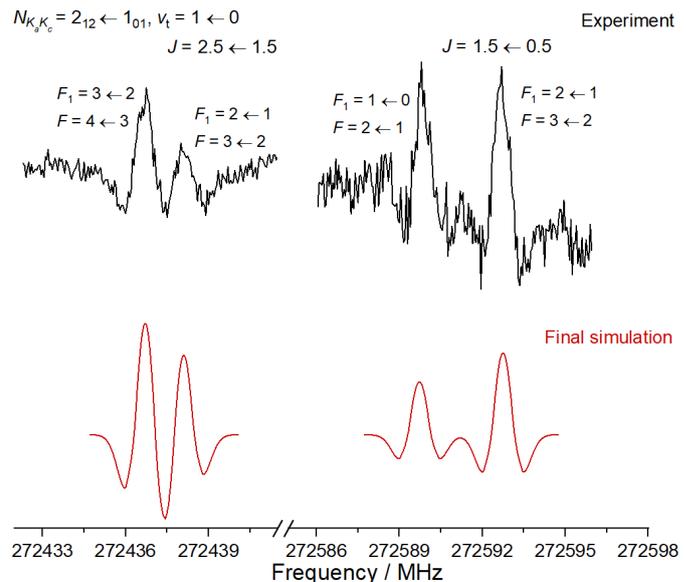


Fig. 4. Overview of two clusters of lines in the ${}^rR_0(1)$ rotational transition of CH_2OH . The black trace corresponds to the experimental survey and is compared with 300 K spectral simulations (in red) performed using the final set of parameters. See Fig. 3 for further information on experimental and simulated traces. This ${}^rR_0(1)$ is the most intense transition expected at 10 K below 400 GHz (see Fig. 2). The relative intensity for HFS components within a rotational transitions are similar at 300 K and 10 K.

4. Conclusions

In this work, we reported a new investigation of the rotation-tunneling spectrum of the CH_2OH radical following the work of Bermudez et al. (2017). We measured 182 Q - and R -type transitions in the millimeter-wave spectral region (140–330 GHz) involving values of N'' and K''_a ranging from 0 to 13 and 0 to 1, respectively. In particular, we measured, for the first time, the ${}^rQ_0(2) - {}^rQ_0(4)$ and ${}^rR_0(0) - {}^rR_0(3)$ transitions. These lines are of direct astrophysical relevance, that is, expected to be intense in cold environments. The new measurements, associated with the work presented in Bermudez et al. (2017), allowed us to revise the set of spectroscopic parameters of CH_2OH . Spectral predictions based on these constants are expected to be reliable below 330 GHz from 10 to 300 K, thus enabling confident interstellar searches for the radical in cold to warm environments.

Acknowledgements. O.C. thanks Sabine Morisset and Nathalie Rougeau for useful discussions concerning theoretical models involving the radical. This project received funding from the Région Ile-de-France, through DIM-ACAV⁺, from the Agence Nationale de la Recherche (ANR-19-CE30-0017-01), from the “Investissements d’Avenir” LabEx PALM (ANR-10-LABX-0039-PALM), and from the Programme National “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES.

References

- Acharyya, K., Herbst, E., Caravan, R., et al. 2015, *Mol. Phys.*, **113**, 2243
- Balucani, N., Ceccarelli, C., & Taquet, V. 2015, *MNRAS*, **449**, L16
- Bermudez, C., Bailleux, S., & Cernicharo, J. 2017, *A&A*, **A9**, A598
- Bertin, M., Romanzin, C., Doronin, M., et al. 2016, *ApJ*, **817**, L12
- Butscher, T., Duvernay, F., Theule, P., et al. 2015, *MNRAS*, **453**, 1587
- Cernicharo, J., Marcelin, N., Roueff, E., et al. 2012, *ApJ*, **759**, L43
- Dixon, W. T., & Norman, R. O. C. 1963, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3119
- Dulcey, C. S., & Hudgens, J. W. 1983, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2296
- Dyke, J., Ellis, A., Jonathan, N., Keddar, N., & Morris, A. 1984, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 207

- Endres, C. P., Schlemmer, S., Schilke, P., Stutzki, J., & Müller, H. S. P. 2016, *J. Mol. Spectr.*, 327, 95
- Feng, L., Wei, J., & Reisler, H. 2004, *J. Phys. Chem. A*, 108, 7903
- Garrod, R. T., Widicus Weaver, S. L., & Herbst, E. 2008, *ApJ*, 682, 283
- Hama, T., & Watanabe, N. 2013, *Chem. Rev.*, 113, 8783
- Jacox, M. E., & Milligan, D. E. 1973, *J. Mol. Spectr.*, 47, 148
- Johnson, R. D., & Hudgens, J. W. 1996, *J. Phys. Chem.*, 100, 19874
- Livingston, R., & Zeldes, H. 1966, *J. Chem. Phys.*, 44, 1245
- Lucas, M., Liu, Y., Bryant, R., Minor, J., & Zhang, J. 2015, *Chem. Phys. Lett.*, 619, 18
- Marenich, A. V., & Boggs, J. E. 2003, *J. Chem. Phys.*, 119, 10105
- Morisset, S., Rougeau, N., & Teillet-Billy, D. 2019, *Mol. Astrophys.*, 14, 1
- Öberg, K. I., Garrod, R. T., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. 2009, *A&A*, 504, 891
- Oka, T. 1995, *J. Mol. Struct.*, 352-353, 225
- Paulse, C. D., Coudert, L. H., Goyette, T. M., et al. 1996, *J. Mol. Spectr.*, 177, 9
- Pickett, H. M. 1991, *J. Mol. Spectr.*, 148, 371
- Pirali, O., Goubet, M., Boudon, V., et al. 2017, *J. Mol. Spectr.*, 338, 6
- Roberts, M. A., Sharp-Williams, E. N., & Nesbitt, D. J. 2013, *J. Phys. Chem. A*, 117, 7042
- Saebo, S., Radom, L., & Schaefer, H. F. 1983, *J. Chem. Phys.*, 78, 845
- Schuder, M. D., Wang, F., Chang, C.-H., & Nesbitt, D. J. 2017, *J. Chem. Phys.*, 146, 194307
- Seinfeld, J., & Pandis, S. 2016, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (New Jersey: John Wiley & Sons)
- Snyder, L. E., Buhl, D., Zuckerman, B., & Palmer, P. 1969, *Phys. Rev. Lett.*, 22, 679
- Snyder, L. E., Hollis, J. M., & Ulich, B. L. 1976, *ApJ*, 208, L91
- Wakelam, V., Loison, J.-C., Mereau, R., & Ruaud, M. 2017, *Mol. Astrophys.*, 6, 22
- Watanabe, N., & Kouchi, A. 2002, *ApJ*, 571, L173
- Westbrook, C. K., & Dryer, F. 1979, *Combust. Sci. Technol.*, 20, 125

Appendix A: Rotational constants values

The rotational constants in each tunneling substate can be derived from the parameters presented in Table 1; these values are reported in Table A.1.

Table A.1. Rotational constants (in MHz) of CH₂OH determined in the refit of the literature (initial) and from this work (present).

Parameters	Present		Initial ^(a)	
	$v_t = 0$	$v_t = 1$	$v_t = 0$	$v_t = 1$
<i>A</i>	194 554.34 (78)	194 516.17 (76)	194 540.33 (20)	
<i>B</i>	29 843.4062 (67)	29 843.435 (28)	29 843.227 (32)	29 843.376 (30)
<i>C</i>	25 947.5640 (68)	25 947.522 (48)	25 947.102 (89)	25 946.826 (89)

Notes. Numbers in parentheses are one standard deviation in units of the least significant figure. ^(a)Refit from the data from [Bermudez et al. \(2017\)](#) see Sect. 3.1.

Appendix B: Selected astrophysically relevant transitions

Table B.1. Selected astrophysically relevant $^1Q_{K''=0}$ transitions calculated at 10 K below 400 GHz (intensity, expressed in $\log(I_{\text{calc}})$, and frequency, f_{calc}) and comparison with the present measurements (exp).

$N'_{K'_a K'_c} - N''_{K''_a K''_c}$	$v'_t - v''_t$	$J' - J''$	$F'_1 - F''_1$	$F' - F''$ ^(a)	$\log(I_{\text{calc}})$ ^(b)	f_{calc} ^(b)	f_{exp}	Unc.	$f_{\text{exp}} - f_{\text{calc}}$ ^(b)
1 ₁₀ -1 ₀₁	0-1	1.5-1.5	1-1		-1.50	168 326.825			
	0-1	1.5-1.5	2-2		-1.24	168 327.522			
	1-0	1.5-1.5	2-2	3-2	-1.57	168 582.648			
	1-0	1.5-1.5	2-2	2-1	-1.66	168 592.521			
	1-0	1.5-1.5	1-1	2-2	-1.30	168 602.721			
	1-0	1.5-1.5	2-2	3-3	-1.14	168 603.364			
	0-1	0.5-0.5	1-1		-1.68	168 669.112			
	1-0	0.5-0.5	1-1	2-2	-1.45	168 939.431			
	1-0	0.5-0.5	1-1	2-1	-1.69	168 951.013			
2 ₁₁ -2 ₀₂	0-1	2.5-2.5	2-2		-1.40	172 306.263			
	0-1	2.5-2.5	3-3		-1.24	172 307.425			
	0-1	1.5-1.5	2-2		-1.42	172 547.690			
	0-1	1.5-1.5	1-1		-1.68	172 550.833			
	1-0	2.5-2.5	2-2	3-3	-1.27	172 584.286	172 584.038	0.100	-0.248
	1-0	2.5-2.5	3-3	4-4	-1.16	172 585.404	172 585.417	0.100	0.013
	1-0	2.5-2.5	2-2	2-2	-1.55	172 592.431			
	1-0	2.5-2.5	3-3	3-3	-1.39	172 593.508	172 593.487	0.150	-0.021
	1-0	2.5-2.5	3-3	2-2	-1.55	172 593.651	172 593.487	0.150	-0.164
	1-0	1.5-1.5	2-2	2-2	-1.63	172 818.651			
	1-0	1.5-1.5	2-2	3-3	-1.30	172 819.855	172 819.418	0.200	-0.437
1-0	1.5-1.5	1-1	2-2	-1.46	172 822.756				
3 ₁₂ -3 ₀₃	0-1	3.5-3.5	3-3		-1.55	178 374.726	178 374.706	0.100	-0.020
	0-1	3.5-3.5	4-4		-1.44	178 376.362	178 376.449	0.100	0.087
	0-1	2.5-2.5	3-3		-1.56	178 601.444	178 601.556	0.100	0.112
	0-1	2.5-2.5	2-2		-1.72	178 604.529	178 604.771	0.100	0.242
	1-0	3.5-3.5	3-3	4-4	-1.46	178 653.663	178 653.573	0.100	-0.090
	1-0	3.5-3.5	4-4	5-5	-1.37	178 655.258	178 655.219	0.100	-0.038
	1-0	3.5-3.5	3-3	2-2	-1.77	178 657.108	178 657.465	0.100	0.357
	1-0	3.5-3.5	3-3	3-3	-1.63	178 657.508	178 657.465	0.100	-0.043
	1-0	3.5-3.5	4-4	3-3	-1.62	178 658.660	178 658.958	0.100	0.298
	1-0	3.5-3.5	4-4	4-4	-1.51	178 658.979	178 658.958	0.100	-0.021
	1-0	2.5-2.5	3-3	4-4	-1.47	178 874.850	178 874.771	0.100	-0.079

Notes. For each cluster of transitions (involving a common $N'_{K'_a K'_c} \leftarrow N''_{K''_a K''_c}$), an intensity cutoff of a factor 4 of the strongest component is used. Frequencies, experimental uncertainties (Unc.), and residuals ($f_{\text{exp}} - f_{\text{calc}}$) are expressed in MHz; I_{calc} in nm² MHz. Intensities have been determined using a partition function $Q(10\text{ K}) = 259.1302$ determined using Pickett's SPCAT program. ^(a)The quantum number F only exists for the ortho levels (see text). ^(b)Predictions from the final fit.

Table B.1. continued.

$N'_{K'_a K'_c} - N''_{K''_a K''_c}$	$v'_l - v''_l$	$J' - J''$	$F'_1 - F''_1$	$F' - F''$ ^(a)	$\log(I_{\text{calc}})$ ^(b)	f_{calc} ^(b)	f_{exp}	Unc.	$f_{\text{exp}} - f_{\text{calc}}$ ^(b)
	1-0	2.5-2.5	3-3	3-3	-1.65	178 875.901	178 875.970	0.100	0.069
	1-0	2.5-2.5	2-2	3-3	-1.58	178 877.737	178 877.715	0.100	-0.022
	1-0	2.5-2.5	2-2	2-2	-1.81	178 878.650			
	1-0	2.5-2.5	3-3	2-2	-1.80	178 881.053			
4 ₁₃ -4 ₀₄	0-1	4.5-4.5	4-4		-1.87	186 694.662	186 694.696	0.100	0.034
	0-1	4.5-4.5	5-5		-1.78	186 696.491	186 696.595	0.100	0.103
	0-1	3.5-3.5	4-4		-1.88	186 930.180	186 930.160	0.100	-0.020
	0-1	3.5-3.5	3-3		-1.99	186 933.016	186 933.059	0.100	0.043
	1-0	4.5-4.5	4-4	5-5	-1.80	186 973.925	186 973.855	0.050	-0.070
	1-0	4.5-4.5	4-4	3-3	-2.02	186 974.980	186 974.953	0.050	-0.027
	1-0	4.5-4.5	5-5	6-6	-1.72	186 975.724	186 975.753	0.050	0.029
	1-0	4.5-4.5	4-4	4-4	-1.92	186 975.830	186 975.753	0.050	-0.076
	1-0	4.5-4.5	5-5	4-4	-1.91	186 976.722	186 976.667	0.050	-0.055
	1-0	4.5-4.5	5-5	5-5	-1.83	186 977.527	186 977.594	0.050	0.067
	1-0	3.5-3.5	4-4	5-5	-1.80	187 204.111	187 204.080	0.100	-0.031
	1-0	3.5-3.5	4-4	4-4	-1.92	187 205.870	187 205.817	0.100	-0.053
	1-0	3.5-3.5	3-3	4-4	-1.89	187 206.817	187 206.841	0.100	0.024
	1-0	3.5-3.5	3-3	3-3	-2.04	187 208.505	187 208.575	0.100	0.070
	1-0	3.5-3.5	4-4	3-3	-2.03	187 210.393	187 210.452	0.100	0.059
	1-0	3.5-3.5	3-3	2-2	-2.19	187 213.143	187 213.084	0.150	-0.059

Table B.2. Selected astrophysically relevant $rR_{K'_a=0}$ transitions calculated at 10 K below 400 GHz (intensity, expressed in $\log(I_{\text{calc}})$, and frequency, f_{calc}) and comparison with the present measurements (exp).

$N'_{K'_a K'_c} - N''_{K''_a K''_c}$	$v'_l - v''_l$	$J' - J''$	$F'_1 - F''_1$	$F' - F''$ ^(a)	$\log(I_{\text{calc}})$ ^(b)	f_{calc} ^(b)	f_{exp}	Unc.	$f_{\text{exp}} - f_{\text{calc}}$ ^(b)
1 ₁₁ -0 ₀₀	0-1	1.5-0.5	1-0		-1.39	220 220.494			
	0-1	1.5-0.5	2-1		-0.99	220 220.818	220 220.926	0.100	0.108
	1-0	1.5-0.5	2-1	2-1	-1.34	220 459.218			
	1-0	1.5-0.5	2-1	1-1	-1.45	220 490.591			
	1-0	1.5-0.5	2-1	3-2	-0.84	220 497.347	220 497.313	0.100	-0.034
	1-0	1.5-0.5	1-0	2-1	-1.02	220 498.190			
	1-0	1.5-0.5	2-1	2-2	-1.28	220 542.420			
	0-1	0.5-0.5	1-1		-1.38	220 569.669			
	1-0	0.5-0.5	1-1	2-1	-1.24	220 811.659			
	1-0	0.5-0.5	1-1	1-2	-1.35	220 843.440			
	1-0	0.5-0.5	1-1	2-2	-1.38	220 894.860			
2 ₁₂ -1 ₀₁	0-1	2.5-1.5	3-2		-0.86	272 160.133	272 160.058	0.050	-0.075
	0-1	2.5-1.5	2-1		-1.05	272 161.429	272 161.443	0.100	0.014
	0-1	1.5-0.5	2-1		-1.08	272 314.812			
	1-0	2.5-1.5	3-2	4-3	-0.75	272 436.717	272 436.693	0.050	-0.024
	1-0	2.5-1.5	2-1	3-2	-0.88	272 438.070	272 438.116	0.050	0.046
	1-0	2.5-1.5	3-2	2-1	-1.21	272 442.401			
	1-0	2.5-1.5	3-2	3-2	-0.99	272 446.851			
	1-0	2.5-1.5	2-1	2-1	-1.18	272 447.243			
	1-0	1.5-0.5	2-1	2-1	-1.25	272 577.158			
	1-0	1.5-0.5	1-0	2-1	-1.10	272 589.726	272 589.844	0.050	0.118
	1-0	1.5-0.5	2-1	3-2	-0.91	272 592.746	272 592.698	0.050	-0.048
3 ₁₃ -2 ₀₂	0-1	3.5-2.5	4-3		-0.90	322 157.218	322 157.465	0.100	0.247
	0-1	3.5-2.5	3-2		-1.03	322 158.774			
	0-1	2.5-1.5	2-1		-1.23	322 229.666	322 229.731	0.100	0.065
	0-1	2.5-1.5	3-2		-1.04	322 232.906	322 232.743	0.100	-0.163
	1-0	3.5-2.5	4-3	5-4	-0.81	322 433.683	322 433.702	0.050	0.019
	1-0	3.5-2.5	3-2	4-3	-0.91	322 435.231	322 435.218	0.050	-0.013

Notes. For each cluster of transitions (involving a common $N'_{K'_a K'_c} \leftarrow N''_{K''_a K''_c}$), an intensity cutoff of a factor 4 of the strongest component is used. Frequencies, experimental uncertainties (Unc.), and residuals ($f_{\text{exp}} - f_{\text{calc}}$) are expressed in MHz; I_{calc} in nm² MHz. Intensities have been determined using a partition function $Q(10\text{ K}) = 259.1302$ determined using Pickett's SPCAT program. ^(a)The quantum number F only exists for the ortho levels (see text). ^(b)Predictions from the final fit.

Table B.2. continued.

$N'_{K'_a K'_c} - N''_{K''_a K''_c}$	$v'_l - v''_l$	$J' - J''$	$F'_1 - F''_1$	$F' - F''^{(a)}$	$\log(I_{\text{calc}})^{(b)}$	$f_{\text{calc}}^{(b)}$	f_{exp}	Unc.	$f_{\text{exp}} - f_{\text{calc}}^{(b)}$
	1-0	3.5-2.5	4-3	4-3	-0.95	322 438.364	322 438.442	0.100	0.078
	1-0	3.5-2.5	4-3	3-2	-1.08	322 438.882			
	1-0	3.5-2.5	3-2	3-2	-1.08	322 439.438	322 439.500	0.150	0.062
	1-0	3.5-2.5	3-2	2-1	-1.27	322 439.785	322 439.500	0.150	-0.285
	1-0	2.5-1.5	3-2	2-1	-1.30	322 503.234			
	1-0	2.5-1.5	2-1	2-1	-1.28	322 504.199			
	1-0	2.5-1.5	3-2	3-2	-1.09	322 506.538	322 506.633	0.100	0.095
	1-0	2.5-1.5	2-1	3-2	-1.04	322 510.538			
	1-0	2.5-1.5	3-2	4-3	-0.91	322 513.186	322 512.721	0.100	-0.465
4 ₁₄ -3 ₀₃	0-1	4.5-3.5	5-4		-1.08	370 307.411			
	0-1	4.5-3.5	4-3		-1.18	370 309.055			
	0-1	3.5-2.5	3-2		-1.31	370 327.000			
	0-1	3.5-2.5	4-3		-1.18	370 329.627			
	1-0	4.5-3.5	5-4	6-5	-1.01	370 583.580			
	1-0	4.5-3.5	4-3	5-4	-1.09	370 585.209			
	1-0	4.5-3.5	5-4	5-4	-1.11	370 585.966			
	1-0	4.5-3.5	5-4	4-3	-1.20	370 586.994			
	1-0	4.5-3.5	4-3	4-3	-1.21	370 587.292			
	1-0	4.5-3.5	4-3	3-2	-1.34	370 588.255			
	1-0	3.5-2.5	3-2	2-1	-1.54	370 599.860			
	1-0	3.5-2.5	4-3	3-2	-1.34	370 602.441			
	1-0	3.5-2.5	3-2	3-2	-1.34	370 604.078			
	1-0	3.5-2.5	4-3	4-3	-1.21	370 606.235			
	1-0	3.5-2.5	3-2	4-3	-1.19	370 608.246			
	1-0	3.5-2.5	4-3	5-4	-1.09	370 610.538			

4.2.2 Deuxième série de mesure de transitions jusqu'à 900 GHz

Au cours de la première étude, nous avons mesuré la plupart des raies rotationnelles du radical CH_2OH prédites intenses à basse température dont les fréquences étaient inférieures à 330 GHz exceptées les transitions $N'_{K'_a, K'_c} - N''_{K''_a, K''_c} = 1_{1,0} - 1_{0,1}$ autour de 168 GHz. Suite aux améliorations apportées au dispositif expérimental (double passage, triple injection et double modulation, voir la partie II, chapitre 1 à la page 51), nous avons été en mesure d'observer ces transitions. La figure 4.3 correspond à la mesure expérimentale (points rouges) et à la simulation du profil de raie de ces cinq composantes. Malgré un signal extrêmement bruité dû à la faible intensité de ces transitions à température ambiante, il est possible de réaliser une attribution non ambiguë.

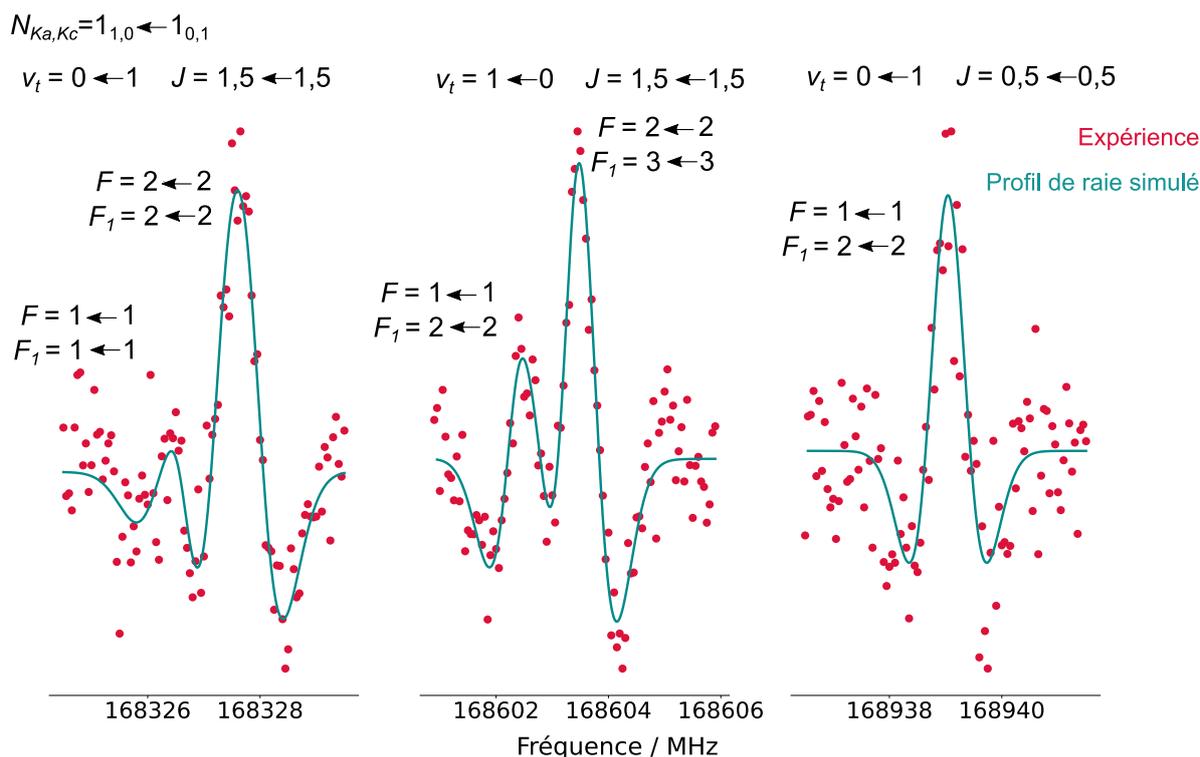


FIGURE 4.3 – Mesure expérimentale des transitions $N'_{K'_a, K'_c} - N''_{K''_a, K''_c} = 1_{1,0} - 1_{0,1}$ provenant du radical CH_2OH . Les points expérimentaux sont représentés en rouge tandis que les courbes vertes correspondent au fit du signal expérimental par des profils de raies utilisant des dérivés secondes de gaussiennes.

Nous avons également étendu les mesures à plus hautes fréquences. La figure 4.4 correspond à une mesure typique de plusieurs composantes hyperfines mesurées à hautes fréquences (environ 608400 MHz). Pour s'adapter à l'élargissement Doppler qui augmente linéairement avec la fréquence et afin de conserver un nombre de point relativement constant au cours des mesures, nous avons choisi une profondeur de modulation de 1200 kHz et un pas en fréquence de 150 kHz. On remarque que le signal est assez bruité car les transitions sont de relativement faible intensité. Le rapport signal sur bruit obtenu avec un temps d'acquisition de 11,5 min est cependant suffisant pour distinguer les différentes composantes hyperfines.

Avec ce nouveau dispositif expérimental, nous avons mesuré 250 nouvelles raies rotationnelles jusqu'à 880 GHz et attribuées à 474 transitions rotationnelles. Ces nouvelles données ont été ajoutées

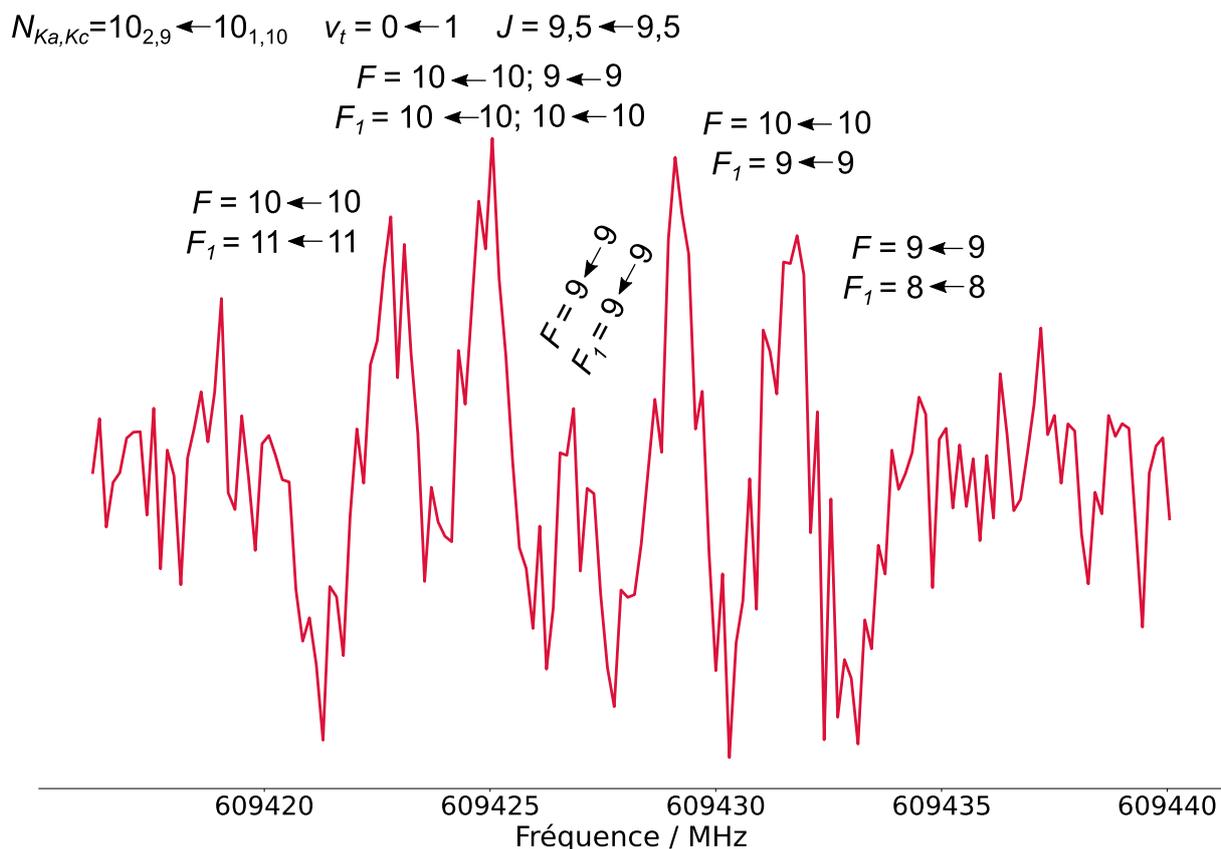


FIGURE 4.4 – Mesure typique d’un cluster de raies rotationnelles provenant du radical CH_2OH autour de 609420 MHz enregistré avec le spectromètre d’absorption et en utilisant le principe de double modulation du signal.

à notre modèle et nous avons pu déterminer un nouveau jeu de paramètres rotationnels afin de décrire le radical. Celui-ci est donné dans le tableau 4.1. Toutes ces transitions sont reproduites par un modèle Watsonien (programmes SPFIT/ SPCAT). En mesurant des raies à plus hautes fréquences, nous avons pu ajouter au modèle des transitions impliquant $K_a''=2$. On remarque que l’ajout de nouvelles raies a permis de déterminer les constantes de distorsion centrifuge quartiques et sextiques en K (D_K et H_K) qui étaient précédemment fixées à des valeurs calculées par [Bermudez, C. et al., 2017]. Les constantes de structure hyperfine concernant le couplage entre le spin nucléaire de l’hydrogène H1 avec le spin électronique étaient précédemment figées à des valeurs calculées. Les nouvelles raies mesurées et ajoutées, qui présentent une structure hyperfine résolue (voir la figure 4.4), ont permis de déterminer certains de ces paramètres hyperfins.

TABLE 4.1 – Paramètres spectroscopiques (en MHz) du radical CH₂OH déterminés lors de la première étude ([Chitarra et al., 2020]) et après la mesure des raies à hautes fréquences (Final). Les programmes SPFIT/SPCAT ont été utilisés. Les nombres entre parenthèses correspondent à l'écart type donné dans l'unité du dernier chiffre significatif. Dans les constantes de structure hyperfine, l'hydrogène lié à l'oxygène est appelé H1 et les deux hydrogènes équivalents sont associés et indiqués par H.

Paramètres ^a	[Chitarra et al., 2020]	Final
ΔE	158,35 (75)	164,1919 (93)
Constantes rotationnelles		
$A - (B + C)/2$	166639,770 (25)	166640,550 (74)
$B + C$	55790,9636 (56)	55790,984 (23)
$B - C$	3895,8774 (60)	3895,9016 (10)
$\Delta(A - (B + C)/2)^b$	-38,2 (15)	
$\Delta A/2^b$		-25,3166 (66)
$\Delta(B + C) \times 10^3^b$	-13,1 (44)	24,91 (20)
$\Delta(B - C) \times 10^3^b$	70 (14)	33,02 (66)
Constantes de distorsion centrifuge		
$D_N \times 10^3$	62,013 (54)	62,0094 (64)
$D_{NK} \times 10^3$	580,3 (21)	590,32 (41)
D_K	5,6 ^c	6,355 (83)
$d_1 \times 10^3$	-8,5006 (93)	-8,5257 (28)
$d_2 \times 10^3$	-1,451 (26)	-1,4420 (24)
$H_K \times 10^3$	0,25 ^c	0,115 (17)
$h_3 \times 10^6$		0,942 (68)
Constantes de structure fine		
ϵ_{aa}	-458,369 (92)	-458,188 (58)
ϵ_{bb}	-121,492 (25)	-121,457 (16)
ϵ_{cc}	-1,464 (28)	-1,478 (17)
$(\epsilon_{ab} + \epsilon_{ba})/2$	-48,39 (34)	
ϵ_{ab}		-49,94 (25)
$d_1^S \times 10^3$	0,143 (26)	0,039 (20)
Constantes de structure hyperfine		
$a_F(\text{H1})$	-4,7 (14)	-4,70 (37)
$T_{aa}(\text{H1})$	-1,9 ^c	-0,51 (25)
$T_{bb}(\text{H1})$	9,498 (32)	8,80 (13)
$T_{ab}(\text{H1})$	17,8 ^c	17,1 (35)
$a_F(\text{H})^d$	-54,37 (15)	-53,912 (98)
$T_{aa}(\text{H})^d$	-23,11 (28)	-22,66 (15)
$T_{bb}(\text{H})^d$	19,44 (15)	19,211 (78)
$T_{ab}(\text{H})$	-30,7 ^c	-30,7 ^c
Paramètres de fit important		
n^e	182+94	250+182+94
$N''_{\max}/K''_a \max^f$	13/1	17/2
rms	0,081	0,413
σ^g	0,95	2,41

(^a) les paramètres sans valeur numérique n'ont pas été utilisés dans le fit (^b) $\Delta X = (X_{v_i=1} - X_{v_i=0})/2$ pour un paramètre donné X . Ces valeurs permettent de déterminer les constantes rotationnelles dans chaque sous états $v_i = 0$ et 1. (^c) Fixé à la valeur du calcul donné dans [Bermudez, C. et al., 2017] (^d) $X(\text{H}) = X(\text{H2}) = X(\text{H3})$ pour un paramètre donné (^e) Nombres de raies mesurées. (^f) sans unité (^g) Écart type réduit, sans unité

La figure 4.5 correspond à deux portions de spectre (en vert) enregistrées avec le spectromètre d'absorption (avec une double modulation du signal) présentant des transitions de rotation pure provenant du radical CH_2OH . En rouge, la position de ces transitions prédite par notre modèle final est indiquée. On remarque que la figure de gauche présente des raies expérimentales correctement prédites par notre modèle. Plus précisément, on peut calculer la différence entre la position observée et la position prédite ($obs - calc$) qui est d'environ 20 kHz alors que l'incertitude expérimentale sur le centre de ces raies a été évaluée à 50 kHz. En revanche, on remarque que sur la figure de droite, la position prédite est plutôt éloignée. En effet, la valeur $obs - calc$ est de 2,5 MHz tandis que l'incertitude expérimentale estimée sur le centre de la raie est de 200 kHz. Ainsi, bien que certaines transitions soient très bien prédites par notre jeu de paramètres spectroscopiques, certaines transitions sont mal reproduites. Ceci se traduit par une moyenne quadratique, qui rend compte de l'accord entre la position prédite des transitions et leurs positions expérimentales, de 2,41 (avec une erreur de 400 kHz) alors qu'elle devrait être proche de 1. Le programme SPFIT/SPCAT que nous utilisons emploie un Hamiltonien adapté aux espèces rigides ce qui n'est pas le cas de CH_2OH . En effet, notre modèle ne traite pas directement du splitting d'inversion. Ces états d'inversion sont paramétrés comme des états différents ayant des paramètres moléculaires proches. Dans le tableau 4.1, les valeurs ΔX permettent de calculer les valeurs des constantes rotationnelles dans chaque sous-état. Ce modèle ne nous permet pas de reproduire correctement toutes les raies que nous avons mesurées. Nous avons donc collaboré avec le Dr. Coudert, théoricien de notre équipe à l'ISMO, qui a développé un Hamiltonien adapté au radical qui traite du mouvement de grande amplitude associé au mouvement d'inversion et de son couplage avec la rotation totale de la molécule. Sur la figure 4.5, nous pouvons remarquer que les transitions sont mieux reproduites par ce modèle, notamment la transition autour de 419259 MHz. Un article vient d'être publié concernant le développement de ce nouveau modèle [Coudert et al., 2022]. Avec ce nouveau modèle, les transitions expérimentales sont reproduites et la moyenne quadratique a pu être estimée à 0,54 avec une erreur d'environ 180 kHz.

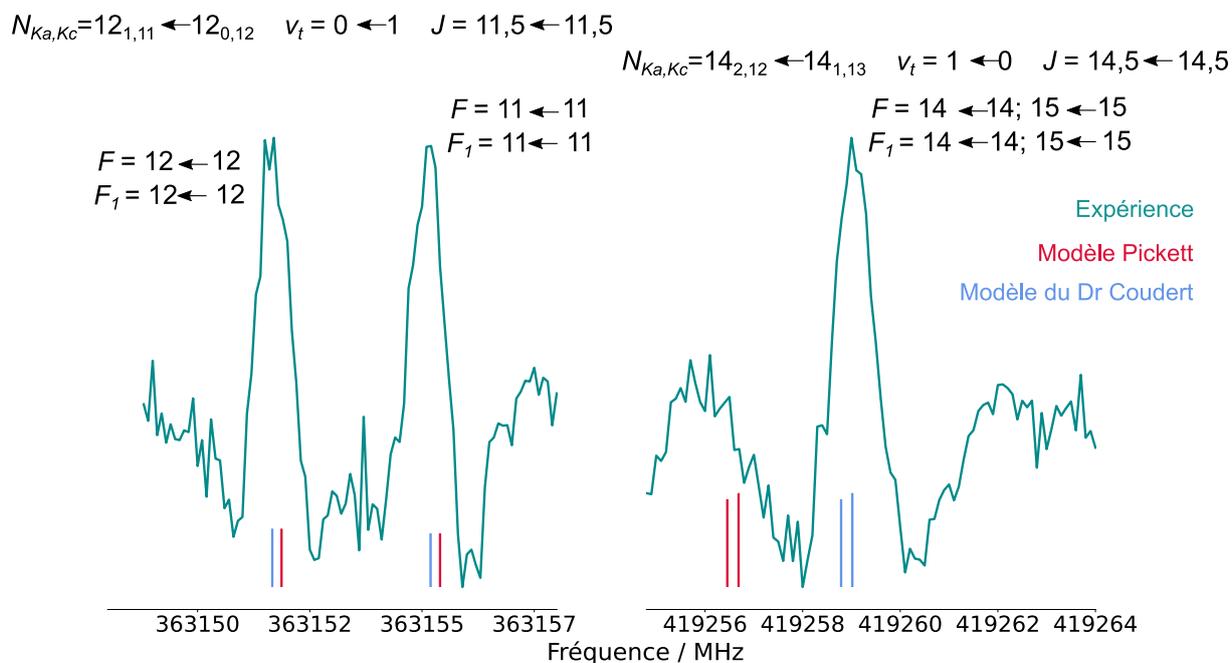


FIGURE 4.5 – Portions de spectre (en vert) du radical CH_2OH enregistrées avec le spectromètre d'absorption (en utilisant le système de double modulation du signal) autour de 363150 MHz (à gauche) et 419250 MHz (à droite). La position des transitions prédites avec le modèle Watsonien (modèle Pickett) sont représentées en rouge et celles prédites avec le modèle du Dr. Coudert sont représentées en bleu.

4.2.3 Conclusion de l'étude du radical CH_2OH

Au cours de ces deux séries de mesures, nous avons enregistré des transitions rotationnelles jusqu'à 900 GHz. De plus, nous avons mesuré un grand nombre de transitions prédites intenses à basses températures. La figure 4.6 correspond à la prédiction du spectre de rotation pure (en gris) du radical CH_2OH à température ambiante (en haut) et à 10 K (en bas) jusqu'à 900 GHz. Les transitions qui ont été précédemment mesurées (littérature) sont indiquées en bleu et toutes les raies mesurées dans le cadre de ce travail sont indiquées en rouge. La mesure expérimentale de ces transitions permet maintenant aux astrophysiciens de rechercher le radical dans les différents environnements du milieu interstellaire. Nous collaborons notamment avec les membres du Center for Astrophysical Studies au Max Planck Institute for Extraterrestrial Physics qui recherchent le radical dans le MIS.

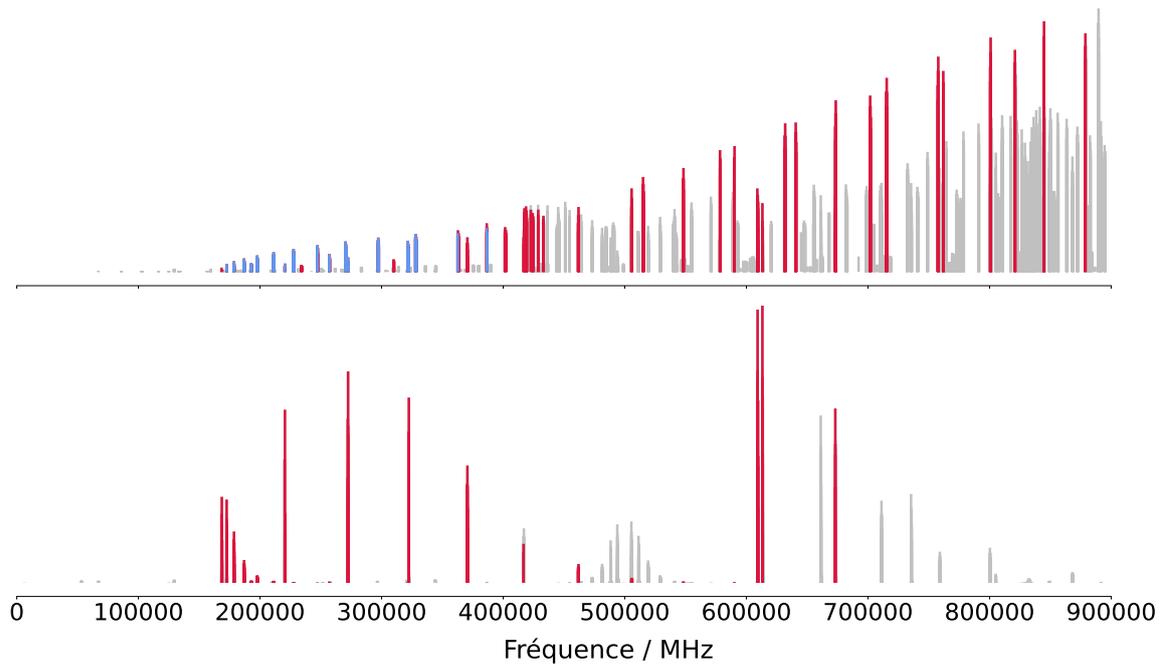


FIGURE 4.6 – Prédications (en gris) des spectres de rotation pure du radical CH_2OH à température ambiante (en haut) et à 10 K (en bas) jusqu'à 900 GHz. Les tracés bleus correspondent aux transitions déjà mesurées dans la littérature tandis que les tracés rouges correspondent aux transitions mesurées lors de ce travail.

4.3 Étude du radical CH_3O

Grâce à la technique de déshydrogénation du méthanol par des atomes de fluor, il est possible de synthétiser le radical CH_2OH mais également le radical méthoxy, CH_3O (voir la figure 1.12 dans la partie II, chapitre 1 à la page 52). En parallèle du travail réalisé sur le radical CH_2OH , nous avons également mesuré de nouvelles transitions rotationnelles provenant de CH_3O . Des mesures de transitions de rotation pure limitées à des fréquences inférieures à 370 GHz ont été précédemment publiées [Endo et al., 1984; Momose et al., 1988; Laas and Widicus Weaver, 2017]. Nous avons mesuré des transitions de CH_3O jusqu'à 854 GHz. L'étude de la spectroscopie de ce radical a été l'objet du stage de master 2 de Jean-Thibaut Spaniol et je n'ai personnellement participé qu'aux sessions de mesures des transitions de rotation pure au laboratoire. L'analyse des spectres est en cours à ce jour. La spectroscopie de ce radical ne sera donc pas présentée dans ce manuscrit. La figure 4.7 correspond à la prédiction du spectre de rotation pure (en gris) du radical CH_3O à température ambiante (en haut) et 10 K (en bas) jusqu'à 900 GHz. Les transitions qui ont été précédemment mesurées (littérature) sont indiquées en bleu et toutes les raies mesurées dans le cadre de ce travail sont indiquées en rouges. On remarque que, pour ce radical, toutes les transitions prédites intenses à basse température ont déjà été mesurées. Grâce à ces mesures, le radical a pu être détecté dans le MIS en 2012 [Cernicharo et al., 2012]. Nos nouvelles observations sont une extension significative des mesures de transitions vers les hautes fréquences et permettront de rechercher le radical dans des milieux plus chauds du MIS.

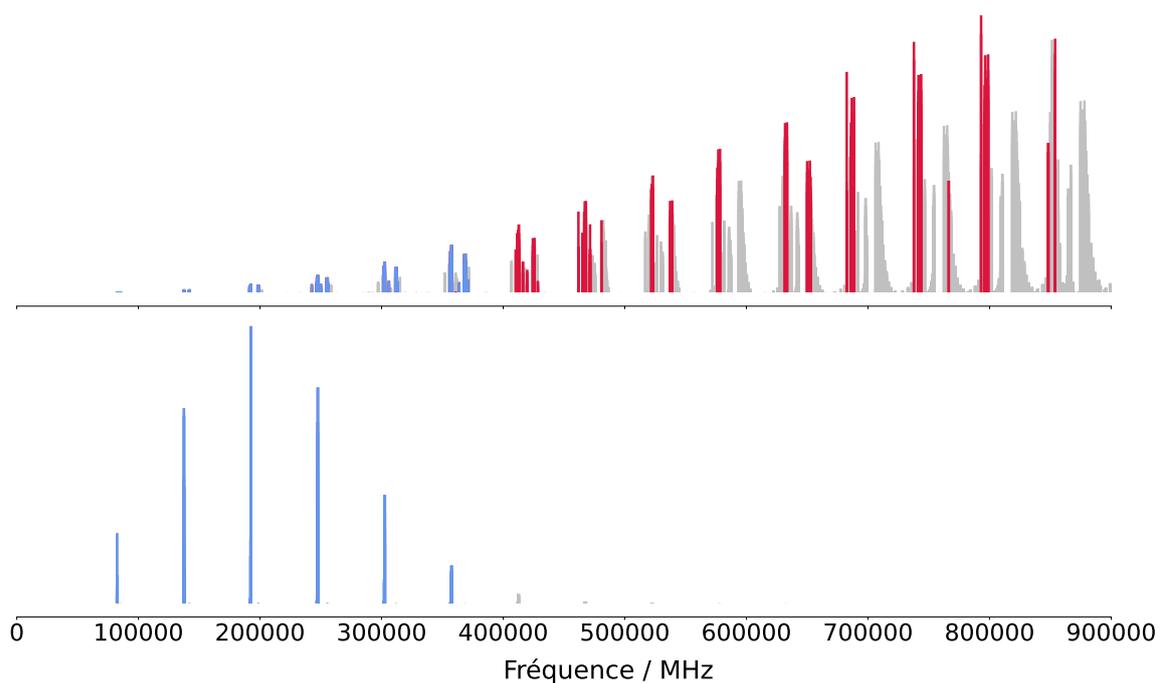


FIGURE 4.7 – Prédications (en gris) des spectres de rotation pure du radical CH₃O à température ambiante (en haut) et à 10 K (en bas) jusqu'à 900 GHz. Les tracés bleus correspondent aux transitions déjà mesurées dans la littérature tandis que les tracés rouges correspondent aux transitions mesurées lors de ce travail.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

A l'heure actuelle, un grand nombre de petits radicaux a déjà été détecté dans le MIS. Ces espèces ont été majoritairement étudiées en laboratoire dans des gammes spectrales basses en fréquence (fréquences inférieures à 300 GHz). Par manque de données de laboratoire, certains radicaux restent, à ce jour, non détectés dans le MIS. Dans ce contexte, nous avons enregistré et analysé les spectres de rotation pure de trois espèces radicalaires : CH_2CN , CH_2OH et CH_3O . L'étude en laboratoire de ces radicaux est plus complexe que l'étude d'une molécule stable. En effet, un gros travail d'optimisation de la synthèse des radicaux précède l'acquisition des spectres. De plus, le dispositif expérimental, de par l'utilisation du mélange F_2/He , est plus dangereux et nécessite de prendre des précautions de sécurité. Contrairement aux molécules stables, la procédure d'acquisition des spectres se fait "raie par raie" et nécessite donc de longues sessions d'acquisition. Enfin, l'analyse des spectres de rotation pure des radicaux est plus complexe que celle des molécules stables à cause de leur spectroscopie qui présente un grand nombre de couplages.

Des transitions de rotation pure du radical CH_2CN ont été mesurées jusqu'à 900 GHz dans son état vibrationnel fondamental. Nous avons collaboré avec le Dr. Stanton qui a réalisé des calculs de chimie quantique et a ainsi pu calculer les énergies des états vibrationnels excités du radical. Certains états sont suffisamment bas en énergie pour être peuplés à température ambiante. Par exemple, l'état $\nu_9 = 1$ a une énergie calculée à 378 cm^{-1} . D'après l'équation 1.4 (voir partie II, chapitre 1 à la page 59), un tel état sera peuplé à 16 % par rapport à l'état vibrationnel fondamental. Certaines raies du radical CH_2CN étant particulièrement intenses, il serait donc possible de mesurer des transitions de rotation pure dans cet état vibrationnel excité. Dans la littérature, seules des transitions dans l'état vibrationnel ν_5 (à 664 cm^{-1}) ont été mesurées [Sumiyoshi et al., 1996]. Il serait intéressant de rechercher les transitions par spectroscopie de rotation pure afin d'obtenir un jeu de constantes rotationnelles dans les états vibrationnels excités.

Le radical CH_2OH a fait l'objet de deux séries de mesures qui nous ont permis d'enregistrer des transitions jusqu'à 900 GHz ainsi que les transitions prédites intenses à basse température. Sur la figure 4.6, la prédiction a été faite jusqu'à 900 GHz. Or, les transitions sont de plus en plus intenses au delà de cette limite. De plus, à l'heure actuelle, seules des transitions impliquant le nombre quantique $K_a''=0, 1$ et 2 ont été mesurées. Or, afin de mieux déterminer les paramètres dépendants de K , il faudrait mesurer des transitions impliquant des K_a'' de plus en plus élevés qui se trouvent à hautes fréquences. Il pourrait donc être intéressant d'étendre la gamme au delà de 900 GHz bien que nous

ne possédions pas, à l'ISMO, le matériel nécessaire pour atteindre cette gamme spectrale à l'heure actuelle. De plus, seules les transitions les plus intenses à hautes fréquences ont été mesurées. Pour les mesurer, nous avons utilisé un bolomètre en tant que détecteur. Comme l'hélium liquide est très cher, nous avons décidé de ne faire qu'une seule commande et nous n'avons pas pu mesurer un grand nombre de transitions à hautes fréquences. Depuis, nous nous sommes équipés d'un nouveau bolomètre qui fonctionne en circuit fermé. Il permettra de réaliser des mesures à hautes fréquences de façon quotidienne. Enfin, des études de ro-vibration dans la bande $\nu_3 = 1$ (3050 cm^{-1}) ont été effectuées [Roberts et al., 2013; Schuder et al., 2017]. Il serait intéressant de compléter ces études en mesurant des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités. Puisque le splitting d'inversion est difficile à modéliser, les informations, obtenues par ces études de ro-vibration ainsi que celles que l'on pourrait obtenir en mesurant des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités, seraient intéressantes.

Actuellement, d'autres espèces radicalaires sont en cours d'étude dans l'équipe. Par exemple, la molécule soufrée équivalente au méthanol, le méthanethiol (CH_3SH , voir géométrie sur la figure 5.1, a) est une espèce abondante du MIS détectée en 1979. En revanche, les deux radicaux déshydrogénés liés à cette molécule, les radicaux CH_3S et CH_2SH n'ont jamais été détectés dans le MIS. Le spectre de rotation pure du radical CH_3S a pourtant déjà été observé en laboratoire (via la mesure de transitions jusqu'à 180 GHz). Ces deux radicaux, similaires aux radicaux CH_3O et CH_2OH , sont donc en cours d'étude dans l'équipe. La molécule d'acétaldéhyde, CH_3CHO (voir structure sur la figure 5.1, b), également détectée dans le MIS en 1973, est utilisée actuellement en tant que précurseur de l'expérience de réaction avec le fluor atomique. Il est possible de synthétiser les radicaux CH_2CHO et CH_3CO , non détectés à ce jour malgré des études en laboratoire [Endo et al., 1985; Hirota et al., 2007] de transitions jusqu'à 180 GHz et 40 GHz, respectivement. Enfin, la molécule de propyne (CH_3CCH , voir figure 5.1, c) est également intéressante puisqu'elle a été détectée dans le MIS en 1973 [Buhl and Snyder, 1973]. A partir de ce précurseur, il est possible d'étudier les spectres de rotation pure de deux radicaux : CH_2CCH et CH_3CC . Afin de permettre la détection de ces nouveaux radicaux, des améliorations expérimentales sont nécessaires pour la production des espèces mais également pour la détection des raies rotationnelles. Un certain nombre d'améliorations ont déjà été mises en place (voir section 1.2.3 du chapitre 1 dans la partie II à la page 51), au cours du stage de master 2 de Jean-Thibaut Spaniol. Actuellement, au cours du stage de master 2 de Rosemonde Chahbazian, un système de détection n'utilisant qu'une modulation du champ magnétique est en cours d'installation permettant d'éviter les effets de saturation de l'amplificateur synchrone. En parallèle, l'utilisation du spectromètre chirped-pulse, de par sa capacité à enregistrer des spectres large bande, va également nous permettre de détecter des transitions de rotation pure provenant d'espèces radicalaires sans avoir besoin d'une prédiction fiable de la position des transitions au préalable. Enfin, l'utilisation d'un jet supersonique va permettre d'étudier les espèces radicalaires froides en limitant les réactions de recombinaison. Il permettra également de faciliter la mesure des transitions intenses à basse température nécessaires pour la détection de ces espèces dans le MIS. En revanche, il ne sera pas possible, dans un premier temps, de coupler ce jet supersonique à notre technique de déshydrogénation et nous serons obligés d'utiliser une technique moins spécifique à la formation d'espèces radicalaires (décharge électrique).

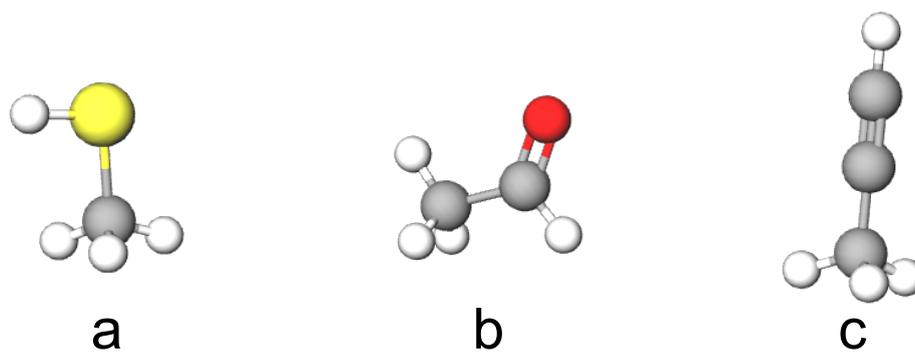


FIGURE 5.1 – Représentation des molécules : (a) CH_3SH , (b) CH_3OCHO et (c) CH_3CCH .

Sixième partie

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a porté sur le développement et l'exploitation de dispositifs expérimentaux permettant l'enregistrement des spectres de rotation pure d'espèces moléculaires ayant un intérêt pour l'astrophysique. Trois aspects ont ainsi pu être présentés : la comparaison des performances des dispositifs expérimentaux (comparaison des spectromètres et des techniques de synthèse d'espèces réactives), l'étude de la spectroscopie de molécules PAHs contenant un ou deux groupements nitriles et l'acquisition et l'analyse des spectres de rotation pure d'espèces radicalaires (CH_2CN et CH_2OH).

Nous avons comparé les performances de deux spectromètres disponibles à l'ISMO. Le spectromètre CP offre une plus grande sensibilité tandis que le spectromètre d'absorption donne accès à des mesures à haute résolution sur une large gamme spectrale. L'utilisation combinée de ces deux spectromètres permet donc des mesures complémentaires. La composition chimique des mélanges moléculaires synthétisés par les différentes méthodes de production a également été étudiée. En effet, nous avons pu comparer deux méthodes de synthèse, fonctionnant à température ambiante. Nous avons pu en conclure que la méthode basée sur une abstraction d'hydrogène d'un précurseur par des atomes de fluor était la technique la plus efficace puisqu'elle offre une plus grande sélectivité des espèces produites. De plus, plusieurs améliorations techniques ont été mises en place afin d'améliorer la sensibilité des mesures. Nous avons également réalisé un travail préliminaire sur l'utilisation d'un jet supersonique couplé à une décharge électrique afin d'étudier les espèces moléculaires produites à basse température. Ces premiers résultats sont très encourageants puisque nous avons observé des transitions de rotation pure d'espèces radicalaires.

En utilisant les dispositifs expérimentaux décrit dans la partie II, nous nous sommes intéressés à l'étude de molécules stables dérivées de PAHs fonctionnalisées par un (ou plusieurs) groupement(s) nitrile. Nous avons enregistré les spectres de rotation pure de deux dérivés de l'adamantane, l'AdaCN et l'AdaNC, et deux dérivés du benzonitrile, le 1,2-DCB et le 1,3-DCB, dans la gamme millimétrique (75–110 GHz et 140–220 GHz) à l'ISMO en utilisant le spectromètre d'absorption. Nous avons également réalisé des mesures complémentaires, sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL pour l'AdaCN et l'AdaNC où nous avons enregistré les spectres de vibration, et au PhLAM pour le 1,2-DCB et le 1,3-DCB où nous avons enregistré les spectres de rotation pure dans la gamme centimétrique (2–20 GHz). Les spectres ont présenté des structures rotationnelles complexes à cause de la forte densité de raies. L'analyse a requis l'utilisation combinées de plusieurs outils d'analyse permettant de faciliter les attributions et l'ajustement des paramètres de chaque modèle. A l'issue de ce travail, deux articles (jointés à ce manuscrit) ont été publiés et les molécules ont été recherchées dans le milieu interstellaire. A ce jour, aucune d'entre elles n'a été détectée.

Enfin, notre travail a porté sur la production et l'étude des spectres de rotation pure d'espèces radicalaires produites par une réaction de déshydrogénation d'un précurseur par des atomes de fluor. Nous nous sommes intéressés aux radicaux CH_2CN et CH_2OH pour lesquels nous avons enregistré les transitions de rotation pure dans la gamme 75–900 GHz. Dans chaque cas, nous avons mesuré les transitions les plus intenses à température ambiante et fourni un effort particulier pour détecter les transitions prédites intenses à basses températures. Nous avons ainsi amélioré les paramètres spectroscopiques décrivant les radicaux. Ces études ont donné lieu à deux articles (un publié et un en cours d'évaluation).

Récemment, plusieurs développements instrumentaux ont été initiés afin d'améliorer les performances des spectromètres. Une cellule d'absorption de 4 m de longueur équipée d'un miroir "rooftop" permettant de doubler le passage de la radiation dans la cellule a été installée. Elle permet de poursuivre les mesures de molécules stables dérivées de PAHs avec une plus grande sensibilité. Les spectres rotationnels de nombreuses espèces moléculaires sont actuellement en cours d'étude. On peut, par exemple, citer les molécules dérivées du naphthalène, de l'anthracène ou encore de l'adamantane. Ces travaux permettront de fournir les informations spectroscopiques nécessaires aux futures tentatives de détection dans le milieu interstellaire.

L'activité portant sur l'étude d'espèces radicalaires fait également l'objet de plusieurs développements. La méthode d'acquisition de mesure raie par raie par le spectromètre d'absorption présentée dans ce manuscrit ne permettait pas d'étudier aisément des espèces radicalaires nouvelles pour lesquelles aucune mesure préalable n'a été faite et donc pour lesquelles aucune prédiction fiable existe. Pour pallier à cette difficulté, nous voulons mettre en place de nouveaux dispositifs expérimentaux couplés au spectromètre CP afin de réaliser des mesures large bande. De plus, un système de détection exploitant uniquement une modulation du champ magnétique a récemment été mis en place pour le spectromètre d'absorption dans le cadre du stage de master 2 de Rosemonde Chahbazian. Celui-ci permet de ne mesurer que les transitions provenant d'espèces à couche ouverte. Actuellement, l'étude porte sur les radicaux CH_2CHO et CH_3CO synthétisés à partir de l'acétaldéhyde (CH_3CHO) et qui avaient été observés en jet supersonique (ICARE). L'étude de la spectroscopie des radicaux issus du méthane-thiol (CH_3SH) ou du propyne (CH_3CCH) est également envisagée. Une cavité multi passage est actuellement en cours de développement ce qui permettra d'augmenter considérablement la longueur d'absorption de la radiation et donc d'améliorer la sensibilité des mesures des spectres de rotation pure des radicaux. Enfin, suite aux premiers résultats préliminaires prometteurs obtenus concernant le jet supersonique couplé à une décharge électrique, un nouveau dispositif de jet supersonique est en cours de développement. Le dispositif SPECIES permettra de coupler un jet supersonique avec le spectromètre CP dans un premier temps. Il sera également possible de réaliser des mesures avec le spectromètre d'absorption dans cette nouvelle enceinte. Ce nouveau dispositif permettra d'étudier des molécules stables à basse température mais également des espèces réactives par association avec un système de décharge.

Annexe A

Programmes pour l'analyse des structures rotationnelles

A.1 Logiciel PGOPHER

Un exemple de comparaison entre une petite portion du spectre expérimental de la molécule d'AdaCN et son spectre simulé avec des constantes optimisées est donné sur la figure A.1. Afin de reproduire le profil de dérivée seconde des raies expérimentales, le spectre simulé avec le logiciel PGOPHER a été modifié ultérieurement par un programme python.

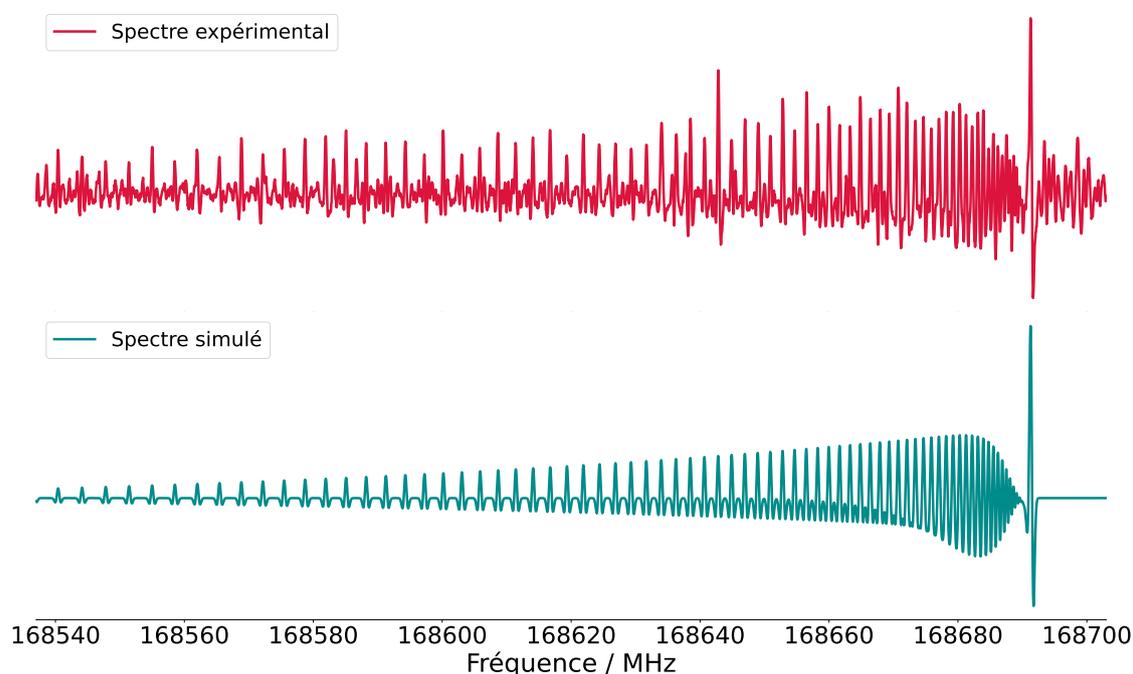


FIGURE A.1 – Superposition des spectres expérimentaux (en rouge) et simulés (en vert) avec le logiciel PGOPHER pour l'AdaCN. Le spectre théorique a été simulé à température ambiante en utilisant les constantes rotationnelles optimisées, les largeurs de raies proches de la largeur des raies expérimentales et a été retraité ultérieurement afin de simuler des profils de dérivées secondes proches de ceux observés expérimentalement.

A.2 Programme d'ajustement des constantes spectroscopiques et de prédiction de niveaux d'énergie : SPFIT/ SPCAT

L'exécution de ces programmes fait appel à plusieurs fichiers d'entrée et crée plusieurs fichiers de sortie qui sont les suivants (visible sur la figure A.2) :

- SPFIT :
 - Un fichier *.par* permet de définir les paramètres moléculaires spécifiques à la molécule étudiée. Par exemple, on déclare les constantes à utiliser (A , B , C , constantes de distorsion centrifuge ...), le type de molécule (linéaire, symétrique, asymétrique). C'est un fichier d'entrée et de sortie du programme SPFIT.
 - Un fichier *.lin* contient la liste des transitions attribuées c'est-à-dire la liste des positions des raies expérimentales (données en MHz ou cm^{-1}) attribuées aux nombres quantiques associés aux niveaux mis en jeu dans la transition. L'erreur associée à la mesure expérimentale est aussi indiquée pour chaque transition. C'est un fichier d'entrée du programme SPFIT.
 - Un fichier *.fit* est créé lorsqu'on exécute le programme SPFIT. Il présente le résultat du fit. On retrouve dans ce fichier les différentes itérations d'ajustement, les valeurs $|obs - calc|$ des fréquences de transitions ainsi que les paramètres ajustés avec leurs erreurs.
- SPCAT :
 - Un fichier *.var* est créé à l'exécution du programme SPFIT. Il est identique au fichier *.par* à la différence près qu'il contient les constantes ajustées et leurs erreurs associées. C'est le fichier d'entrée utilisé pour le programme SPCAT.
 - Un fichier *.int* contient les informations nécessaires pour le calcul des niveaux d'énergie et leurs intensités associées. Il contient par exemple les projections du moment dipolaire permanent sur les axes a , b et c (dans le cadre de la rotation pure), les valeurs maximales des nombres quantiques à considérer ou encore les intensités minimales des transitions prédites à extraire du calcul. C'est également un fichier d'entrée du programme SPCAT.
 - Un fichier *.egy* peut être créé lorsque l'on exécute le programme SPCAT. Ce fichier contient notamment les niveaux d'énergie calculés pour tous les niveaux de rotation définis dans le fichier *.int*.
 - Un fichier *.cat* est créé à l'exécution du programme SPCAT. Il contient le catalogue des raies prédites par le calcul en utilisant les valeurs limites des nombres quantiques et les intensités de raies minimales (définis dans le fichier *.int*).

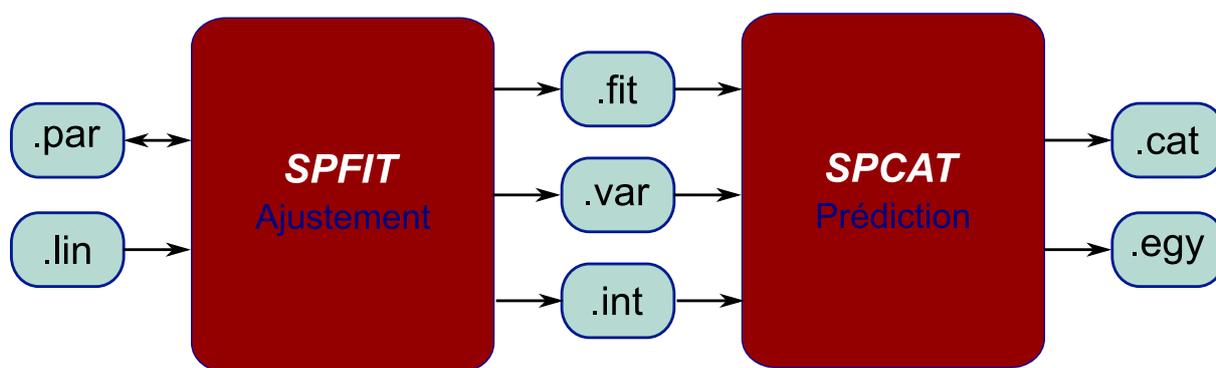


FIGURE A.2 – Schéma explicatif du fonctionnement des programmes SPFIT et SPCAT.

A.3 Programme Loomis-Wood for Windows

Les diagrammes Loomis-Wood sont composés de «lignes» contenant des triangles (dont les positions correspondent aux fréquences expérimentales et les hauteurs sont proportionnelles aux intensités des raies expérimentales) au voisinage de la fréquence prédite pour une transition particulière (calculée à partir des niveaux d'énergie et des règles de sélection). Les fréquences des transitions calculées pour une série de J croissants (à partir du haut de la fenêtre vers le bas de la fenêtre) sont alignées le long de la ligne verticale centrale. Chaque branche correspond donc à une série de J croissants pour une valeur de K (dans le cas d'une toupie symétrique) ou K_a (dans le cas d'une toupie asymétrique) donnée. Les diagrammes LWW sont présentés en deux dimensions : les lignes correspondent à des J , croissants de haut en bas, et les fréquences sont présentées de gauche à droite. Quand la prédiction des fréquences de transitions n'est pas précise (au début de la procédure d'analyse du spectre par exemple), les séries de raies expérimentales s'éloignent de la ligne verticale centrale, mais apparaissent toujours sous la forme de séries continues de triangles dans le diagramme LWW ce qui facilite l'identification des branches partageant les mêmes valeurs de K (ou K_a). Cette situation est illustrée sur la figure A.3 où la ligne verticale rouge correspond à la prédiction des fréquences calculées. On remarque que les triangles rouges (les fréquences les plus proches de la prédiction) ne correspondent pas à une série de transitions. En revanche, des séries sont visibles sur la gauche de la figure (encadré en bleu). Il est nécessaire d'ajuster les paramètres spectroscopiques pour avoir un accord entre les fréquences mesurées et calculées.

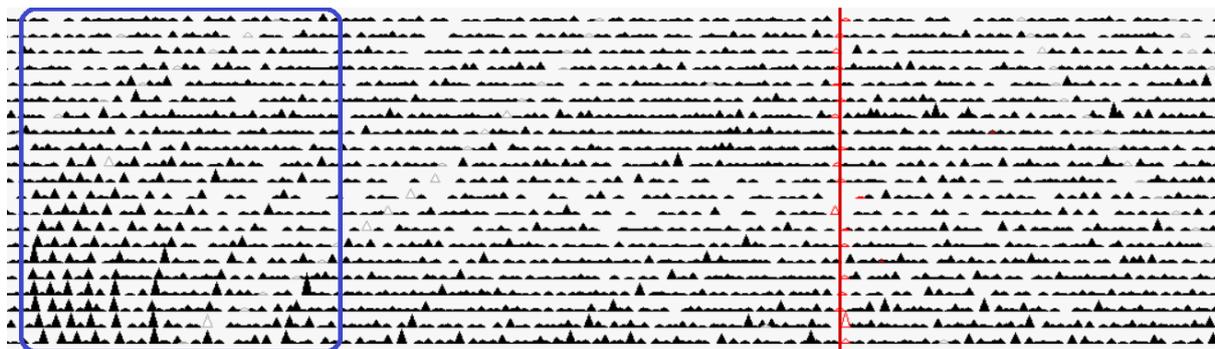


FIGURE A.3 – Exemple d’un diagramme de Loomis-Wood pour $K_a = 5$ pour le 1,2-DCB. La ligne rouge correspond à la position simulée des transitions de la branche $K_a = 5$. Les transitions qui forment une série sont encadrées en bleu.

A.4 Programmes python pour l’attribution d’espèces dans un mélange

La figure A.4 montre le principe de fonctionnement de ce programme. Un spectre large bande a été enregistré avec le spectromètre CP couplé à la technique de déshydrogénation (en utilisant du méthanol en tant que précurseur). Par des réactions secondaires, la molécule de COF_2 a été synthétisée. Sur la figure, le tracé du haut (en rouge) correspond au spectre expérimental enregistré avec le spectromètre CP. On voit que de nombreuses transitions sont présentes sur le spectre. Celles-ci sont comparées avec les transitions provenant de la molécule de COF_2 dont la liste des transitions est disponible sur Splatalogue (au milieu, en bleu) [NRAO, 2019]. On remarque que la grande majorité des transitions expérimentales dans cette portion de spectre provient de COF_2 . Le programme a été utilisé pour retirer ces contributions et le spectre final est représenté en bas (en vert).

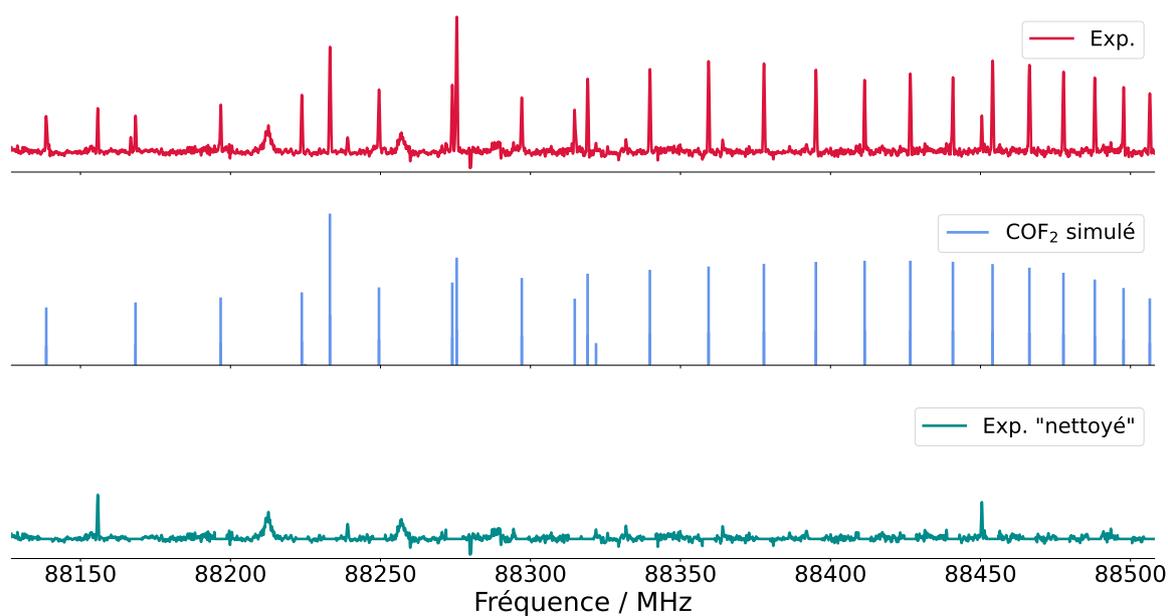


FIGURE A.4 – Attribution de la molécule de COF_2 . *En haut* : spectre expérimental enregistré avec le dispositif expérimental couplant le spectromètre CP avec la technique de déshydrogénation. Le méthanol a été utilisé en tant que précurseur. *Au milieu* : spectre, en bâton, de la molécule de COF_2 disponible sur les sites de base de données. *En bas* : spectre expérimental visuellement simplifié ("nettoyé"). Les transitions expérimentales qui correspondaient à des transitions provenant du COF_2 ont été retirées.

La figure A.5 représente les spectres de rotation pure du méthanol à température ambiante (expérimental en rouge et calculé en rose) et à basse température (expérimental en vert et recalculé à 10 K en bleu).

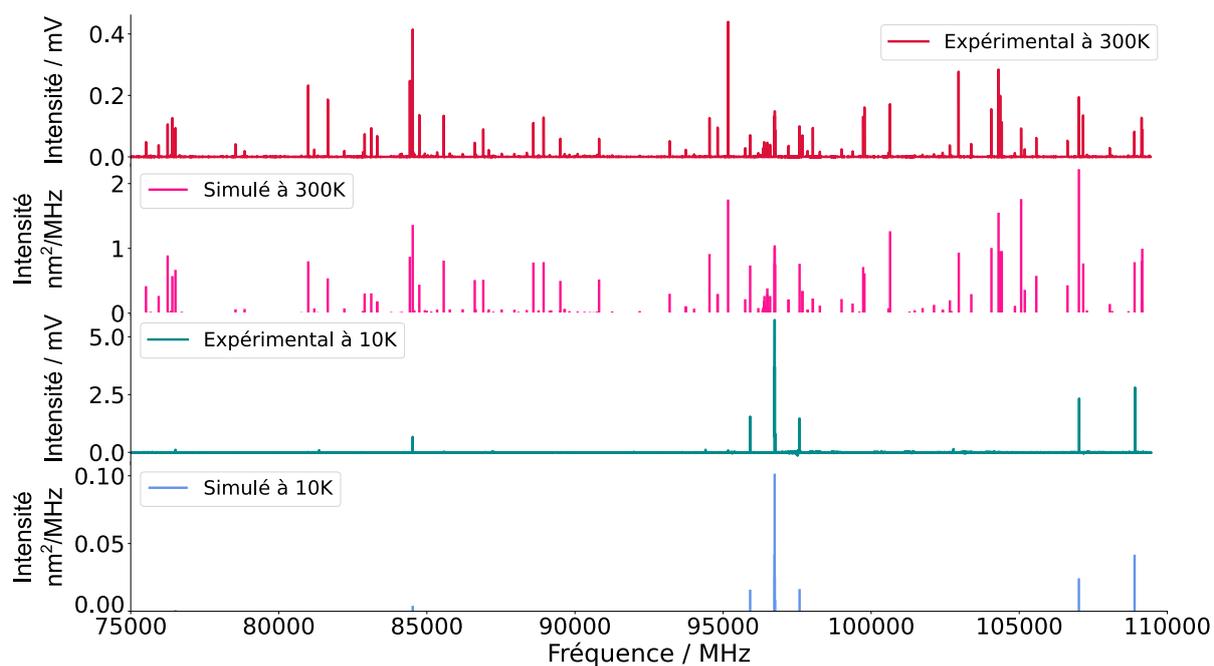


FIGURE A.5 – Spectres de rotation pure simulés et mesurés expérimentalement du méthanol (CH_3OH). En rouge, le spectre expérimental enregistré à température ambiante avec le spectromètre CP. En rose, le spectre simulé à température ambiante disponible sur les bases de données. En vert, le spectre expérimental enregistré à basse température (jet supersonique) avec le spectromètre CP. En bleu, conversion à basse température (10 K) du spectre à température ambiante en utilisant l'équation 2.1.

Bibliographie

- Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M., and Barker, J. R. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands : auto exhaust along the milky way. *The Astrophysical Journal letter*, 290 :L25–L28.
- Asselin, P., Bruckhuisen, J., Roucou, A., Goubet, M., Martin-Drumel, M.-A., Jabri, A., Belkhouja, Y., Soulard, P., Georges, R., and Cuisset, A. (2019). Jet-cooled rovibrational spectroscopy of methoxyphenols using two complementary FTIR and QCL based spectrometers. *The Journal of Chemical Physics*, 151(19) :194302.
- Balle, T. J. and Flygare, W. H. (1981). Fabry–perot cavity pulsed fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source. *Review of Scientific Instruments*, 52(1) :33–45.
- Ballotta, B., Nandi, S., Barone, V., and Rampino, S. (2021). Gas-phase formation and isomerization reactions of cyanoacetaldehyde, a prebiotic molecule of astrochemical interest. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5(5) :1071–1082.
- Bauer, A. and Bogey, M. (1970). Spectre de rotation de la carbylamine dans les états excités de vibration $\nu_8 = 1$ $\nu_8 = 2$. *Journal de Physique*, 271(B) :892.
- Belloche, A. (2015). Exploring Molecular Complexity with ALMA (EMoCA).
- Bermudez, C., Bailleux, S., and Cernicharo, J. (2017). Laboratory detection of the rotational-tunnelling spectrum of the hydroxymethyl radical, CH₂OH. *A&A*, 598 :A9.
- Bernath, P. F. (1995). *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- Bizzocchi, L., Tamassia, F., Laas, J., Giuliano, B. M., Esposti, C. D., Dore, L., Melosso, M., Canè, E., Charmet, A. P., Müller, H. S. P., Spahn, H., Belloche, A., Caselli, P., Menten, K. M., and Garrod, R. T. (2017). Rotational and High-resolution Infrared Spectrum of HC₃N : Global Ro-vibrational Analysis and Improved Line Catalog for Astrophysical Observations. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 233(1) :11.
- Bogey, M., Farkhsi, A., Remy, F., Dubois, I., Bredohl, H., and Fayt, A. (1995). Millimeter and Submillimeter Spectra of Cyanogen Fluoride, FCN. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 170 :417–423.
- Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 20 :457–484.

- Brown, G. G., Dian, B. C., Douglass, K. O., Geyer, S. M., Shipman, S. T., and Pate, B. H. (2008). A broadband fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation. *Review of Scientific Instruments*, 79(5) :053103.
- Buchanan, Z., Lee, K. L. K., Chitarra, O., McCarthy, M. C., Pirali, O., and Martin-Drumel, M.-A. (2021). A rotational and vibrational investigation of phenylpropionitrile ($C_6H_5C_3N$). *Journal of Molecular Spectroscopy*, 377 :111425.
- Buhl, D. and Snyder, L. E. (1973). The Detection of MM-Wave Transition of Methlacetylene. In Gordon, M. A. and Snyder, L. E., editors, *Molecules in the Galactic Environment*, page 187.
- Burkhardt, A. M., Lee, K. L. K., Changala, P. B., Shingledecker, C. N., Cooke, I. R., Loomis, R. A., Wei, H., Charnley, S. B., Herbst, E., McCarthy, M. C., and McGuire, B. A. (2021). Discovery of the Pure Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Indene ($c-C_9H_8$) with GOTHAM Observations of TMC-1. *The Astrophysical Journal Letters*, 913(2) :L18.
- Carpenter, J. (1974). The microwave spectrum and structure of carbonyl fluoride. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 50(1) :182–201.
- Cernicharo, J., Agúndez, M., Cabezas, C., Tercero, B., Marcelino, N., Pardo, J. R., and de Vicente, P. (2021). Pure hydrocarbon cycles in TMC-1 : Discovery of ethynyl cyclopropenylidene, cyclopentadiene, and indene. *A&A*, 649 :L15.
- Cernicharo, J., Agúndez, M., Kaiser, R. I., Cabezas, C., Tercero, B., Marcelino, N., Pardo, J. R., and de Vicente, P. (2021). Discovery of benzyne, $o-C_6H_4$, in TMC-1 with the QUIJOTE line survey. *A&A*, 652 :L9.
- Cernicharo, J., Heras, A. M., Tielens, A. G. G. M., Pardo, J. R., Herpin, F., Guélin, M., and Waters, L. B. F. M. (2001). Infrared Space Observatory's Discovery of C_4H_2 , C_6H_2 , and Benzene in CRL 618. *The Astrophysical Journal*, 546(2) :L123–L126.
- Cernicharo, J., Marcelino, N., Roueff, E., Gerin, M., Jiménez-Escobar, A., and Muñoz Caro, G. M. (2012). Discovery of the Methoxy Radical, CH_3O , toward B1 : Dust Grain and Gas-phase Chemistry in Cold Dark Clouds. *The Astrophysical Journal letter*, 759(2) :L43.
- Chai, J.-D. and Head-Gordon, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :6615–6620.
- Changala, P. B., Weichman, M. L., Lee, K. F., Fermann, M. E., and Ye, J. (2019). Rovibrational quantum state resolution of the C_{60} fullerene. *Science*, 363(6422) :49–54.
- Charles W. Bauschlicher, J., Liu, Y., Ricca, A., Mattioda, A. L., and Allamandola, L. J. (2007). Electronic and vibrational spectroscopy of diamondoids and the interstellar infrared bands between 3.35 and 3.55 μm . *The Astrophysical Journal*, 671(1) :458–469.
- Chitarra, O., M-D., M.-A., Gans, B., Loison, J.-C., Spezzano, S., Lattanzi, V., Müller, H. S. P., and Pirali, O. (2020). Reinvestigation of the rotation-tunneling spectrum of the CH_2OH radical

- Accurate frequency determination of transitions of astrophysical interest up to 330 GHz. *A&A*, 644 :A123.
- Chitarra, O., Martin-Drumel, M.-A., Buchanan, Z., and Pirali, O. (2021). Rotational and vibrational spectroscopy of 1-cyanoadamantane and 1-isocyanoadamantane. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 378 :111468.
- Chitarra, O., Lee, K. L. K., Buchanan, Z., Melosso, M., McGuire, B. A., Goubet, M., Pirali, O., and Martin-Drumel, M.-A. (2021). Hunting the relatives of benzonitrile : Rotational spectroscopy of dicyanobenzenes. *A&A*, 652 :A163.
- Cleeton, C. E. and Williams, N. H. (1934). Electromagnetic waves of 1.1 cm wave-length and the absorption spectrum of ammonia. *Phys. Rev.*, 45 :234–237.
- Costain, C. C. and Stoicheff, B. P. (1959). Microwave Spectrum, Molecular Structure of Vinyl Cyanide and a Summary of CC, CH Bond Lengths in Simple Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 30(3) :777–782.
- Coudert, L. H., Chitarra, O., Spaniol, J.-T., Loison, J.-C., Martin-Drumel, M.-A., and Pirali, O. (2022). Tunneling motion and splitting in the CH₂OH radical : (Sub-)millimeter wave spectrum analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 156(24) :244301.
- Creswell, R. A., Winnewisser, G., and Gerry, M. C. L. (1977). Rotational spectra of the ¹³C and ¹⁵N isotopic species of cyanoacetylene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 65 :420–429.
- de Zafra, R. L. (1971). Precise Laboratory Determination of Rotational Transition Frequencies in Cyanoacetylene. *The Astrophysical Journal*, 170 :165.
- DeLucia, F. and Gordy, W. (1969). Molecular-Beam Maser for the Shorter-Millimeter-Wave Region : Spectral Constants of HCN and DCN. *Phys. Rev.*, 187 :58–65.
- Dudas, E., Suas-David, N., Brahmachary, S., Kulkarni, V., Benidar, A., Kassi, S., Charles, C., and Georges, R. (2020). High-temperature hypersonic Laval nozzle for non-LTE cavity ringdown spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 152(13) :134201.
- Dunning, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations .1. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90 :1007–1023.
- Endo, Y. and Ohshima, Y. (1993). Fourier-transform microwave spectroscopy of the HCCN radical. Determination of the hyperfine coupling constants. *The Journal of Chemical Physics*, 98(9) :6618–6623.
- Endo, Y., Saito, S., and Hirota, E. (1984). The microwave spectrum of the methoxy radical CH₃O. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1) :122–135.
- Endo, Y., Saito, S., and Hirota, E. (1985). The microwave spectrum of the vinoxy radical. *The Journal of Chemical Physics*, 83(5) :2026–2034.

- Endres, C. P., Schlemmer, S., Schilke, P., Stutzki, J., and Müller, H. S. (2016). The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS, in the Virtual Atomic and Molecular Data Centre, VAMDC. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 327 :95–104. *New Visions of Spectroscopic Databases, Volume II*.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. (2009). Gaussian 09 Revision B.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, X. L. M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., and Fox, D. J. (2016). Gaussian 16, Revision B.01. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Fuchs, U., Bruenken, S., Fuchs, G. W., Thorwirth, S., Ahrens, V., Lewen, F., Urban, S., Giesen, T., and Winnewisser, G. (2004). High Resolution Spectroscopy of HCN Isotopomers : H¹³CN, HC¹⁵N, and H¹³C¹⁵N in the Ground and First Excited Bending Vibrational State. *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, 59 :861–872.
- Garcia, G. A., Tang, X., Gil, J.-F., Nahon, L., Ward, M., Batut, S., Fittschen, C., Taatjes, C. A., Osborn, D. L., and Loison, J.-C. (2015). Synchrotron-based double imaging photoelectron/photoion coincidence spectroscopy of radicals produced in a flow tube : Oh and od. *The Journal of Chemical Physics*, 142(16) :164201.
- Georges, R. (1973). *Spectroscopie moléculaire en jet supersonique*, chapter 1.2. Addison-Wesley.
- Gordy, W. and Cook, R. (1970). *Microwave Molecular Spectra*. Chemical applications of spectroscopy. Interscience Pub.

- Goubet, M., Martin-Drumel, M.-A., Réal, F., Vallet, V., and Pirali, O. (2020). Conformational landscape of oxygen-containing naphthalene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(22) :4484–4495.
- Grabow, J., Stahl, W., and Dreizler, H. (1996). A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement fourier-transform microwave spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 67(12) :4072–4084.
- Graneek, J. B., Bailey, W. C., and Schnell, M. (2018). Electron-withdrawing effects on the molecular structure of 2- and 3-nitrobenzotrile revealed by broadband rotational spectroscopy and their comparison with 4-nitrobenzotrile. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 :22210–22217.
- Greenberg, J. M. (2002). Cosmic dust and our origins. *Surface Science*, 500 :793–822.
- Guarnieri, A. and Tolkmit, G. (1984). Millimeterwave Spectrum and Centrifugal Distortion Analysis of Fluoroacetonitrile in the Ground State. *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, 39(9) :853–857.
- Herbst, E. and van Dishoeck, E. F. (2009). Complex organic interstellar molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 47(1) :427–480.
- Hirota, E., Mizoguchi, A., Ohshima, Y., Katoh, K., Sumiyoshi, Y., and Endo, Y. (2007). Interplay of methyl-group internal rotation and fine and hyperfine interaction in a free radical : Fourier transform microwave spectroscopy of the acetyl radical. *Molecular Physics*, 105(5-7) :455–466.
- Irvine, W. M., Friberg, P., Hjalmarsen, A., Ishikawa, S., Kaifu, N., Kawaguchi, K., Madden, S. C., Matthews, H. E., Ohishi, M., Saito, S., Suzuki, H., Thaddeus, P., Turner, B. E., Yamamoto, S., and Ziurys, L. M. (1988). Identification of the interstellar cyanomethyl radical (CH_2CN) in the molecular clouds TMC-1 and Sagittarius B2. *The Astrophysical Journal Letters*, 334 :L107–L111.
- Johansen, S. L., Martin-Drumel, M.-A., and Crabtree, K. N. (2019). Rotational spectrum of the β -cyanovinyl radical : A possible astrophysical n-heterocycle precursor. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(24) :5171–5177.
- Johnson, R. D. and Hudgens, J. W. (1996). Structural and Thermochemical Properties of Hydroxymethyl (CH_2OH) Radicals and Cations Derived from Observations of $\text{B } 2\text{A}'(3\text{p}) \leftarrow \text{X } 2\text{A}''$ Electronic Spectra and from ab Initio Calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(51) :19874–19890.
- Jones, A. P., D'Hendecourt, L. B., Sheu, S.-Y., Chang, H.-C., Cheng, C.-L., and Hill, H. G. M. (2004). Surface CH stretch features on meteoric nanodiamonds. *Astronom. Astrophys.*, 416 :235–241.
- Jones, H. and Typke, V. (1981). Analysis of centrifugal distortion effects in the rotational spectrum of formyl fluoride. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 36(10) :1057–1061.
- Kassi, S., Petitprez, D., and Włodarczak, G. (2000). Microwave fourier transform spectroscopy of t-butylchloride and t-butylbromide isotopic species. *Journal of Molecular Structure*, 517-518 :375–386.

- Laas, J. C. and Widicus Weaver, S. L. (2017). The Millimeter/Submillimeter Spectrum of the Methoxy Radical at Low Temperatures. *The Astrophysical Journal*, 835(1) :46.
- Lee, K. L. K. and McCarthy, M. (2020). Bayesian analysis of theoretical rotational constants from low-cost electronic structure methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(5) :898–910.
- Leger, A. and Puget, J. L. (1984). Identification of the Unidentified Infrared Emission Features of Interstellar Dust. *A&A*, 137 :L5–L8.
- Lewis, R. S., Ming, T., Wacker, J. F., and Steel, E. (1987). interstellar diamonds in meteorites. *Nature*, 326 :160–162.
- Lodyga, W., Kreglewski, M., Pracna, P., and Urban, S. (2007). Advanced graphical software for assignments of transitions in rovibrational spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 243 :182–188.
- Loomis, R. A., Burkhardt, A. M., Shingledecker, C. N., Charnley, S. B., Cordiner, M. A., Herbst, E., Kalenskii, S., Lee, K. L. K., Willis, E. R., Xue, C., Remijan, A. J., McCarthy, M. C., and McGuire, B. A. (2021). An investigation of spectral line stacking techniques and application to the detection of HC₁₁N. *Nature Astronomy*, 5 :188–196.
- Mallinson, P. and de Zafra, R. L. (1978). The microwave spectrum of cyanoacetylene in ground and excited vibrational states. *Molecular Physics*, 36(3) :827–843.
- Martin, M.-A. (2012). *Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules d'intérêt astrophysique*. PhD thesis, Université Paris-Sud. Thèse de doctorat dirigée par Bréchnignac, Philippe Physique Paris 11 2012.
- Martin-Drumel, M.-A., Baraban, J. H., Changala, P. B., Stanton, J. F., and McCarthy, M. C. (2019). The hunt for elusive molecules : Insights from joint theoretical and experimental investigations. *Chemistry – A European Journal*, 25(30) :7243–7258.
- McCarthy, M. C., Chen, W., Travers, M. J., and Thaddeus, P. (2000). Microwave spectra of 11 polyynes carbon chains. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 129(2) :611–623.
- McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Cooksy, A. L., and Thaddeus, P. (1995). Evidence for nonrigid HCCN. *The Journal of Chemical Physics*, 103(18) :7779–7787.
- McGuire, B. A., Burkhardt, A. M., Kalenskii, S., Shingledecker, C. N., Remijan, A. J., Herbst, E., and McCarthy, M. C. (2018). Detection of the aromatic molecule benzonitrile (C₆H₅CN) in the interstellar medium. *Science*, 359(6372) :202–205.
- McGuire, B. A., Loomis, R. A., Burkhardt, A. M., Lee, K. L. K., Shingledecker, C. N., Charnley, S. B., Cooke, I. R., Cordiner, M. A., Herbst, E., Kalenskii, S., Siebert, M. A., Willis, E. R., Xue, C., Remijan, A. J., and McCarthy, M. C. (2021). Detection of two interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons via spectral matched filtering. *Science*, 371(6535) :1265–1269.

- McGurk, J. C., Mäder, H., Hofmann, R. T., Schmalz, T. G., and Flygare, W. H. (1974). Transient emission, off-resonant transient absorption, and fourier transform microwave spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 61(9) :3759–3767.
- Merkt, F. and Quack, M. (2011). *Handbook of High-resolution Spectroscopy. Fundamentals and Theory*. Wiley.
- Momose, T., Shida, T., Endo, Y., and Hirota, E. (1988). The submillimeter-wave spectrum of the $^{13}\text{CH}_3\text{O}$ radical. *The Journal of Chemical Physics*, 88(9) :5338–5343.
- Møller, C. and Plesset, M. S. (1934). Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Physical Review*, 46(7) :618–622.
- Müller, H. S., Belloche, A., Menten, K. M., Comito, C., and Schilke, P. (2008). Rotational spectroscopy of isotopic vinyl cyanide, H_2CCHCN , in the laboratory and in space. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 251(1) :319–325. Special issue dedicated to the pioneering work of Drs. Edward A. Cohen and Herbert M. Pickett on spectroscopy relevant to the Earth's atmosphere and astrophysics.
- Neill, J. L., Harris, B. J., Steber, A. L., Douglass, K. O., Plusquellic, D. F., and Pate, B. H. (2013). Segmented chirped-pulse fourier transform submillimeter spectroscopy for broadband gas analysis. *Opt. Express*, 21(17) :19743–19749.
- NRAO (2019). <https://www.cv.nrao.edu/php/splat/advanced.php>.
- Oomens, J., Polfer, N., Pirali, O., Ueno, Y., Maboudian, R., May, P. W., Filik, J., Dahl, J. E., Liu, S., and Carlson, R. M. K. (2006). Infrared spectroscopic investigation of higher diamondoids. *J. Mol. Spectrosc.*, 238(2) :158–167.
- Ozeki, H., Hirao, T., Saito, S., and Yamamoto, S. (2004). Laboratory Microwave Spectroscopy of the Cyanomethyl Radical, CH_2CN . *The Astrophysical Journal*, 617(1) :680–684.
- Pickett, H. M. (1991). The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 148 :371–377.
- Pickett, H. M., Poynter, R. L., Cohen, E. A., Delitsky, M. L., Pearson, J. C., and Müller, H. S. P. (1998). Submillimeter, millimeter and microwave spectral line catalog. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60 :883–890.
- Pirali, O., Boudon, V., Oomens, J., and Vervloet, M. (2012). Rotationally resolved infrared spectroscopy of adamantane. *J. Chem. Phys*, 136(2).
- Pirali, O., Goubet, M., Huet, T. R., Georges, R., Soulard, P., Asselin, P., Courbe, J., Roy, P., and Vervloet, M. (2013). The far infrared spectrum of naphthalene characterized by high resolution synchrotron FTIR spectroscopy and anharmonic DFT calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(25) :10141–10150.

- Pirali, O., Vervloet, M., Dahl, J. E., Carlson, R. M. K., Tielens, A. G. G. M., and Oomens, J. (2007). Infrared spectroscopy of diamondoid molecules : New insights into the presence of nanodiamonds in the interstellar medium. *Astrophys. J.*, 661(2, 1) :919–925.
- Poynter, R. L. and Pickett, H. M. (1985). Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog. *Appl. Opt.*, 24(14) :2235–2240.
- Prozument, K., Barratt Park, G., Shaver, R. G., Vasiliou, A. K., Oldham, J. M., David, D. E., Muentner, J. S., Stanton, J. F., Suits, A. G., Barney Ellison, G., and Field, R. W. (2014). Chirped-pulse millimeter-wave spectroscopy for dynamics and kinetics studies of pyrolysis reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 :15739–15751.
- Prozument, K., Shaver, R. G., Ciuba, M. A., Muentner, J. S., Park, G. B., Stanton, J. F., Guo, H., Wong, B. M., Perry, D. S., and Field, R. W. (2013). A new approach toward transition state spectroscopy. *Faraday Discuss.*, 163 :33–57.
- Roberts, M. A., Sharp-Williams, E. N., and Nesbitt, D. J. (2013). High-Resolution Direct-Absorption Spectroscopy of Hydroxymethyl Radical in the CH Symmetric Stretching Region. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(32) :7042–7049.
- Roucou, A., Goubet, M., Kleiner, I., Bteich, S., and Cuisset, A. (2020). Large amplitude torsions in nitrotoluene isomers studied by rotational spectroscopy and quantum chemistry calculations. *ChemPhysChem*, 21(22) :2487–2487.
- Saito, S., Endo, Y., and Hirota, E. (1984). The microwave spectrum of a triplet carbene : HCCN in the $X^3\Sigma^-$ state. *The Journal of Chemical Physics*, 80(4) :1427–1430.
- Saito, S. and Yamamoto, S. (1997). The microwave spectrum of the cyanomethyl radical $\text{CH}_2\text{CN}(^2\text{B}_1)$. *The Journal of Chemical Physics*, 107(6) :1732–1739.
- Saito, S., Yamamoto, S., Irvine, W., Ziurys, L., Suzuki, H., Ohishi, M., and Kaifu, N. (1988). Laboratory detection of a new interstellar free radical $\text{CH}_2\text{CN}(^2\text{B}_1)$. *The Astrophysical journal*, 334 :L113–6.
- Saslaw, W. C. and Gaustaud, J. E. (1969). Interstellar dust and diamonds. *Nature*, 221(162) :1476–4687.
- Saykally, R. J., Szanto, P. G., Anderson, T. G., and Woods, R. C. (1976). The microwave spectrum of hydrogen isocyanide. *The Astrophysical Journal letter*, 204 :L143–L145.
- Schuder, M. D., Wang, F., Chang, C.-H., and Nesbitt, D. J. (2017). Sub-Doppler infrared spectroscopy of CH_2OH radical in a slit supersonic jet : Vibration-rotation-tunneling dynamics in the symmetric CH stretch manifold. *The Journal of Chemical Physics*, 146(19) :194307.
- Spaun, B., Changala, P. B., Patterson, D., Bjork, B. J., Heckl, O. H., Doyle, J. M., and Ye, J. (2016). Continuous probing of cold complex molecules with infrared frequency comb spectroscopy. *Nature*, 533(7604) :517.

- Stevens, P., Brune, W., and Anderson, J. (1989). Kinetic and mechanistic investigations of $F + H_2O/D_2O$ and $F + H_2/D_2$ over the temperature range 240-373 K. *Journal of Physical Chemistry*, 93(10) :4068–4079.
- Sumiyoshi, Y., Tanaka, K., and Tanaka, T. (1996). Time-resolved infrared diode laser spectroscopy of the ν_5 band of the cyanomethyl radical (H_2CCN). *The Journal of Chemical Physics*, 104(5) :1839–1845.
- Swings, P. and Rosenfeld, L. (1937). Considerations Regarding Interstellar Molecules. *The Astrophysical Journal*, 86 :483–486.
- Tanaka, K., Okabayashi, T., and Tanaka, T. (1988). Microwave spectroscopy of FCCCN in the ground and excited vibrational states. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 132(2) :467–476.
- Thorwirth, S., Theulé, P., Gottlieb, C. A., McCarthy, M. C., and Thaddeus, P. (2007). Rotational Spectra of Small PAHs : Acenaphthene, Acenaphthylene, Azulene, and Fluorene. *The Astrophysical Journal*, 662(2) :1309.
- Tielens, A. G. G. M. (2005). *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. Cambridge University Press.
- Turner, B. E. (1971). Detection of Interstellar Cyanoacetylene. *The Astrophysical Journal Letters*, 163 :L35.
- Tyler, J. K. and Sheridan, J. (1963). Structural studies of linear molecules by microwave spectroscopy. *Trans. Faraday Soc.*, 59 :2661–2670.
- Watson, J. K. G. (1966). Centrifugal corrections for asymmetric-top molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 45(4) :1360–1361.
- Western, C. M. (2017). Pgopher : A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186 :221–242.
- Woon, D. (2019). <http://astrochymist.org/>.
- Zelinger, Z., Amano, T., Ahrens, V., Brünken, S., Lewen, F., Müller, H. S. P., and Winnewisser, G. (2003). Submillimeter-wave spectroscopy of HCN in excited vibrational states. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 220(2) :223–233.
- Zingsheim, O., Bonah, L., Lewen, F., Thorwirth, S., Müller, H. S., and Schlemmer, S. (2021). Millimeter-millimeter-wave double-modulation double-resonance spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 381 :111519.

Titre : Spectroscopie de rotation pure de molécules stables et réactives d'intérêt astrophysique

Mots clés : Spectroscopie de rotation pure - molécules dérivées de PAHs - radicaux - milieu interstellaire

Résumé : Pour comprendre les phénomènes physique et chimique qui se produisent dans le milieu interstellaire (MIS), les astrophysiciens ont besoin de connaître sa composition chimique. Les observations enregistrées dans la gamme micro-onde (1-900 GHz) permettent de résoudre la structure rotationnelle des espèces moléculaires et de réaliser des détections quantitatives et non ambiguës de nouvelles espèces moléculaires dans le MIS.

L'objectif de cette thèse est donc de réaliser des mesures en laboratoire de spectres de rotation pure d'espèces d'intérêt dans des gammes spectrales similaires à celles couvertes par les radiotélescopes afin de permettre leur détection. Dans ce manuscrit, les dispositifs expérimentaux présentés sont composés de deux spectromètres : un spectromètre d'absorption exploitant une chaîne de multiplication de fréquence et un spectromètre à dérive de fréquence, qui permettent de couvrir les gammes spectrales millimétrique et submillimétrique comprises entre 75 et 900 GHz. Ces deux spectromètres peuvent être couplés à différents environnements échantillons qui permettent d'étudier à la fois des molécules stables et de produire des molécules réactives comme les radicaux. Les performances des deux spectromètres ont été comparées ainsi que les capacités de production de radicaux de deux méthodes de synthèse fonctionnant à température ambiante. De plus, les premiers résultats obtenus avec un dispositif exploitant un jet

supersonique sont également présentés.

Depuis la détection récente du benzonitrile dans le MIS, un effort important se porte sur les molécules carbonées de grande taille fonctionnalisées par un groupement polaire. Dans ce travail, un intérêt s'est porté sur la spectroscopie de molécules stables dérivées de l'adamantane et du benzène fonctionnalisées par un (ou plusieurs) groupement(s) nitrile(s). Ainsi, cinq molécules ont été étudiées et quatre d'entre elle sont présentées en détail dans ce manuscrit.

La spectroscopie d'espèces radicalaires constitue une part importante de ce travail de thèse. Dans le MIS, ces espèces transitoires sont supposées être des précurseurs de molécules organiques complexes (MOCs) et leur détection est primordiale. Trois radicaux formés à partir de l'acétonitrile et du méthanol ont donc été étudiés. En particulier, nous avons poursuivi les mesures de transitions de rotation pure du radical CH_2CN dans la gamme submillimétrique. Une seconde étude a été réalisée sur le radical CH_2OH , non détecté dans le MIS à ce jour. Des transitions dans les domaines spectraux millimétrique et submillimétrique ont été enregistrées et un effort particulier a été fait sur la mesure des transitions de rotation pure prédites intenses à basse température. Ces nouvelles données vont permettre de rechercher le radical CH_2OH dans les différents milieux du MIS.

Title : Pure rotational spectroscopy of astrophysically relevant stable and reactive species

Keywords : Pure rotational spectroscopy - PAHs derivatives - radicals - interstellar medium

Abstract : To understand the physical and chemical phenomena occurring in the interstellar medium (ISM), astrophysicists need to know its chemical composition. Most observations, performed in the microwave domain (1–900 GHz), give access to the rotational structure of molecules and allows to detect unambiguously new species in the ISM.

The aim of this work is to perform pure rotational spectroscopy on species of interest in the laboratory in the same spectral range as the one covered by radiotelescopes. In this manuscript, experimental set-ups are presented. Two spectrometers are used : the first one is an absorption spectrometer based on a frequency multiplication chain and the second one is a chirped-pulse spectrometer. Those two spectrometers cover the millimeter and submillimeter spectral range from 75 to 900 GHz. They can be both associated with different gas cells that allow us to study stable molecules and produce reactive species like radicals. The specifications of both spectrometers are compared along with the capacity of two methods of radicals synthesis. Finally, the preliminary results obtained on a pulse jet discharge experiment are presented.

Since the recent detection of the benzonitrile in the ISM, large carbonaceous molecules functionalized by polar groups are of major interest. In this work, spectroscopy of adamantane and benzene derivatives (functionalized by a nitrile group) was investigated. Among the five species studied, four are presented in detail in this work.

An important part of this thesis concerns the spectroscopic study of radicals. As transient species, radicals are suspected to be involved in gas phase reactions occurring in the ISM to form complex organic molecules (COMs) and their detection gives important insights about the chemistry happening in the ISM. Three radicals, formed from acetonitrile and methanol, have been studied. In particular, we led a new investigation on the pure rotational spectrum of the CH_2CN radical up to the THz spectral region. A second study focused on the spectroscopy of the CH_2OH radical, not detected in the ISM to date. Pure rotational transitions have been measured in the millimeter and submillimeter spectral regions. Especially, we focused on the experimental measurement of astrophysically relevant transitions, i.e., transitions expected to be intense at low temperature. This work enables a confident search of the CH_2OH radical in the ISM.