



UNIVERSITE SORBONNE PARIS CITE
UNIVERSITE PARIS DIDEROT



ÉCOLE DOCTORALE : Sciences de l'Environnement d'Île de France, ED129

Laboratoire ou unité de recherche : Laboratoire Interuniversitaire des
Systèmes Atmosphériques, LISA

Titre de la thèse : Spectroscopie à haute résolution de molécules
organiques d'intérêt astrophysique et atmosphérique contenant un ou deux
rotateurs internes

Présenté par : **Atef JABRI**

Thèse de doctorat en chimie de la pollution atmosphérique et physique de
l'environnement

Dirigée par : **Isabelle KLEINER**

Présentée et soutenue publiquement au LISA le 28 novembre 2016

Président du jury	M.	COLL PATRICE
Rapporteur	M.	ASSELIN PIERRE
Rapporteur	M.	HOCHLAF MAJDI
Examineur	M.	CUISSET ARNAUD
Examineur	M.	MARGULÈS LAURENT
Examineur	M.	PIRALI OLIVIER
Membre invité	M.	STAHL WOLFGANG
Directrice de thèse	M ^{me}	KLEINER ISABELLE

***Spectroscopie à haute résolution de molécules organiques d'intérêt
astrophysique et atmosphérique contenant un ou deux rotateurs internes***

Résumé : Durant ma thèse, j'ai étudié cinq molécules d'intérêt astrophysique et atmosphérique en utilisant la spectroscopie à haute résolution dans les régions spectrales microonde, millimétrique et infrarouge lointain. Il s'agit du thioformate de méthyle $\text{CH}_3\text{SCH}(\text{O})$, de sulfure de diméthyle $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, de méthacroléine $\text{CH}_3\text{C}(\text{CHO})\text{CH}_2$, d'acétate de vinyle $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCHCH}_2$ et d'acétate de butadiényle $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH})_3\text{CH}_2$. Tous les spectres de ces molécules étudiées possèdent comme point en commun un mouvement de grande amplitude de rotation interne de un ou deux groupes méthyles CH_3 qui aboutit à un dédoublement des raies. Ainsi, une modélisation spectrale spécifique pour chaque molécule est nécessaire afin de reproduire leurs spectres à la précision expérimentale et déterminer un ensemble de paramètres spectroscopiques à très haute précision.

Les molécules de thioformate de méthyle et de sulfure de diméthyle sont potentiellement détectables dans le milieu interstellaire (MIS) étant donné qu'elles sont les analogues soufrés du formiate de méthyle $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{O})$ et du diméthyle éther $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, deux molécules relativement abondantes dans le MIS. Nous avons effectué pour la première fois une étude spectroscopique complète au laboratoire pour ces molécules, étude qui est indispensable pour fournir aux astrophysiciens des listes de fréquences et d'intensités de raies qui leur permettront dans le futur de détecter ces espèces et d'exploiter les spectres observés dans le MIS avec les radiotélescopes au sol et/ou embarqués.

La méthacroléine est l'un des composés de l'oxydation des isoprènes émis dans la troposphère et elle joue un rôle important dans la chimie de l'atmosphère terrestre. Notre travail dans le domaine microonde a permis de mieux comprendre sa structure moléculaire et sa stabilité.

Enfin, deux molécules d'esters carboxyliques ont été étudiées pendant ma thèse dans les

régions spectrales des microondes comprises entre 2 et 40 GHz. J'ai complété l'étude du spectre microonde de l'acétate de vinyle $\text{CH}_3\text{COOCHCH}_2$ et j'ai étudié pour la première fois le spectre de deux isomères d'acétate de butadiényle $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH})_3\text{CH}_2$. Outre que la validation des calculs de chimie quantiques effectués, cette étude a permis une meilleure compréhension de l'évolution des valeurs de barrières de potentielles entravant la rotation interne en fonction de la structure chimique.

Mot clefs : Intérêt astrophysique, Intérêt atmosphérique, rotation pure, rotation interne, Hamiltonien, Analyse spectrale, ajustement automatique des paramètres, calcul *ab initio*

High resolution spectroscopy of organic molecules of astrophysical and atmospheric interest containing one or two internal rotors

Abstract : During my thesis, I studied five molecules of astrophysical and atmospheric interest using high-resolution spectroscopy in the spectral regions of microwave, millimeter wave and far infrared. These molecules are methyl thioformate $\text{CH}_3\text{SCH}(\text{O})$, dimethyl sulfide $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, methacrolein $\text{CH}_3\text{C}(\text{CHO})\text{CH}_2$, vinyl acetate $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCHCH}_2$ and butadienyl acetate $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH})_3\text{CH}_2$. All of their spectra have in common a large amplitude motion, the internal rotation of the methyl group(s) CH_3 leading to a splitting of the lines. Then, I used a specific theoretical modeling for each molecule in order to reproduce their spectra at experimental accuracy and to determine a set of spectroscopic parameters with very high precision.

Methyl thioformate and dimethyl sulfide are potentially detectable in the interstellar medium (MIS) as they represent the sulfur analogues of methyl formate $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{O})$ and dimethyl ether $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, two molecules relatively abundant in the MIS. I performed a complete spectroscopic study in laboratory in order to provide astrophysicists with lists of frequencies and intensities of lines, which enable them to exploit the observed spectra in the MIS.

Methacrolein is one of the compounds of the oxidation of isoprene emitted in the troposphere and plays an important role in the chemistry of the earth's atmosphere. Our studies in the microwave range enables us to better determine its molecular structure which is useful in order to better understand its stability.

Finally, two ester molecules have been studied in the microwave spectral regions between 2 and 40 GHz. The study of the microwave spectrum of vinyl acetate $\text{CH}_3\text{COOCHCH}_2$ is completed and the spectrum of two isomers of butadienyl acetate $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH})_3\text{CH}_2$ is studied for the first time.

In addition to the validation of quantum chemistry calculations, this study allowed a better understanding of the evolution of potential barrier values due to internal rotation as a function of chemical structure.

Keywords : Astrophysical interest, atmospheric interest, Overall rotation, internal rotation, Hamiltonian, spectral analysis, fit of parameters, *ab initio* calculation

Remerciements

Au terme de ce travail de thèse, j'exprime ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements à toute personne qui, de près ou de loin, a contribué à son aboutissement.

D'abord, je tiens à remercier l'Ecole Doctorale des sciences de l'environnement d'île de France (ED129) ainsi que l'Université de Paris Diderot-Paris 7 et particulièrement l'Institut des Etudes Doctorales (IED) qui m'ont soutenus financièrement pour accomplir mes travaux de recherche, réaliser des missions de recherche à l'étranger et assister à différentes conférences enrichissantes. Je n'oublie pas l'UFR de chimie qui m'a donnée l'opportunité d'effectuer des enseignements durant mes trois années de thèse. Dans ce cadre, un grand merci pour toute l'équipe pédagogique avec qui j'ai enseigné pour leur gentillesse et leur aide.

Par ailleurs j'ai effectué mes travaux de recherche au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) au site de Créteil. J'exprime à l'occasion ma gratitude à *Mr. Bergametti Gilles*, l'ancien directeur du laboratoire ainsi que son successeur *Mr. Coll Patrice* de m'avoir accueilli depuis mon stage de Master 2 de recherche jusqu'à la fin de ma thèse. Je remercie également toutes les personnes rencontrées au LISA qui m'ont beaucoup aidé pour mon intégration professionnelle. Je tiens à remercier *Mr. Martin Schwell* et toute l'équipe de Spectroscopie Atmosphérique (SpecAt) de m'avoir accueilli et soutenu durant mon stage de master 2 et ma thèse.

Je tiens à remercier sincèrement *M^{me} Isabelle Kleiner*, qui en tant que directrice de thèse, s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sans qui ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour, et la grande patience dont elle a su faire preuve malgré ses charges professionnelles.

Je suis aussi très reconnaissant à toutes personnes avec qui j'ai collaboré. Je remercie *Mr.*

Jon T. Hougen de l'institut NIST (*National Institute of Standards and Technology*) de ses conseils et de discussions scientifiques très enrichissantes. Je remercie très chaleureusement *Mr. Jean-Claude Guillemin* de m'avoir permis de participer à la synthèse chimique de la molécule de thioformate de méthyle. Je n'oublie pas l'équipe du laboratoire PhLAM à Lille, notamment *Mr. Laurent Margulès* et *Mr. Romain Motiyenko* qui m'ont permis de participer à l'enregistrement du spectre millimétrique de thioformate de méthyle.

Je remercie également toute l'équipe de la ligne AILES à synchrotron SOLEIL et particulièrement *Mr. Laurent Manceron* avec qui j'ai enregistré le spectre infrarouge lointain du sulfure de diméthyle pour la première fois. Je suis aussi très reconnaissant aux *Mrs. Oliver Pirali* et *Sebastien Gruet*, grâce à leur aide j'ai pu analyser ce spectre infrarouge lointain.

J'adresse mes plus sincères remerciements à l'équipe de spectroscopie microonde à l'université de Aix-la-Chapelle (RWTH-Aachen, Allemagne), notamment *Mr. Wolfgang Stahl* et *M^{me} Ha Vinh Lam Nguyen* qui m'ont agréablement accueilli pendant plusieurs compagnes de mesures et qui m'ont permis aussi de découvrir le logiciel de calcul de chimie quantique GAUSSIAN 09.

Je tiens particulièrement à remercier *Mr. Asselin Pierre* et *Mr. Hochlaf Majdi* d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse ainsi que tous les membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce travail.

Je tiens également à remercier les groupes de recherche GDRE HighResMIR et GdR SPECMO qui m'ont permis d'effectuer différents séjours à l'Université de Aachen et au laboratoire PhLAM en France.

Je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenus et encouragés au cours de la réalisation de cette thèse de doctorat.

Table des matières

Introduction générale	23
I Approche théorique	29
1 Rotateur rigide	30
1.1 Niveaux d'énergie	30
1.2 Règles de sélection	35
2 Distorsion centrifuge	36
2.1 Réduction A	37
2.2 Réduction S	38
3 Rotateur interne	39
3.1 Cas d'un rotateur interne CH ₃ dans une molécule toupie asymétrique	40
3.2 Cas des molécules contenant deux rotateurs internes	50
4 Logiciels utilisés	52
4.1 Logiciel traitant la rotation pure : Loomis Wood Windows	52
4.2 Logiciels traitant la rotation interne	53
5 Calcul <i>ab initio</i>	59
5.1 Analyse conformationnelle	59
5.2 Calcul <i>ab initio</i> des paramètres de rotation	60
5.3 Calcul de la barrière de rotation interne	60
II Partie expérimentale	61
1 Enregistrement des spectres microondes	62
2 Enregistrement des spectres millimétriques	64
2.1 Spectromètre à haute résolution de Lille	64
2.2 Spectromètre millimétrique d'Aix-la-Chapelle	65
3 Spectre infrarouge lointain	65

III Spectroscopie de molécules d'intérêt astrophysique et/ou atmosphérique	67
1 Molécule de thioformate de méthyle	68
1.1 Travaux de spectroscopie antérieurs sur la molécule de S-thioformate de méthyle MSCHO	69
1.2 Synthèse chimique	70
1.3 Mesures millimétriques	71
1.4 Analyse spectrale	72
1.5 Discussion	75
2 Molécule de méthacroléine	83
2.1 Mesures microondes	83
2.2 Analyse des données microondes	83
3 Molécule de sulfure de diméthyle (DMS)	85
3.1 Travaux antérieurs	85
3.2 Spectre de l'état de torsion fondamental : Spectre microonde et millimétrique	88
3.3 Analyse de la bande de torsion ν_{15} : Spectre infrarouge lointain	91
3.4 Discussion	96
IV Spectroscopie de molécules organiques de type CH_3COOR	101
1 Acétate de vinyle	105
1.1 Calculs de chimie quantique	105
1.2 Etude expérimentale : Enregistrement et analyse du spectre de rotation	108
2 Acétate de butadiényle	117
2.1 Calculs de chimie quantique	118
2.2 Etude expérimentale : enregistrement et analyse du spectre de rotation	123
3 Conclusion	134
V Conclusion	137
Appendices	145
Annexe A : Liste des raies de type A et type E dans l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0 \leftarrow 0$ de la molécule de <i>cis</i>- S-thioformate de méthyle, incluses dans la procédure de moindres carrés [85]	145
Annexe B : Molécule de méthacroléine	182

Annexe C : Molécule de sulfure de diméthyle	193
Annexe D : Molécule d'acétate de vinyle	207
Annexe E : Molécule d'acétate de butadiènyle	215

Table des figures

1	Molécules étudiées dans ma thèse. Notons qu'il existe deux structures possibles pour la molécule de thioformate de méthyle mais seule la structure S-thioformate de méthyle a fait l'objet de cette thèse. L'acétate de butadiényle existe sous la forme de mélange d'isomères <i>E</i> - et <i>Z</i> -	26
I.1	Diagramme des niveaux des énergies pour une toupie symétrique prolata (à gauche) et une toupie symétrique oblate (à droite), d'après la référence [45] .	33
I.2	Schéma énergétique expliquant l'origine des nombres quantiques pour une toupie asymétrique pour la valeur du nombre quantique de rotation $J = 6$. Suivant la valeur du paramètre de Ray, on passe du cas de la toupie prolata ($k = -1$) au cas de la toupie oblate ($k = 1$). Le cas de la toupie asymétrique correspond à la situation où le paramètre de Ray $k = 0$ [45]	34
I.3	Définition de l'angle de torsion α	40
I.4	Variation de l'énergie potentielle de la rotation interne en fonction de l'angle de torsion α	42
I.5	Représentation de l'énergie potentielle de rotation interne dans le cas d'une barrière de potentiel infinie (en rouge) et une barrière de potentiel très basse (en bleu)	43
I.6	A gauche : Schéma du dédoublement d'un niveau d'énergie $J_{K_a K_c}$ d'une toupie asymétrique dû à la rotation interne en présence d'une barrière de potentiel, les deux niveaux sont notés A et E. A droite : dédoublement des raies sur le spectre, avec les règles de sélection $A \leftrightarrow A$ et $E \leftrightarrow E$. Notons que les dédoublements des niveaux dépendent des valeurs de J , K_a et K_c	44

I.7	(a) dédoublement d'un niveau d'énergie d'une toupie symétrique dû à la rotation interne en présence d'une barrière de potentiel finie, les deux niveaux sont notés A et E. (b) Dédoublements des niveaux des énergies dans le cas d'une molécule contenant deux rotateurs non équivalents. (c) Dédoublements des niveaux des énergies dans le cas d'une molécule contenant deux rotateurs internes équivalents	51
II.1	(a) Spectromètre à transformée de Fourier couplé au jet moléculaire qui couvre la région spectrale entre 2–26.5 GHz. (b) Spectromètre à transformée de Fourier couplé au jet moléculaire qui couvre la région spectrale entre 26.5–40 GHz	62
II.2	Schéma du spectromètre millimétrique et submillimétrique à base de multiplificateurs de fréquence (PhLAM, Lille)	65
III.1	(D'après Senent et al. [47]) Énergies relatives des conformères <i>cis</i> et <i>trans</i> des molécules S-thioformate de méthyle ($\text{CH}_3\text{S-CHO}$ ou MSCHO) et de O-thioformate de méthyle ($\text{CH}_3\text{O-CHS}$ ou MOCHS). Les valeurs des énergies relatives de ces conformères en cm^{-1} ont été déterminées lors des travaux de Senent et al.	69
III.2	Synthèse de la molécule de MSCHO à partir de la molécule de méthaneethiol et l'anhydride formique-acétique	71
III.3	Spectre millimétrique de la molécule de S-thioformate de méthyle enregistré au laboratoire PhLAM de Lille à 300 K entre 150–220 GHz et 225–330 GHz	72
III.4	Section du spectre millimétrique du S-thioformate de méthyle mesuré au laboratoire PhLAM de Lille entre 152 et 154.5 GHz. On remarque la présence d'une raie très intense située un peu avant 153 GHz (voir figure III.5)	73
III.5	Partie supérieure : Spectre millimétrique de la molécule de S-thioformate de méthyle observé au laboratoire PhLAM de Lille entre 152 et 154.5 GHz. Partie inférieure : spectre calculé avec le code <i>BELGI-C_s</i> à partir d'un ajustement des données microondes de Caminati et al. [83]	74
III.6	Comparaison entre les positions de raies observées sur le spectre enregistré au laboratoire PhLAM (Lille) et celles obtenues par le code <i>BELGI-C_s</i> en utilisant les constantes de rotation optimales indiquées dans la table III.1. Quatre transitions rotationnelles sont montrées pour des valeurs de J comprises entre 20 et 23	77

III.7	Partie supérieure : Spectre millimétrique de la molécule de S-thioformate de méthyle observé au laboratoire PhLAM de Lille entre 150 et 220 GHz. Partie inférieure : spectre calculé avec le code <i>BELGI-C_s</i> à partir des constantes spectroscopiques optimales obtenues de la table III.1	78
III.8	Variation des dédoublements des raies de rotation pure dans l'état $\nu_t = 0 \leftarrow 0$ de la molécule de thioformate de méthyle en fonction de J pour différentes valeurs de K_a . La ligne verticale en pointillée indique les valeurs de J maximales analysées par Caminati et al. Les données microondes et millimétriques ont été analysées par le code <i>BELGI-C_s</i> pour des valeurs des nombres quantiques J et K_a allant jusqu'à 70 et 15 respectivement mais seulement une partie de ces données est montrée dans la figure	80
III.9	Exemple d'un couple de raies microondes mesurées à haute résolution à l'aide du spectromètre MB-FTMW de l'Université de Aachen. Pour chaque symétrie, le dédoublement observé est dû à l'effet Doppler (indiqué par un fin trait). Pour la raie A, les petits dédoublements de chaque pic correspondent à une structure typique d'interaction spin-spin non étudiée ici	84
III.10	Spectre de la transition rotationnelle $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ qui montre toutes les symétries de la rotation interne (AA, EE, AE et EA). Pour chaque symétrie, le dédoublement de raie observé est dû à l'effet Doppler. La résolution expérimentale est estimée à 2 kHz	89
III.11	Section du spectre infrarouge lointain du DMS qui montre la région du centre de la bande de torsion fondamentale ν_{15} du groupe méthyle	92
III.12	Les deux fenêtres du logiciel Loomis-Wood qui montrent les branches pP et rR du spectre infrarouge lointain du DMS	93
III.13	(a) Section du spectre infrarouge lointain mesuré à SOLEIL. La bande de torsion fondamentale du groupe méthyle ν_{15} ainsi que la bande chaude $\nu_t = 2 \leftarrow 1$ sont montrées. (b) La bande de torsion ν_{15} est montrée en agrandissement avec les raies rotationnelles identifiées	95
III.14	Section du spectre infrarouge lointain mesuré à SOLEIL (en bleu) comparé avec le spectre calculé par <i>BELGI-C_s-2Tops</i> pour la bande de torsion fondamentale $\nu_t = \nu_{15} = 1 \leftarrow 0$ à partir des constantes spectroscopiques de la table III.6. Un agrandissement de cette bande de torsion fondamentale du groupe méthyle ν_{15} est également montré	98

IV.1 Classement des acétates selon leurs valeurs de barrière de potentiels. Classe I : les acétates d'alkyles α, β -saturés, Classe II : les acétates α, β -insaturés avec une double liaison (ou plus) C=C contenue dans le même plan que le groupement CH₃-COO , Classe III : les acétates CH ₃ insaturés où la double liaison n'est pas dans le même plan du groupement CH₃-COO (d'après Jabri et al. [115])	104
IV.2 D'après Nguyen, Jabri et al. [105], La structure la plus stable de la molécule de l'acétate de vinyle présentée dans le système d'axes principaux (a, b, c). La flèche rouge indique la direction du moment dipolaire électrique μ	106
IV.3 D'après Nguyen, Jabri et al. [105], Surfaces des énergies potentielles de l'acétate de vinyle obtenues suite à une rotation des angles dièdres ϕ_1 et ϕ_2 . Les calculs sont effectués avec les méthodes : (a) MP2/6-311++G(d,p) et (b) B3LYP/6-311++G(d,p). A droite l'échelle de couleur permet de donner les énergies des trois conformères notés I, II et III en kJ.mol ⁻¹ (voir texte) . . .	107
IV.4 Courbe de l'énergie potentielle du conformère I de l'acétate de vinyle en fonction de l'angle $\phi_3 = \langle(O_6, C_5, C_1, H_4)\rangle$ en utilisant les méthodes MP2/cc-PVTZ, B3LYP/cc-PVQZ et CCSD/cc-PVDZ [105]	109
IV.5 (D'après Nguyen, Jabri et al. [105])(a) Section de spectre à basse résolution (mode scan) de la molécule d'acétate de vinyle. Le dédoublement A-E de la transition $6_{24} \leftarrow 6_{15}$ est d'environ 635 MHz. Toutes les raies sont d'intenses raies de type b . Le petit dédoublement au sommet de chaque raie est dû à la sur-polarisation. (b) La raie A de la transition rotationnelle $6_{24} \leftarrow 6_{15}$ est mesurée en mode « haute résolution » du spectromètre afin de déterminer sa position à la précision expérimentale. Le dédoublement observé sur le spectre est dû à l'effet Doppler et la résolution expérimentale est estimée à 2 kHz . .	110
IV.6 Les structures géométriques des deux conformères les plus stables pour les isomères E (a) et Z (b) de l'acétate de butadiènyle selon les calculs de chimie quantique avec la méthode MP2/6-311++G(d,p)	119
IV.7 Schéma donnant les énergies relatives des différentes structures géométriques possibles pour l'isomère E de l'acétate de butadiènyle avec la méthode MP2/6-311++G(d,p)	120
IV.8 Schéma donnant les énergies relatives des différentes structures géométriques possibles pour l'isomère Z de l'acétate de butadiènyle dans la méthode MP2/6-311++G(d,p)	121

IV.9	Section du spectre de l'acétate de butadiényle enregistré en mode scan à basse résolution entre 9.5 GHz et 11 GHz	124
IV.10	Spectre de rotation de l'acétate de butadiényle enregistré entre 9.5 GHz et 11 GHz. Les signatures spectrales observées dans la figure du haut sont un mélange des deux isomères <i>E</i> et <i>Z</i> , tandis que la figure du bas est un spectre calculé par le code <i>XIAM</i> à l'aide des constantes de rotation <i>A</i> , <i>B</i> et <i>C</i> provenant d'un calcul <i>ab initio</i> avec la méthode MP2/6-311++ G(d,p) pour l'isomère <i>Z</i>	125
IV.11	Un spectre typique des raies A et E mesuré en mode haute résolution du spectromètre à transformée de Fourier couplé au jet moléculaire installé à Aachen. Il s'agit de la transition $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ de l'isomère <i>Z</i> de l'acétate de butadiényle. Les dédoublements observés pour chaque raies sont dus à l'effet doppler et la précision expérimentale est estimée à 2 kHz	126
IV.12	Comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé avec <i>XIAM</i> en utilisant les constantes de rotations optimales obtenues suite à l'analyse de l'isomère <i>Z</i> . Les raies non encore identifiées sont marquées sur le spectre . . .	127
IV.13	Une section du spectre de rotation attribué à l'isomère <i>Z</i> et à l'isomère <i>E</i> de l'acétate de butadiényle	128
IV.14	Mésomérie de l'anion acétate (a), acétate d'éthyle (b), acétate de vinyle (c) et acétate de butadiényle (d)	134

Liste des tableaux

I.1	Règles de sélection en fonction des valeurs de ΔK_a et ΔK_c	36
I.2	Liste non exhaustive des termes permis par symétrie pour une molécule asymétrique C_s possédant un rotateur interne C_{3v} dans le système d'axes RAM	48
III.1	Constantes spectroscopiques de la molécule de <i>cis</i> - S-thioformate de méthyle (MSCHO) dans le système d'axes Rho obtenues avec le code <i>BELGI-C_s</i> . . .	76
III.2	Paramètres moléculaires de la molécule de <i>cis</i> - S-thioformate de méthyle exprimés dans le système d'axes principaux PAM	79
III.3	Portion de la liste de raies de rotation pure dans l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0 \leftarrow 0$ de la molécule de <i>cis</i> - S-thioformate de méthyle	82
III.4	Comparaison des paramètres spectroscopiques de la molécule de DMS obtenus lors de ces travaux suite à des ajustements automatiques de données avec <i>XIAM</i> . Notons qu'il existe 3 catégories de raies rotationnelles : des raies mesurées dans la région des microondes entre 2–40 GHz (Fit I, MW), des raies de la région millimétrique entre 50–110 GHz (Fit II, Mm) et des raies mesurées par Vacherand et al. [68]. Ces raies possèdent des incertitudes expérimentales différentes et ne peuvent pas être traitées simultanément par le code <i>XIAM</i> .	90
III.5	Résumé des données expérimentales utilisées lors du fit global effectué avec le code <i>BELGI-C_s-2Tops</i>	94
III.6	Constantes spectroscopiques du DMS obtenue avec le code <i>BELGI-C_s-2Tops</i> . Elles sont exprimées dans le système d'axes quasi principaux	99
III.7	Comparaison des paramètres moléculaires de la molécule de sulfure de diméthyle DMS exprimés dans le système d'axe principaux obtenus avec le Fit <i>BELGI-C_s-2Tops</i> , le Fit <i>XIAM</i> (présent travail), et obtenus dans les travaux antérieurs (Fit (00), Fit (10) et Fit (01) [69] ainsi qu'avec le calcul <i>ab initio</i> de Senent et al. (Table 2 de la référence [67])	100

IV.1	Constantes spectroscopiques de l'acétate de vinyle dans le système d'axes Rho obtenues avec le code <i>BELGI-C_s</i>	113
IV.2	Comparaison entre les paramètres de l'acétate de vinyle dans le système d'axes principaux (PAM) obtenus avec le code <i>XIAM</i> , le code <i>BELGI-C_s</i> et les calculs <i>ab initio</i>	115
IV.3	Constantes de rotation pure, barrière de potentiel et moments dipolaires électrique calculés avec quelques-unes des méthodes de chimie quantique utilisées lors de ces travaux. Les constantes de rotation sont exprimées en GHz, le potentiel V_3 en cm^{-1} et les composantes du moment dipolaire électrique suivant les axes principaux d'inertie sont en Debye	122
IV.4	Constantes spectroscopiques des deux isomères étudiés de l'acétate de butadiényle exprimés dans le système d'axes Rho (RAM) obtenues avec le code <i>BELGI-C_s</i>	130
IV.5	Paramètres moléculaires des isomères <i>E</i> et <i>Z</i> de l'acétate de butadiényle issus des fits <i>XIAM</i> et <i>BELGI-C_s</i> et exprimés dans le système d'axes principaux .	133
V.1	Molécules contenant un ou deux rotateur(s) interne(s) CH_3 étudiées pendant ma thèse	140

Introduction

La spectroscopie moléculaire exploite le fait que différents systèmes moléculaires possèdent des niveaux d'énergie discrets qui leur sont propres et que l'absorption ou l'émission du rayonnement électromagnétique ne peut se produire que pour des fréquences qui, elles aussi, leur sont propres. Ainsi, l'ensemble des transitions observées entre les niveaux des énergies forme un spectre qui représente une « empreinte digitale » unique pour un composé chimique donné.

La spectroscopie permet de déduire des informations cruciales quant à la structure et aux propriétés des composés. On distingue différentes régions spectrales dans lesquelles un spectre obtenu avec le rayonnement électromagnétique peut être enregistré. Selon la région que balaye le spectromètre, on peut identifier la nature des transitions observées (transitions électroniques, vibrationnelles, rotationnelles,...). Le choix de la région spectrale dépend de l'objectif des études et notamment de la nature des espèces étudiées.

Durant ma thèse, je me suis consacré à l'étude de différents spectres couvrant les domaines spectraux microonde, millimétrique et infrarouge lointain. Dans ce cas, les transitions observées dans le spectre sont des transitions qui décrivent les mouvements de basses énergies, le mouvement de rotation globale mais aussi les mouvements de grande amplitude comme la rotation interne ou torsion. La rotation interne d'un groupe d'atomes (le groupe méthyle CH_3 par exemple) par rapport au reste de la molécule est un phénomène de non-rigidité moléculaire difficile à modéliser en spectroscopie. L'effet tunnel résultant d'une barrière de potentiel finie aboutit à des dédoublements des niveaux d'énergie et des raies, ce qui complique les spectres. Les mouvements de torsion dits de « grande amplitude » sont entravés par une barrière de potentiel et ne peuvent être traités par les modèles théoriques « traditionnels » applicables aux mouvements de faible amplitude autour de la position d'équilibre des noyaux. L'étude de ce type de molécules nécessite donc l'utilisation de modèles théoriques et de programmes informatiques appropriés [1, 2, 3].

Outre leur intérêt pour la physique fondamentale, les molécules qui possèdent un ou plusieurs groupes de rotation interne CH_3 jouent très souvent *un rôle important pour des applications très diverses*, en **astrophysique et en physico-chimie de l’atmosphère** pour déterminer les conditions existantes dans le milieu interstellaire (ou atmosphérique), ou en chimie structurale pour déterminer **la structure moléculaire**. Durant ma thèse j’ai étudié la spectroscopie de molécules contenant un ou deux rotateur(s) interne(s) avec ces deux types d’applications.

Pour l’étude du milieu interstellaire, il s’agit de travaux effectués en collaboration entre astronomes et spectroscopistes. Des instruments (au sol ou embarqués) fournissent des spectres dans divers domaines spectraux qui contiennent les signatures des espèces moléculaires présentes. Ces recherches sont de grande actualité en raison des performances considérables des moyens d’observation actuels. Dans le domaine astrophysique, les observations actuelles et futures des radiotélescopes de l’Institut de **RA**dio-astronomie **M**illimétrique (**IRAM**, Grenade (Espagne), 67–282 GHz), **HERSCHEL** (Observatoire spatial lancé en 2009 et actif jusqu’en 2013 mais dont les spectres continuent d’être analysés, 480–1250 GHz et 1410–1910 GHz), **ALMA** (**A**tacama **L**arge **M**illimeter **A**rray, 2011, 84–720 GHz) et **SOFIA** (**S**tratospheric **O**bservatory **F**or **I**nfrared **A**stronomy, 2012), par exemple, fournissent des données avec des résolutions spatiales et spectrales (de l’ordre du MHz) inégalées. Le radiotélescope **NOEMA** (**N**orthern **E**xtended **M**illimeter **A**rray) dans les hautes Alpes en France sera prochainement le plus puissant des radiotélescopes millimétriques dans l’hémisphère nord. L’exploitation des spectres ainsi obtenus est donc un challenge pour les spectroscopistes. Pour les molécules gazeuses, il faut donc être capable d’en prédire les spectres, ce qui nécessite de connaître leurs caractéristiques spectroscopiques, à savoir les positions et intensités des transitions. Pour cela il s’agit d’abord 1) d’enregistrer au laboratoire des spectres d’espèces pures, 2) de les analyser avec des outils théoriques adéquats et finalement 3) de générer des prédictions fiables pour les positions et intensités des raies de ces molécules.

Des molécules contenant un groupe méthyle CH_3 (comme le méthanol CH_3OH [4, 5], le méthyle mercaptan CH_3SH [6, 7], le formiate de méthyle $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{H}$ [8, 9], l’acétaldéhyde CH_3CHO [10, 11], l’acide acétique CH_3COOH [12, 13, 14] et l’acétamide CH_3CONH_2 , [15]) ont été déjà détectées dans le milieu interstellaire. Les molécules contenant deux rotateurs internes sont moins nombreuses, leur spectroscopie étant moins bien connue. On peut citer les molécules d’acétone CH_3COCH_3 [16], de diméthyléther CH_3OCH_3 (DME)

[17], et récemment l'acétate de méthyle $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ [18] qui ont été détectées également. Ces molécules possédant des dizaines de milliers de raies dans le domaine spectral des radiotélescopes mentionnés ci-dessus, elles sont donc tout particulièrement visées.

Les niveaux de torsion étant séparés de typiquement 100 à 200 cm^{-1} , ils sont d'excellents outils pour la détermination de la température régnant dans les nuages interstellaires spécialement denses et chauds où la formation des étoiles est bien avancée [19, 20, 21]. Ces nuages interstellaires sont le siège d'une chimie extrêmement active et complexe et jusqu'à présent presque 200 molécules y ont été observées [22]. L'une des questions qui se posent concerne la manière dont certaines espèces moléculaires se forment. Certaines molécules contenant un rotateur interne ont été également détectées dans les disques protoplanétaires et les comètes et il est aussi intéressant pour les astronomes de comparer les observations effectuées dans les comètes, considérées comme les objets les plus anciens de notre système solaire avec celles effectuées dans les nuages interstellaires et les disques protoplanétaires afin d'élucider les processus responsables de la formation et de l'évolution de notre système solaire.

Dans l'équipe SpecAt du LISA où j'ai fait ma thèse, des travaux de spectroscopie sont réalisés pour constituer des listes de raies contenant les positions et intensités des raies de ce type de molécules et ce avec des précisions de l'ordre de quelques kHz à 50 kHz. A titre d'exemple, une équipe conjointe d'astronomes menée par J. Cernicharo et de spectroscopistes du LISA ont détecté pour la première fois la molécule d'acétate de méthyle $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ dans le nuage interstellaire Orion à l'aide du télescope de l'IRAM [18].

Dans le cadre de ma thèse, j'ai étudié deux molécules non encore détectées dans le milieu interstellaire contenant du soufre, les molécules de thioformate de méthyle CH_3SCHO et de sulfure de diméthyle CH_3SCH_3 (DMS) (figure 1). Ces deux espèces possèdent un et deux groupes méthyles, respectivement. Notre choix de molécules n'est pas fortuit car : (i) Ces deux molécules sont les analogues soufrés du formiate de méthyle HCOOCH_3 et de la molécule de diméthyle éther CH_3OCH_3 , toutes deux relativement abondantes dans le milieu interstellaire. Le rôle joué par la chimie du soufre dans l'évolution chimique de nombreuses sources astrophysiques mène en effet à penser que ces espèces pourraient être détectables. Les travaux de Cernicharo et al. [23] montrent aussi que la détection d'une espèce organique contenant un atome de soufre suit souvent celle de son analogue oxygéné. (ii) Les molécules contenant du soufre sont importantes pour comprendre l'évolution chimique des sources interstellaires chaudes, et peuvent être utilisées comme des horloges chimiques [24]. Cepen-

La chimie du soufre interstellaire reste encore indéterminée. Beaucoup moins de soufre est trouvé dans les régions denses du milieu interstellaire que dans les régions diffuses [25]. Il y a donc un mystère en ce qui concerne ce soufre manquant et quelles sont les molécules réservoirs. Environ 20 molécules contenant du soufre ont été détectées dans l'espace à ce jour. Notons que parmi ces molécules soufrées seule une d'entre elles (CH_3SH) montre des dédoublements dus à la rotation interne dans les spectres microondes [6]¹.

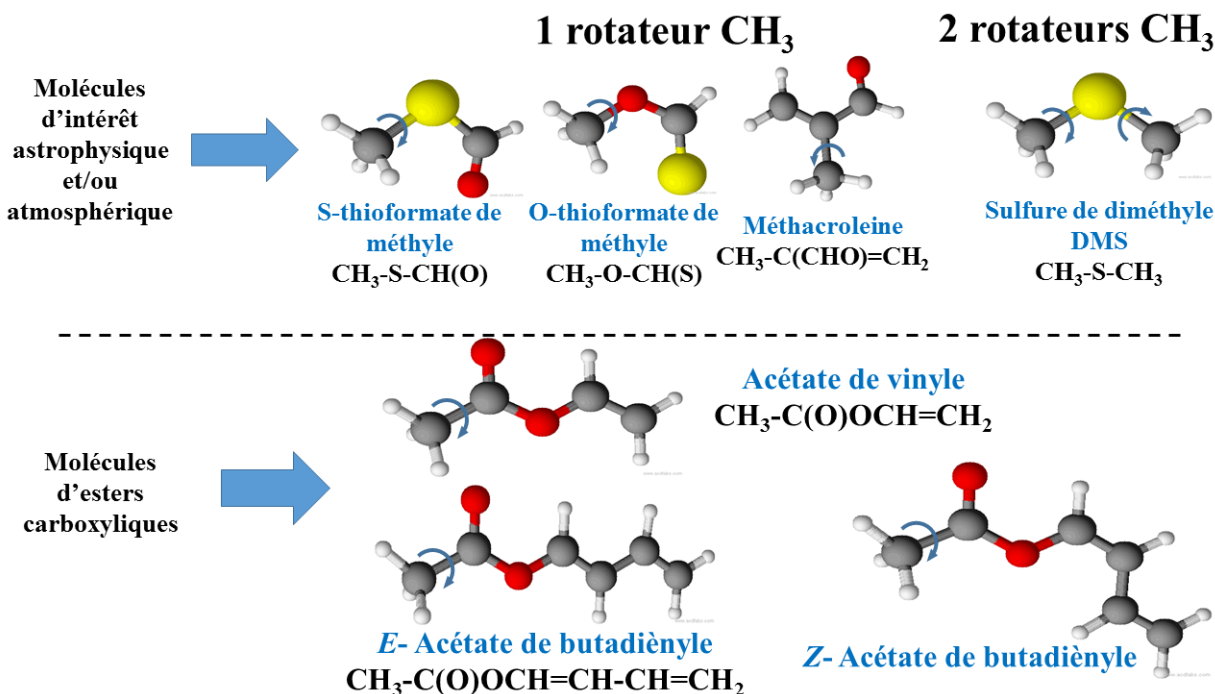


FIGURE 1 – Molécules étudiées dans ma thèse. Notons qu'il existe deux structures possibles pour la molécule de thioformate de méthyle mais seule la structure S-thioformate de méthyle a fait l'objet de cette thèse. L'acétate de butadiényle existe sous la forme de mélange d'isomères *E*- et *Z*-

Dans le cas des molécules de CH_3SCH_3 et de CH_3SCHO seuls des travaux de spectroscopie de laboratoire assez anciens existaient avant mon travail et de manière générale peu d'études ont concerné la spectroscopie des molécules soufrées contenant des rotateurs internes. Les spectres que j'ai enregistrés en laboratoire et analysés se situent dans le domaine microonde, millimétrique (et infrarouge lointain pour CH_3SCH_3), une large couverture spectrale étant nécessaire pour fournir une prédiction fiable.

1. Notons que la molécule d'éthyle mercaptan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ a été détectée dans le nuage Orion [26] mais son spectre ne présente pas d'effets dus à la rotation interne à cause de la valeur élevée de la barrière de torsion

Les molécules contenant un rotateur interne sont aussi présentes dans la troposphère, comme en témoigne la détection d'espèces comme le méthanol, l'acide acétique ou l'acétone dans des feux de biomasse, à l'aide du spectromètre infrarouge IASI (Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge), embarqué à bord du satellite MetOP-A [27]. Parmi les gaz biogéniques on trouve en grande partie les composés organiques volatils (COV). L'émission de gaz comme l'isoprène (C_5H_8) ou les terpènes ($(C_5H_8)_n$ ($n > 1$)) produits par les plantes et les arbres représente une source très importante de contaminants atmosphériques. Or l'isoprène est détruit par réaction avec des radicaux OH durant la journée et avec O_3 et NO_3 pendant la nuit. Pendant ma thèse j'ai également travaillé sur une molécule qui est l'un des produits d'oxydation de l'isoprène, la molécule de méthacroleïne ($H_2C=C(CHO)-CH_3$, figure 1). Ma contribution a été la mesure de raies situées dans le domaine microonde permettant ainsi de caractériser l'état fondamental de cette molécule, ce travail faisant partie d'une étude plus vaste réalisée au laboratoire PhLAM [28].

Par ailleurs, j'ai étudié une deuxième catégorie de molécules, cette fois pour leur intérêt structural. Il s'agit de *deux molécules de la famille des esters carboxyliques* (CH_3-COOR) : l'acétate de vinyle ($R : CH=CH_2$) et deux isomères de l'acétate de butadiényle ($R :-CH=CH-CH=CH_2$) (figure 1). La spectroscopie microonde à haute résolution combinée à un jet moléculaire (technique appelée « Molecular Beam-Fourier Transform Microwave » ou MB-FTMW) est une technique extrêmement efficace qui donne accès à la détermination précise de la structure des conformères les plus stables d'une molécule donnée. Dans le cas où la molécule n'a jamais été étudiée en spectroscopie, ou si elle possède différents conformères, on effectue au préalable des calculs de chimie quantique qui permettent de déterminer pour chaque conformère son énergie relative et sa structure, et de fournir des valeurs préliminaires pour les constantes de rotation A , B et C , les hauteurs des barrières entravant la(es) rotation(s) internes, etc... Ces paramètres fournis par les calculs *ab initio* (effectués à l'aide du logiciel *GAUSSIAN 09* [29]) permettent une analyse préliminaire du spectre mais ne peuvent reproduire les raies observées du spectre microonde à leur précision expérimentale (de l'ordre de quelques kHz pour la technique MB-FTMW). Il convient pour ce faire d'utiliser des modèles théoriques adéquats tenant compte des effets de la rotation globale de la molécule, de la rotation interne et de leur couplage. En retour la spectroscopie à haute résolution permet ainsi de valider les calculs *ab initio*. Ce type de modèles et codes informatiques a été développés dans le groupe SpecAt du LISA [3, 30] et ce sont les mêmes modèles et codes que ceux utilisés pour fournir les positions et intensités des raies des molécules astrophysiques.

Mon travail sur les molécules d'esters carboxyliques s'inscrit dans une série d'études de spectroscopie effectuées à haute résolution [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. L'objectif est d'utiliser le groupe CH_3 comme « détecteur » à distance de la structure moléculaire. Les dédoublements de rotation interne du groupe CH_3 sont en effet sensibles à la distribution symétrique ou asymétrique des charges électroniques dans son environnement proche. Il peut aussi être sensible à la taille du groupement [R](#).

Je présenterai d'abord dans mon rapport de thèse les aspects théoriques qui ont permis l'analyse des différents spectres de laboratoire et en particulier les aspects portant sur le mouvement de rotation interne étant donné que ce mouvement de grande amplitude ne peut pas être traité par les méthodes traditionnelles (Chapitre I). Je donnerai aussi quelques détails techniques sur les spectromètres fonctionnant dans les régions spectrales microondes, millimétriques et infrarouges lointain que j'ai utilisés lors de mes travaux (Chapitre II). Ensuite, je discuterai les résultats obtenus dans les chapitres III et IV pour les molécules d'intérêt astrophysique et atmosphérique et pour les esters carboxyliques, respectivement. Finalement le dernier chapitre présente les conclusions ainsi que les perspectives ouvertes par mes travaux.

Chapitre I

Approche théorique

Sommaire

1	Rotateur rigide	30
1.1	Niveaux d'énergie	30
1.2	Règles de sélection	35
2	Distorsion centrifuge	36
2.1	Réduction A	37
2.2	Réduction S	38
3	Rotateur interne	39
3.1	Cas d'un rotateur interne CH ₃ dans une molécule toupie asymétrique	40
3.2	Cas des molécules contenant deux rotateurs internes	50
4	Logiciels utilisés	52
4.1	Logiciel traitant la rotation pure : Loomis Wood Windows	52
4.2	Logiciels traitant la rotation interne	53
5	Calcul <i>ab initio</i>	59
5.1	Analyse conformationnelle	59
5.2	Calcul <i>ab initio</i> des paramètres de rotation	60
5.3	Calcul de la barrière de rotation interne	60

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, nous allons traiter uniquement les mouvements de rotation pure et de rotation-torsion des molécules organiques. En effet, nos analyses spectrales concernent des transitions provenant des états de torsion fondamentaux $\nu_t = 0$ ou excités $\nu_t = 1$ appartenant à l'état de vibration fondamental. Notons que les transitions de rotation pure provenant de l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0 \leftarrow 0$ ou excité $1 \leftarrow 1$ se produisent généralement dans le domaine spectral microonde, millimétrique et sub-millimétrique tandis que les transitions de rotation-torsion $\nu_t = 1 \leftarrow 0$ se produisent typiquement dans le domaine infrarouge lointain.

L'analyse des spectres de rotation pure ou de rotation-torsion nécessite l'utilisation d'une approche théorique précise et adéquate permettant de reproduire les niveaux des énergies des transitions. Pour ce faire, nous allons d'abord supposer que les molécules étudiées dans les chapitres suivants se présentent comme des rotateurs rigides. Ensuite, nous allons introduire progressivement des termes dans l'hamiltonien du système décrivant des phénomènes physiques présents dans les molécules que nous étudions, tels que la distorsion centrifuge ainsi que les mouvements de grande amplitude comme la rotation interne d'un ou deux groupe(s) méthyle(s).

1 Rotateur rigide

1.1 Niveaux d'énergie

L'opérateur moment angulaire $\mathbf{J}$ peut s'exprimer comme :

$$\mathbf{J} = I \mathbf{w} \tag{I.1}$$

Où I et $\mathbf{w}$ représentent le tenseur du moment d'inertie et le vecteur de vitesse angulaire, respectivement.

Ainsi, en utilisant le système d'axes principaux, les composantes du moment angulaire s'écrivent sous la forme :

$$\mathbf{J}_\alpha = I_\alpha \mathbf{w}_\alpha, \alpha = x, y, z \tag{I.2}$$

Nous pouvons donc écrire l'équation (I.1) comme :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_x \\ \mathbf{J}_y \\ \mathbf{J}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{w}_x \\ \mathbf{w}_y \\ \mathbf{w}_z \end{pmatrix} \quad (\text{I.3})$$

Par ailleurs, en mécanique classique l'énergie cinétique de rotation pure est définie comme étant [40] :

$$E_R = T = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{w}_x & \mathbf{w}_y & \mathbf{w}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{w}_x \\ \mathbf{w}_y \\ \mathbf{w}_z \end{pmatrix} \quad (\text{I.4})$$

$$E_R = \frac{1}{2} [I_x \mathbf{w}_x^2 + I_y \mathbf{w}_y^2 + I_z \mathbf{w}_z^2] \quad (\text{I.5})$$

En utilisant l'équation (1.3), on peut écrire l'énergie de la rotation pure comme :

$$E_R = \frac{1}{2} \left[\frac{\mathbf{J}_x^2}{I_x} + \frac{\mathbf{J}_y^2}{I_y} + \frac{\mathbf{J}_z^2}{I_z} \right] \quad (\text{I.6})$$

Traditionnellement la nomenclature (a, b, c) est donnée au système d'axe (x, y, z) de manière à satisfaire un ordre croissant des valeurs des moments d'inertie $I_a \leq I_b \leq I_c$.

En mécanique quantique, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour la rotation $H_R \psi_{rot} = E_{rot} \psi_{rot}$ où E_{rot} désigne l'énergie de rotation et ψ_{rot} désigne la fonction d'onde de rotation. L'expression du Hamiltonien qui correspond à un rotateur rigide est donné par [41] :

$$H_R = A \mathbf{J}_a^2 + B \mathbf{J}_b^2 + C \mathbf{J}_c^2 \quad (\text{I.7})$$

Où : $A = \frac{\hbar^2}{2I_a}$, $B = \frac{\hbar^2}{2I_b}$ et $C = \frac{\hbar^2}{2I_c}$ sont les constantes de rotation pure de la molécule et $\hbar$ est la constante de Planck réduite (appelée aussi constante de Dirac, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

En se basant sur les valeurs des moments d'inertie, nous distinguons trois classes de rotateurs :

(i) un rotateur (ou une toupie) sphérique avec $I_a = I_b = I_c$. Dans ce cas, les constantes rotationnelles sont égales ($A = B = C$) et l'énergie de la rotation pure s'écrit sous la forme $E_R^0 = BJ(J+1)$ où J est le nombre quantique de rotation. (ii) La deuxième classe est celle des toupies symétriques où deux moments d'inertie sont égaux $I_a = I_b$ ou bien $I_b = I_c$ et (iii) la troisième classe est celle des rotateurs asymétriques où les trois moments d'inertie sont différents. Nous rappelons brièvement ci-après la formulation de l'énergie pour les toupies

symétriques et asymétriques.

Toupies symétriques prolates / oblates :

On divise les toupies symétriques en deux catégories selon la valeur des moments d'inertie. Une toupie dite prolata ou allongée correspond à des valeurs identiques de I_b et I_c . Dans ce cas, les constantes de rotation pure B et C sont égales et nous pouvons écrire l'hamiltonien de l'équation (1.7) sous la forme :

$$H_R = \left(\frac{A+B}{2}\right)(\mathbf{J}_a^2 + \mathbf{J}_b^2) + C\mathbf{J}_c^2 + \left(\frac{A-B}{2}\right)(\mathbf{J}_a^2 - \mathbf{J}_b^2) \quad (\text{I.8})$$

Nous pouvons introduire désormais les opérateurs de montée-descente $\mathbf{J}^\pm$ définis comme :

$$\mathbf{J}^\pm = \mathbf{J}_a \pm i\mathbf{J}_b \quad (\text{I.9})$$

Ainsi, l'hamiltonien de l'équation (I.8) peut être écrit sous la forme [40] :

$$H_R = \left(\frac{A+B}{2}\right)\mathbf{J}^2 + \left(C - \frac{A+B}{2}\right)\mathbf{J}_c^2 + \left(\frac{A-B}{4}\right)([\mathbf{J}^+]^2 - [\mathbf{J}^-]^2) \quad (\text{I.10})$$

L'effet des opérateurs $\mathbf{J}^2$ et $\mathbf{J}_z$ sur les fonctions d'onde du rotateur symétrique $|JKM\rangle$ est :

$$\mathbf{J}^2|JKM\rangle = J(J+1)\hbar^2|JKM\rangle \quad (\text{I.11})$$

$$\mathbf{J}_z|JKM\rangle = K\hbar|JKM\rangle \quad (\text{I.12})$$

Avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et K le nombre quantique associé à la projection du moment angulaire de rotation $\mathbf{J}$ sur l'axe de symétrie de la molécule. M est le nombre quantique associé à la projection de $\mathbf{J}$ sur l'axe Z du laboratoire. Les opérateurs de montée $\mathbf{J}^+$ et de descente $\mathbf{J}^-$ transforment la fonction d'onde $\psi = |JKM\rangle$ selon :

$$\mathbf{J}^+|JKM\rangle = \hbar[J(J+1) - K(K-1)]^{\frac{1}{2}}|JK-1M\rangle \quad (\text{I.13})$$

$$\mathbf{J}^-|JKM\rangle = \hbar[J(J+1) - K(K+1)]^{\frac{1}{2}}|JK+1M\rangle \quad (\text{I.14})$$

En utilisant les équations (I.10-14), les valeurs propres associées à l'équation de Schrödinger pour une toupie symétrique peuvent être déterminées facilement car la matrice associée à l'hamiltonien de rotation est diagonale et les énergies de rotation pure sont donc les éléments diagonaux de cette matrice.

Pour une toupie symétrique prolata l'énergie de rotation est :

$$E_R^0 = BJ(J+1) + (A-B)K_a^2 \quad (\text{I.15})$$

De même, nous pouvons déduire l'énergie de rotation pure pour une toupie symétrique oblate ou aplatie dont le moment d'inertie I_a est égal à I_b ($A = B \geq C$) :

$$E_R^0 = BJ(J+1) + (C-B)K_c^2 \quad (\text{I.16})$$

Les nombres quantiques K_a et K_c pour les toupies de type prolata et oblate sont associés à la projection du moment angulaire sur les axes principaux a et c , respectivement.

La figure I.1 montre la structure des niveaux pour chacun de ces deux types de toupies symétriques. Cependant dans le cas des travaux effectués pendant ma thèse, les molécules étudiées appartiennent à la classe des toupies dites asymétriques, un cas intermédiaire entre la toupie symétrique prolata et celle oblate. Ainsi, nous combinons les pseudo nombres quantiques précédemment mentionnées ($J_{K_a K_c}$) afin de décrire correctement les niveaux des énergies de rotation d'une molécule toupie asymétrique. Le paramètre de Ray k [42] est un

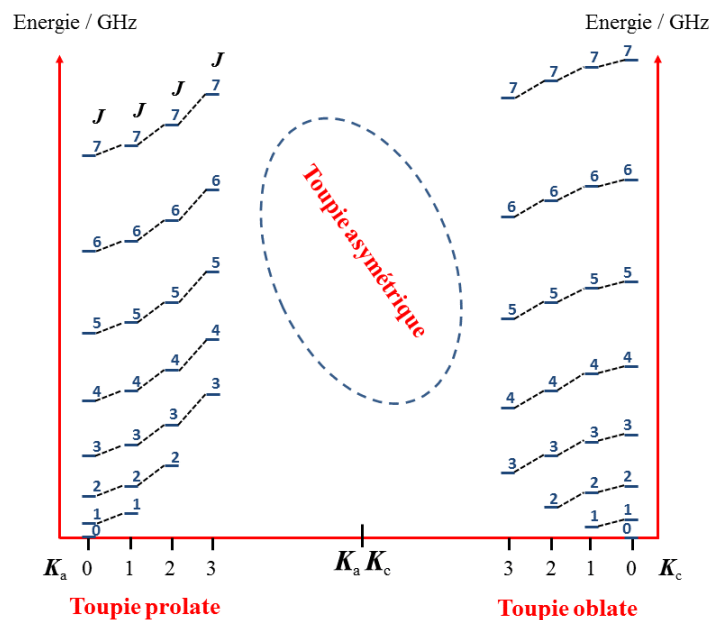


FIGURE I.1 – Diagramme des niveaux des énergies pour une toupie symétrique prolata (à gauche) et une toupie symétrique oblate (à droite), d'après la référence [45]

paramètre qui permet la détermination de la nature de la toupie. En effet, il s'écrit sous la forme :

$$k = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (\text{I.17})$$

Ce paramètre est égal à -1 dans le cas d'une toupie symétrique prolata ($A > B = C$) et égal à 1 dans le cas d'une toupie symétrique oblate ($A = B > C$).

A partir des équations (1.15 & 1.16) et la figure I.1, nous constatons que pour une valeur donnée de J l'énergie augmente avec la valeur de K_a pour une toupie symétrique prolata. Ceci est dû au fait que le coefficient $(A - B)$ est positif. En revanche, les valeurs des niveaux des énergies diminuent avec K_c dans le cas de la toupie oblate (les valeurs de $(C - B)$ étant négatives). Ainsi, en faisant varier le nombre quantique K nous pouvons obtenir un nouveau schéma énergétique qui connecte les niveaux d'énergie des toupies prolates et oblates en passant par le cas des toupies asymétriques (figure I.2). Pour noter les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique on utilise à la fois les nombres quantiques K_a et K_c des limites prolata et oblate.

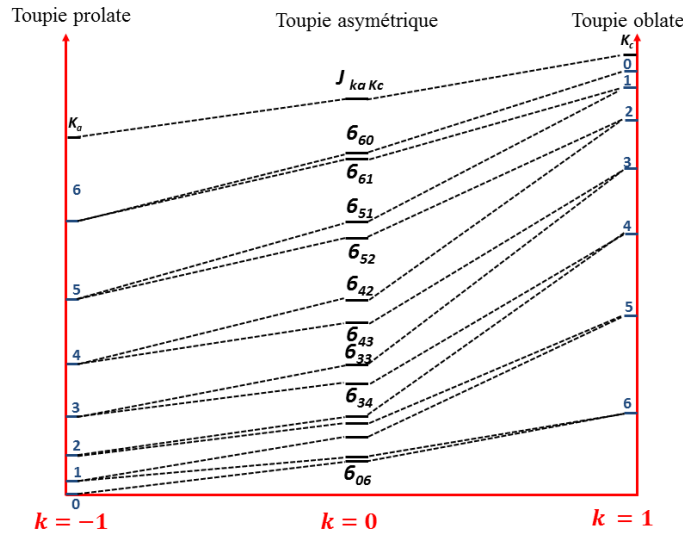


FIGURE I.2 – Schéma énergétique expliquant l'origine des nombres quantiques pour une toupie asymétrique pour la valeur du nombre quantique de rotation $J = 6$. Suivant la valeur du paramètre de Ray, on passe du cas de la toupie prolata ($k = -1$) au cas de la toupie oblate ($k = 1$). Le cas de la toupie asymétrique correspond à la situation où le paramètre de Ray $k = 0$ [45]

La détermination des valeurs des énergies de rotation pour une toupie asymétrique n'est pas aussi simple que pour une toupie symétrique. En effet la matrice associée à l'hamiltonien de rotation n'est plus diagonale et il faut donc diagonaliser cette matrice pour obtenir les valeurs propres (énergies de rotation). Par exemple pour la valeur de $J = 1$ on a trois fonctions de base du rotateur symétrique $|J = 1, K = -1M\rangle$, $|J = 1, K = 0M\rangle$ et $|J = 1, K = 1M\rangle$. Dans cette base, on peut calculer les éléments de matrice de l'hamiltonien de rotation H_R de l'équation. (I.10) et on obtient (pour simplifier la notation nous avons ignoré le nombre quantique M) [40] :

$$\langle JK|\mathbf{J}^2|JK\rangle = \hbar^2 J(J+1) \quad (\text{I.18})$$

$$\langle JK|\mathbf{J}_c^2|JK\rangle = \hbar^2 K^2 \quad (\text{I.19})$$

$$\langle JK+2|(\mathbf{J}^-)^2|JK\rangle = \hbar^2 [(J-K)(J+K+1)(J-K-1)(J+K+2)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.20})$$

$$\langle JK-2|(\mathbf{J}^+)^2|JK\rangle = \hbar^2 [(J+K)(J-K+1)(J+K-1)(J-K+2)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.21})$$

$$\mathbf{H}_R = \begin{pmatrix} & |1, 1\rangle & |1, 0\rangle & |1, -1\rangle \\ \langle 1, 1| & C + \frac{A+B}{2} & 0 & \frac{A-B}{2} \\ \langle 1, 0| & 0 & A+B & 0 \\ \langle 1, -1| & \frac{A-B}{2} & 0 & C + \frac{A+B}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{I.22})$$

Ce cas est encore assez simple (pour $J = 1$ les trois niveaux ont une énergie $E_R = A + B$, $B + C$ et $A + C$) mais pour $J > 3$ il faut procéder à la diagonalisation de la matrice. A cause du mélange des fonctions de base les nombres quantiques K_a et K_c ne sont plus des « bons » nombres quantiques. Pour cette raison on les appelle « pseudo-nombres » quantiques.

1.2 Règles de sélection

Une transition rotationnelle est la différence entre deux états énergétiques donnés. Elle est symbolisée par $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c}$. Comme indiqué dans la figure I.2, les niveaux des énergies sont quantifiés et les transitions obéissent à des règles de sélection. Dans le cas des spectres de rotation pure, les règles de sélection sont régies par l'interaction entre l'onde électromagnétique et le moment dipolaire électrique (μ) de la molécule. Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, une molécule qui ne possède pas de moment dipolaire

électrique permanent n'a pas de spectre de rotation pure dans le domaine spectral microonde.

L'intensité d'une transition de rotation pure est déterminée par le moment de transition dipolaire :

$$M = \int \psi_{JKM} \mu \psi_{JKM} \quad (\text{I.23})$$

Pour une molécule toupie asymétrique, le moment dipolaire électrique possède généralement trois composantes μ_a , μ_b et μ_c le long de chacun des axes principaux d'inertie et chacune de ces composantes permet d'observer un certain type de transitions.

La première règle de sélection concerne la valeur du nombre quantique de rotation $\Delta J = J'' - J'$:

- $\Delta J = -1 \iff$ Branche P
- $\Delta J = 0 \iff$ Branche Q
- $\Delta J = +1 \iff$ Branche R

Il existe donc trois branches possibles sur le spectre de rotation d'une molécule. Pour chaque branche, nous pouvons distinguer trois types de raies selon les valeurs des moments dipolaires permanents de la molécule [40]. La table I.1 montre ces règles de sélection en fonction des valeurs de K_a et K_c .

TABLE I.1 – Règles de sélection en fonction des valeurs de ΔK_a et ΔK_c

$\Delta K_a = K''_a - K'_a$	$\Delta K_c = K''_c - K'_c$	Moment dipolaire	Transition permise
Pair	Impair	$\mu_a \neq 0$	type -a
Impair	Impair	$\mu_b \neq 0$	type -b
Impair	Pair	$\mu_c \neq 0$	type -c

Jusqu'à présent, nous avons traité le mouvement de la rotation pure d'une molécule sans tenir compte du couplage de ce mouvement avec la vibration des atomes de la molécule. Il est nécessaire à présent de considérer la distorsion centrifuge dans notre approche théorique.

2 Distorsion centrifuge

Pour des valeurs de J assez élevées, le mouvement de rotation de la molécule s'amplifie ce qui entraîne l'augmentation de la force centrifuge et par conséquent l'augmentation de la longueur

des liaisons entre les atomes. Ainsi, la valeur de la constante rotationnelle B diminue au fur et à mesure que J augmente. Dans ce cas, un terme associé à la distorsion centrifuge s'ajoute à l'équation décrivant l'énergie de vibration-rotation de la molécule. Watson a démontré que l'hamiltonien de rotation peut s'écrire sous la forme [43] :

$$\mathbf{H}_{Rot} = \mathbf{H}_R + \mathbf{H}_d \quad (\text{I.24})$$

Où $\mathbf{H}_R$ présente l'hamiltonien de la rotation pure décrit dans l'équation (I.7) et $\mathbf{H}_d$ est l'hamiltonien de la distorsion centrifuge.

Watson a également démontré que cet Hamiltonien peut s'exprimer comme une combinaison linéaire entre les différents opérateurs de rotation :

$$\mathbf{H}_{Rot} = \sum_{p+q+r \text{ pair}} h_{pqr} (\mathbf{J}_x^p \mathbf{J}_y^q \mathbf{J}_z^r + \mathbf{J}_z^r \mathbf{J}_y^q \mathbf{J}_x^p) \quad (\text{I.25})$$

Où h_{pqr} désigne les constantes de rotation pour $p+q+r = 2$ et celles de distorsion centrifuge pour $p+q+r \geq 2$. En utilisant le principe des transformations unitaires, Watson a pu réduire le nombre de paramètres à utiliser en laissant les valeurs propres et vecteurs propres de cet Hamiltonien inchangés. La transformation de contact est la suivante :

$$\tilde{\mathbf{H}} = U^{-1} \mathbf{H}_{Rot} U \quad (\text{I.26})$$

$$\begin{cases} U = e^{i\mathbf{S}} \\ \mathbf{S} = \sum_{p+q+r \text{ impair}} S_{pqr} (\mathbf{J}_x^p \mathbf{J}_y^q \mathbf{J}_z^r + \mathbf{J}_z^r \mathbf{J}_y^q \mathbf{J}_x^p) \end{cases} \quad (\text{I.27})$$

Cette transformation permet de simplifier la matrice associée à l'hamiltonien car en appliquant l'opérateur $\mathbf{S}$, plusieurs termes non diagonaux disparaissent et l'expression de l'hamiltonien contient alors des termes qui deviennent des combinaisons linéaires des anciens paramètres. Watson a distingué deux réductions possibles pour les toupies asymétriques : la réduction A et la réduction S.

2.1 Réduction A

Pour ce type de réduction, les seuls termes non nuls dans la matrice associée à l'hamiltonien sont ceux vérifiant les conditions où les éléments de matrice non nuls sont $\Delta K = 0, \pm 2$ et cet Hamiltonien transformé s'exprime alors jusqu'à l'ordre six comme [43] :

$$\tilde{\mathbf{H}}_{Rot}^{(A)} = \mathbf{H}_R^{(A)} + \mathbf{H}_d^{(A)} \quad (\text{I.28})$$

Avec $\mathbf{H}_R^{(A)}$ représente encore l'hamiltonien de la rotation pure et $\mathbf{H}_d^{(A)}$ représente les termes de distorsion centrifuge.

$$\mathbf{H}_R^{(A)} = B_x^{(A)} \mathbf{J}_x^2 + B_y^{(A)} \mathbf{J}_y^2 + B_z^{(A)} \mathbf{J}_z^2 \quad (\text{I.29})$$

$$\mathbf{H}_d^{(A)} = -\Delta_J \mathbf{J}^4 - \Delta_{JK} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^2 - \Delta_K \mathbf{J}_z^4 \quad (\text{I.30})$$

$$\begin{aligned} & + \Phi_J \mathbf{J}^6 + \Phi_{JK} \mathbf{J}^4 \mathbf{J}_z^2 + \Phi_{KJ} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^4 + \Phi_K \mathbf{J}_z^6 \\ & - \frac{1}{2} \{ \delta_J \mathbf{J}^2 + \delta_K \mathbf{J}_z^2 - \Phi_J \mathbf{J}^4 - \Phi_{JK} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^2 - \Phi_K \mathbf{J}_z^4, \mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2 \} \end{aligned}$$

L'opérateur $\mathbf{J}_\pm$ est défini comme $\mathbf{J}_\pm = \mathbf{J}_x \pm i\mathbf{J}_y$ alors que l'anti-commutateur $\{A, B\}$ est défini comme $\{A, B\} = AB + BA$. Les constantes Δ_J , Δ_{JK} et Δ_K sont appelées termes de distorsion centrifuge quartiques et les constantes Φ_J , Φ_{JK} , Φ_{KJ} et Φ_K sont appelées termes de distorsion centrifuge sextiques.

2.2 Réduction S

En utilisant cette approche, l'équation de l'hamiltonien devient :

$$\tilde{\mathbf{H}}_{Rot}^{(S)} = \mathbf{H}_R^{(S)} + \mathbf{H}_d^{(S)} \quad (\text{I.31})$$

$$\mathbf{H}_R^{(S)} = B_x^{(S)} \mathbf{J}_x^2 + B_y^{(S)} \mathbf{J}_y^2 + B_z^{(S)} \mathbf{J}_z^2 \quad (\text{I.32})$$

$$\mathbf{H}_d^{(S)} = -D_J \mathbf{J}^4 - D_{JK} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^2 - D_K \mathbf{J}_z^4 \quad (\text{I.33})$$

$$\begin{aligned} & + H_J \mathbf{J}^6 + H_{JK} \mathbf{J}^4 \mathbf{J}_z^2 + H_{KJ} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^4 + H_K \mathbf{J}_z^6 + (d_1 \mathbf{J}^2 + h_1 \mathbf{J}^4)(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) \\ & + (d_2 + h_2 \mathbf{J}^2)(\mathbf{J}_+^4 + \mathbf{J}_-^4) + h_3(\mathbf{J}_+^6 + \mathbf{J}_-^6) \end{aligned}$$

La réduction S est appropriée aux toupies « quasiment » symétriques c'est-à-dire les toupies asymétriques ayant un paramètre de Ray k proche de -1 ou bien de 1 telles que dans le cas de l'acétate de butadiényle (chapitre IV.2).

En théorie, les paramètres de distorsion centrifuge reflètent des informations sur les constantes de forces des liaisons dans la molécule. Notons qu'il faut avoir suffisamment de données

spectroscopiques associées avec des transitions impliquant des valeurs élevées des nombres quantiques J et K pour pouvoir bien déterminer les paramètres d'ordre supérieur quartiques et sextiques des équations (I.30) ou (I.33).

3 Rotateur interne

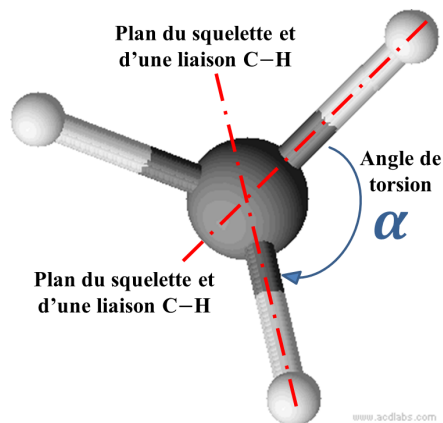
Le mouvement de grande amplitude se produit lorsqu'un atome ou un groupe d'atomes se déplacent beaucoup par rapport à leurs positions d'équilibre au sein de la molécule. Il existe plusieurs types de mouvements de grande amplitude tels que l'inversion de l'atome d'azote dans l'ammoniac (NH_3) appelé aussi mouvement d'ombrelle, le mouvement dit de « ring puckering » dans les composés cycliques et la rotation interne d'un ou plusieurs groupe(s) méthyle(s) CH_3 relativement au reste de la molécule.

Durant cette thèse, nous avons étudié des molécules organiques contenant un groupe méthyle CH_3 (les molécules de thioformate de méthyle, de méthacroléine, d'acétate de vinyle et les deux isomères E et Z de l'acétate de butadiényle (voir figure 1) ainsi qu'une molécule contenant deux rotateurs internes CH_3 le sulfure de diméthyle (voir figure 1). On appelle souvent le(s) groupe(s) de rotation interne « top » (toupie) tandis que le reste de la molécule forme le « frame » (squelette).

Il est à noter que la rotation interne des groupes CH_3 dans ces molécules n'est pas totalement libre mais ce mouvement est limité par une barrière de potentiel qui dépend de l'angle de torsion α , cet angle étant défini comme l'angle entre les deux plans qui contiennent respectivement le squelette de la molécule et une liaison $\text{C}-\text{H}$ du groupe méthyle ainsi que le squelette et une autre liaison $\text{C}-\text{H}$ du même groupe méthyle (voir figure I.3) [44].

Il s'avère que le modèle de l'hamiltonien du rotateur rigide (rotation pure) ou semi-rigide (distorsion centrifuge) décrit dans le chapitre précédent ne permet pas de reproduire les spectres de rotation (ou de rotation-vibration) des molécules contenant un ou plusieurs groupe(s) de rotation interne à leur précision expérimentale. Il faut donc utiliser un formalisme spécifique qui a été décrit dans la littérature [1].

Dans ce qui suit, nous allons décrire le traitement théorique d'une molécule toupie asymétrique contenant respectivement :

FIGURE I.3 – Définition de l'angle de torsion α

- Un rotateur interne CH_3 et un plan de symétrie C_s (c'est-à-dire que les autres atomes formant le squelette ou « frame » de la molécule se trouvent dans un plan de symétrie C_s). C'est le cas des molécules de thioformate de méthyle (chapitre III.1), de méthacroléine (chapitre III.2), d'acétate de vinyle et d'acétate de butadiényle (chapitres IV.1 et IV.2).
- Deux rotateurs internes et un plan de symétrie C_s . C'est le cas de la molécule de sulfure de diméthyle (chapitre III.3).

3.1 Cas d'un rotateur interne CH_3 dans une molécule toupie asymétrique

Pour décrire les effets de la rotation interne sur les niveaux d'énergie (et sur les transitions entre niveaux), il faut ajouter des termes supplémentaires dans l'expression de l'hamiltonien de rotation pure et de distorsion centrifuge :

$$\mathbf{H}_{\text{rotation}} = \mathbf{H}_{\text{rotation pure}} + \mathbf{H}_{\text{distorsion centrifuge}} + \mathbf{H}_{\text{rotation interne}} \quad (\text{I.34})$$

Nous allons utiliser désormais $\mathbf{H}_{ri}$ au lieu de $\mathbf{H}_{\text{rotation interne}}$ afin de simplifier les expressions. Dans le système d'axes principaux d'inertie (a, b, c) , l'hamiltonien de rotation interne peut être exprimé comme :

$$\mathbf{H}_{ri} = T + V(\alpha) \quad (\text{I.35})$$

Où T est l'énergie cinétique de la rotation interne et $V(\alpha)$ représente l'énergie potentielle.

$$T = \frac{1}{2} \vec{w}^\dagger I \vec{w} \quad (\text{I.36})$$

Où $\vec{w}$ désigne la vitesse angulaire, I est le tenseur du moment d'inertie et $\vec{w}^\dagger$ est le vecteur transposé de $\vec{w}$. Ce dernier contient les composantes de $\vec{w}$ sur les axes (a , b et c) ainsi que $\dot{\alpha}$, la vitesse angulaire du rotateur interne :

$$\vec{w} = \begin{pmatrix} w_a \\ w_b \\ w_c \\ \dot{\alpha} \end{pmatrix} \quad (\text{I.37})$$

$$\vec{w}^\dagger = \begin{pmatrix} w_a & w_b & w_c & \dot{\alpha} \end{pmatrix} \quad (\text{I.38})$$

Le tenseur d'inertie est à présent une matrice (4×4) [45] :

$$I = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 & \lambda_a I_\alpha \\ 0 & I_b & 0 & \lambda_b I_\alpha \\ 0 & 0 & I_c & \lambda_c I_\alpha \\ \lambda_a I_\alpha & \lambda_b I_\alpha & \lambda_c I_\alpha & I_\alpha \end{pmatrix} \quad (\text{I.39})$$

λ_j ($j = a, b, c$) est le cosinus directeur entre l'axe i de la toupie et les axes principaux d'inertie (a, b, c).

L'énergie potentielle de rotation interne $V(\alpha)$ est décrite par une fonction périodique en fonction de l'angle de torsion α , de période $\frac{2\pi}{N}$, où N est le nombre de configurations équivalentes (pour la rotation interne du groupe méthyle $N = 3$). Comme l'indique la figure I.4, il est possible de représenter schématiquement cette fonction pour différentes valeurs de l'angle de torsion α .

La fonction de potentiel peut être écrite comme une série de Fourier [1]

$$V_\alpha = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\alpha) + \dots \quad (\text{I.40})$$

V_3 représente la hauteur de la barrière de potentiel de la rotation interne et son ordre de grandeur est spécifique à chaque molécule étudiée. Par exemple, la molécule d'acétate de vinyle possède une barrière de potentiel $V_3 = 157 \text{ cm}^{-1}$ [46], les molécules de thioformate de méthyle possèdent des valeurs de V_3 égales à 139.7 cm^{-1} et 670.4 cm^{-1} pour l'espèce S-thioformate et O-thioformate, respectivement [47]. Ainsi, l'analyse du mouvement de la rotation interne permet de déterminer la valeur de cette barrière V_3 et comme nous le verrons

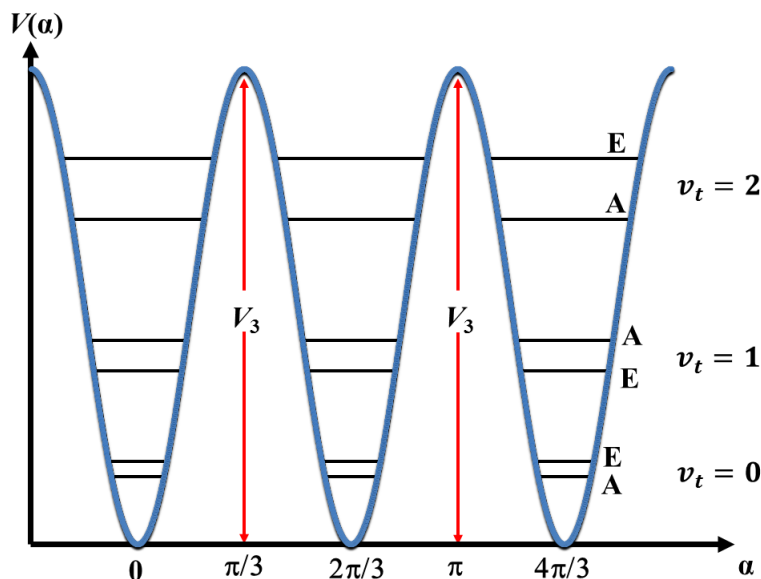


FIGURE I.4 – Variation de l'énergie potentielle de la rotation interne en fonction de l'angle de torsion α

ultérieurement permet également de fournir des informations cruciales sur la géométrie de la molécule.

Nous pouvons considérer trois cas limites dans l'étude de la rotation interne :

- La première approximation, appelée *approximation de la barrière de potentiel infinie*, considère que si la barrière de potentiel est très élevée, le mouvement du groupe méthyle peut être représenté comme celui d'un oscillateur harmonique centré en chacun des puits de potentiels. Ainsi, les énergies de torsion sont décrites par l'équation issue du modèle de l'oscillateur harmonique :

$$E_{\nu_t} = w_t \left(\nu_t + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I.41})$$

Où w_t représente la fréquence de torsion et ν_t représente le nombre quantique principal de torsion ($\nu_t = 0, 1, 2, 3, \dots$). Ce nombre quantique de torsion sert à numérotter les niveaux d'énergies par ordre croissant comme indiqué à droite des figures I.4 et I.5.

- Une deuxième approximation est considérée lorsque *la barrière de potentiel est très basse* de façon à s'approcher du cas du rotateur libre dont l'énergie est donnée par :

$$E_m = F m^2 \quad (\text{I.42})$$

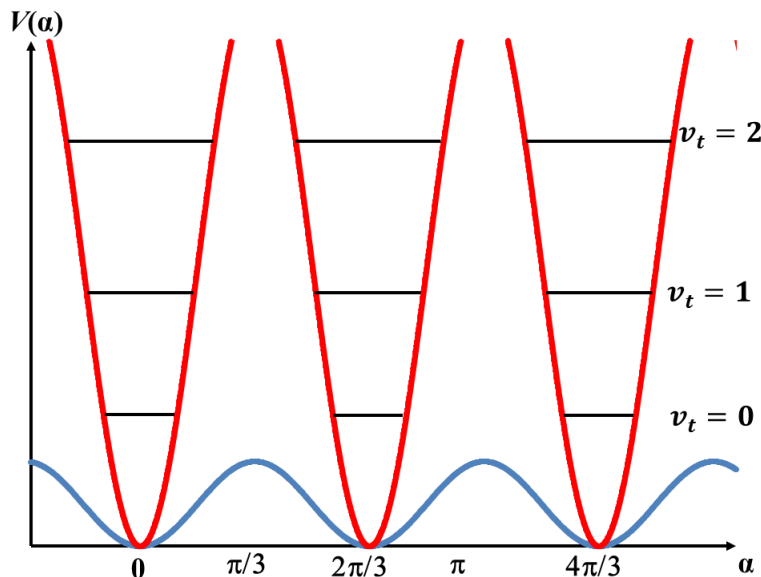


FIGURE I.5 – Représentation de l'énergie potentielle de rotation interne dans le cas d'une barrière de potentiel infinie (en rouge) et une barrière de potentiel très basse (en bleu)

Où F est la constante de rotation interne liée à l'inverse du moment d'inertie du groupe méthyle, et m est le nombre quantique du rotateur libre ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$). Les signes $+$ et $-$ sont associés à la rotation interne dans un sens et dans l'autre, respectivement.

- Le cas intermédiaire considère une barrière de potentiel finie (figure I.4) où ni la première approximation ni la deuxième ne sont complètement correctes. Dans une telle situation, chaque niveau d'énergie est dédoublé par un effet quantique de « tunneling » à travers la barrière, en un niveau non dégénéré de type A associé aux mouvements d'oscillations et un niveau doublement dégénéré de type E associé au mouvement de rotation libre dans les deux sens possibles c'est-à-dire celui des aiguilles d'une montre ou le contraire.

Le dédoublement des niveaux d'énergie est à son tour responsable d'un dédoublement des raies dans le spectre (figure I.6).

En outre, l'hamiltonien décrivant la rotation-torsion d'une toupie (asymétrique dans notre cas) pour un état vibrationnel donné dépend généralement du choix de système d'axes dans lequel la molécule est représentée. Dans la littérature, on cite fréquemment *la méthode du système d'axes principaux d'inertie* «*Principal Axis Method*» (PAM) et celle du système d'axes Rho «*Rho Axis Method*» (RAM) [2, 3].

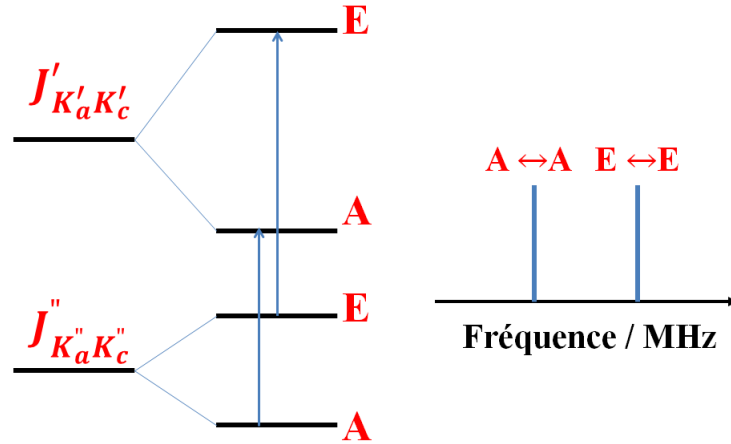


FIGURE I.6 – A gauche : Schéma du dédoublement d'un niveau d'énergie $J_{K_a K_c}$ d'une toupie asymétrique dû à la rotation interne en présence d'une barrière de potentiel, les deux niveaux sont notés A et E. A droite : dédoublement des raies sur le spectre, avec les règles de sélection $A \leftrightarrow A$ et $E \leftrightarrow E$. Notons que les dédoublements des niveaux dépendent des valeurs de J , K_a et K_c

Une troisième méthode existe également appelée «*Internal Axis Method*» (IAM) et elle a été développée par Dennison, Hecht et al. [48, 49, 50, 51] pour les molécules de type asymétrique contenant un rotateur interne. Notons que nous n'avons pas utilisé cette méthode et nous ne la décrivons donc pas ici.

Ces trois méthodes ont été décrites par Lin & Swalen [1] dans leur article de revue consacré aux molécules qui possèdent un rotateur interne de symétrie C_{3v} et un squelette de symétrie C_s .

Méthode PAM (Principal Axis Method)

Dans le cas d'utilisation du système d'axes principaux PAM, l'axe de la rotation interne (axe de symétrie de la toupie) ne coïncide pas forcément avec l'un des axes principaux déjà fixés. Par conséquent, l'hamiltonien de rotation-torsion est donné sous la forme [2] :

$$\mathbf{H}_{PAM} = F(\mathbf{p}_\alpha - \rho_a \mathbf{J}_a - \rho_b \mathbf{J}_b - \rho_c \mathbf{J}_c)^2 + V(\alpha) + A \mathbf{J}_a^2 + B \mathbf{J}_b^2 + C \mathbf{J}_c^2 \quad (\text{I.43})$$

Où $\mathbf{p}_\alpha$ est le moment angulaire de rotation interne : $\mathbf{p}_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}$, $\mathbf{J}$ est l'opérateur décrivant la rotation globale de la molécule, $V(\alpha)$ est la fonction de potentiel donnée dans l'équation (I.40), A , B et C sont les constantes de rotation données par les équations $A = \frac{\hbar^2}{2I_a}$, $B = \frac{\hbar^2}{2I_b}$

et $C = \frac{\hbar^2}{2I_c}$, F est la constante de rotation associée au groupe méthyle.

$$F = \frac{\hbar^2}{2rI_\alpha} \quad (\text{I.44})$$

Avec $r = 1 - \sum_{g=a,b,c} \lambda_g^2 \frac{I_\alpha}{I_g}$, λ_g sont les cosinus directeurs des angles entre l'axe de la toupie CH_3 et les axes principaux d'inertie et ρ est un vecteur lié d'une part aux moments d'inertie de la molécule entière et d'autre part au moment d'inertie du groupe méthyle I_α :

$$\rho = \sqrt{\rho_a^2 + \rho_b^2 + \rho_c^2} \quad (\text{I.45})$$

Où $\rho_{g=a,b,c} = \frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g}$

On constate ici que le terme $(\mathbf{p}_\alpha - \rho_a \mathbf{J}_a - \rho_b \mathbf{J}_b - \rho_c \mathbf{J}_c)^2$ est un terme qui décrit le couplage entre la rotation interne et la rotation globale de la toupie. En effet, son développement donne lieu à des termes croisés $\mathbf{J}_i \mathbf{J}_j$ et des termes sous la forme $\mathbf{p}_\alpha \mathbf{J}_i$ ($i, j = a, b$ ou c). La diagonalisation de l'hamiltonien (Eq. (I.43)) peut s'effectuer par traitement de perturbation, ce sont des transformations successives de type Van Vleck qui lorsqu'elles sont appliquées permettent de réduire les éléments non diagonaux de la matrice et *in fine* de les négliger [1]. Cette méthode (utilisée par exemple dans le code *JB95* écrit par D. Plusquellic aux USA [52, 53, 54]) fonctionne bien si la différence entre deux états de torsion ν_t est grande par rapport au dédoublement de rotation-torsion A–E (ce dédoublement de torsion est d'autant plus petit que la hauteur de la barrière réduite $s = \frac{4V_3}{9F}$ est élevée, c'est-à-dire dans l'approximation des hautes barrières de potentiel), si la constante de couplage ρ entre la rotation interne et la rotation globale de la molécule est petite et si de faibles valeurs du nombre quantique de rotation K sont impliquées. En effet l'hamiltonien est écrit dans le cadre de cette approximation comme un série en termes de puissances de $(\rho K)^n$.

Méthode RAM (Rho Axis Method)

Alternativement, Dennison, Hecht et al. ont développé une autre méthode historiquement appelée «IAM» ou *Internal Axis Method* mais qui fut par la suite renommée *Rho Axis Method* (RAM) [1, 2]. Cette méthode se base sur l'idée de créer un nouveau système d'axes où les termes de couplage $-2F \mathbf{p}_\alpha \rho_a \mathbf{J}_a$ et $-2F \mathbf{p}_\alpha \rho_b \mathbf{J}_b$ de l'équation (I.43) s'annulent (à l'ordre zéro) grâce à une rotation des axes d'un angle judicieusement choisi noté θ_{RAM} . En effet, cette rotation par rapport au système d'axes principaux rend le nouvel axe

$(z)^1$ parallèle au vecteur ρ . Ainsi, les composantes selon les axes (x) et (y) de ce vecteur s'annulent d'où le nom de la méthode Rho (Rho Axis Method) [3].

Dans le cas des molécules qui possèdent un plan de symétrie (ab) (et avec la correspondance $a, b, c \rightarrow z, x, y$), le terme de couplage de Coriolis $-2F\rho_y\mathbf{p}_\alpha\mathbf{J}_y$ est nul à cause des restrictions dues à la symétrie, de sorte qu'il suffit d'effectuer une seule rotation d'un angle θ_{RAM} autour de l'axe hors plan $y = c$ pour éliminer le terme $-2F\rho_x\mathbf{p}_\alpha\mathbf{J}_x$. Cet angle θ_{RAM} est donné par :

$$\theta_{RAM} = \arctan\left(\frac{\rho_x}{\rho_z}\right) = \arctan\left(\frac{I_z\lambda_x}{I_x\lambda_z}\right) \quad (\text{I.46})$$

L'hamiltonien dans ce cas ne contient plus qu'un terme $-2F\rho\mathbf{p}_\alpha\mathbf{J}_z$ dont les éléments de matrice sont diagonaux puisque $\mathbf{J}_z|\psi\rangle = K|\psi\rangle$. Il est possible donc d'écrire l'expression de l'hamiltonien dans le système d'axes Rho (RAM) :

$$\mathbf{H}_{RAM} = \mathbf{H}_T + \mathbf{H}_R + \mathbf{H}_{dis} + \mathbf{H}_{int} \quad (\text{I.47})$$

Avec : $\mathbf{H}_T$: Hamiltonien de la torsion

$$\mathbf{H}_T = F(\mathbf{p}_\alpha - \rho\mathbf{J}_z)^2 + V(\alpha) \quad (\text{I.48})$$

$\mathbf{H}_R$: Hamiltonien de la rotation

$$\mathbf{H}_R = A[\cos\theta_{RAM}\mathbf{J}_z - \sin\theta_{RAM}\mathbf{J}_x]^2 + B[\sin\theta_{RAM}\mathbf{J}_z + \cos\theta_{RAM}\mathbf{J}_x]^2 + C\mathbf{J}_y^2 \quad (\text{I.49})$$

$\mathbf{H}_{dis}$: Hamiltonien de la distorsion centrifuge (voir Eqs. (I.30) et (I.33)).

$\mathbf{H}_{int}$: Hamiltonien de l'interaction torsion-rotation d'ordre supérieur.

Il est possible de réécrire l'hamiltonien $\mathbf{H}_R$ en regroupant les termes en $\mathbf{J}_z^2$, $\mathbf{J}_x^2$ et $\mathbf{J}_y^2$

$$\mathbf{H}_{R(RAM)} = A_{RAM}\mathbf{J}_z^2 + B_{RAM}\mathbf{J}_x^2 + C_{RAM}\mathbf{J}_y^2 + D_{ab}\{\mathbf{J}_z\mathbf{J}_x + \mathbf{J}_x\mathbf{J}_z\} \quad (\text{I.50})$$

Ou pour une molécule se rapprochant du cas des toupies prolate ($z \rightarrow a$, $x \rightarrow b$, $y \rightarrow c$) :

$$\mathbf{H}_{R(RAM)} = A_{RAM}\mathbf{J}_a^2 + B_{RAM}\mathbf{J}_b^2 + C_{RAM}\mathbf{J}_c^2 + D_{ab}\{\mathbf{J}_a\mathbf{J}_b + \mathbf{J}_b\mathbf{J}_a\} \quad (\text{I.51})$$

1. Dans le cas d'une toupie symétrique allongée (prolate), l'axe (z) correspond à l'axe (a) , (x) correspond à (b) et (y) correspond à (c) .

Bien que la création du nouveau système d'axes a permis d'éliminer les termes de couplage torsion-rotation à l'ordre zéro, la matrice associée à l'hamiltonien $\mathbf{H}_{RAM}$ possède toujours des termes non diagonaux de torsion aux ordres supérieurs. Dans l'équation (I.47) $\mathbf{H}_{int}$ contient ces termes d'interaction de torsion-rotation d'ordre supérieur. Ces opérateurs sont le produit d'un (ou plusieurs) opérateur(s) de torsion et d'un (ou plusieurs) opérateur(s) de rotation globale à différentes puissances comme montré dans la table I.2 qui regroupe tous les termes que nous aurons à utiliser pour les molécules étudiées dans cette thèse.

Finalement, les relations permettant de convertir les constantes du système d'axes PAM au système d'axes RAM ou vice-versa sont établies en égalant les deux relations (I.49) et (I.50) :

$$A_{RAM} = A \cos^2 \theta_{RAM} + B \sin^2 \theta_{RAM} \quad (\text{I.52})$$

$$B_{RAM} = A \sin^2 \theta_{RAM} + B \cos^2 \theta_{RAM} \quad (\text{I.53})$$

$$C_{RAM} = C_{PAM} \quad (\text{I.54})$$

$$D_{ab} = \cos \theta_{RAM} \sin \theta_{RAM} (B - A) \quad (\text{I.55})$$

Et

$$\tan(2\theta_{RAM}) = \frac{-2D_{ab}}{A_{RAM} - B_{RAM}} \quad (\text{I.56})$$

Pour traiter les spectres de rotation des molécules thioformate de méthyle, de méthacroléine, d'acétate de vinyle et d'acétate de butadiényle, nous avons utilisé le code *BELGI-C_s* qui utilise la méthode RAM (chapitres III.1, III.2, IV.1 et IV.2, respectivement).

Calcul des intensités en présence d'un rotateur interne

Nous donnons ici seulement quelques points importants concernant le calcul des intensités telles qu'elles sont traitées dans la méthode RAM du code *BELGI-C_s* que nous avons utilisé [2, 3]. La force de raie S d'une transition entre le niveau L' de rotation-torsion contenant les $(2J' + 1)M$ composantes et le niveau L contenant les $(2J + 1)M$ est donnée par [55]

$$\begin{aligned} S(L'; L) &= \frac{1}{\mu^2} \sum_M 3 \left| \sum_{\delta} \sum_{\substack{K', K = -J, J \\ v_t''', v_t'' = 0, N_t - 1}} C_{K', v_t'''}^{J', \tau', v_t', \sigma'} C_{K, v_t''}^{J, \tau, v_t, \sigma} \right. \\ &\times \langle K', v_t''', \sigma' | \mu_{\delta} | K, v_t'', \sigma \rangle \times \langle J', K', M | \Phi_{Z\delta} | J, K, M \rangle \big|^2 \end{aligned} \quad (\text{I.57})$$

TABLE I.2 – Liste non exhaustive des termes permis par symétrie pour une molécule asymétrique C_s possédant un rotateur interne C_{3v} dans le système d'axes RAM

Torsion Rotation ^a	1	$1 - \cos 3\alpha$	$\mathbf{p}_\alpha^2$	$\mathbf{J}_a \mathbf{p}_\alpha$
1		$\frac{V_3}{2}$	F	ρ
$\mathbf{J}^2$	$\frac{B+C}{2}$	F_v	G_v	L_v
$\mathbf{J}_a^2$	$A - \frac{B+C}{2}$	k_5	k_2	k_1
$\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2$	$\frac{B-C}{2}$	c_2	c_1	c_4
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}$	D_{ab}	d_{ab}	Δ_{ab}	δ_{ab}
$\sin 3\alpha \{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_c\}$	D_{ac}			
$\sin 3\alpha \{\mathbf{J}_b, \mathbf{J}_c\}$	D_{bc}			
$-\mathbf{J}^4$	D_J	$-f_v$	$-g_v$	$-l_v$
$-\mathbf{J}^2 \mathbf{J}_a^2$	D_{JK}	$-k_{5J}$	$-k_{2J}$	$-k_{1J}$
$-\mathbf{J}_a^4$	D_K	$-k_{5K}$	$-k_{2K}$	$-k_{1K}$
$-2\mathbf{J}^2(\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)$	δ_J	$-c_{2J}$	$-c_{1J}$	$-c_{4J}$
$-\{\mathbf{J}_a^2, (\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)\}$	δ_K	$-c_{2K}$	$-c_{1K}$	$-c_{4K}$
$\mathbf{J}^2\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}$	D_{abJ}	d_{abJ}		
$\sin 3\alpha \mathbf{J}^2\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_c\}$	D_{acJ}			
$\sin 3\alpha \mathbf{J}^2\{\mathbf{J}_b, \mathbf{J}_c\}$	D_{bcJ}			
$\mathbf{J}_a^2\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}$	D_{abK}	d_{abK}		
$\mathbf{J}^6$	H_J			
$\mathbf{J}^4 \mathbf{J}_a^2$	H_{JK}		k_{2JJ}	k_{1JJ}
$\mathbf{J}^2 \mathbf{J}_a^4$	H_{KJ}		k_{2JK}	k_{1JK}
$\mathbf{J}_a^6$	H_K			
$2\mathbf{J}^4(\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)$	h_J			
$\mathbf{J}^2\{\mathbf{J}_a^2, (\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)\}$	h_{JK}			
$\{\mathbf{J}_a^4, (\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)\}$	h_K			

^a $\mathbf{J}_a$, $\mathbf{J}_b$ et $\mathbf{J}_c$ sont les composantes du moment angulaire de la rotation pure. $\mathbf{p}_\alpha$ est le moment angulaire associé à la rotation interne du groupe $-\text{CH}_3$ qui tourne d'un angle α . $\{u, v\}$ est l'anti-commutateur $uv + vu$. Notons que nous avons utilisé la réduction de type A de Watson pour les termes de distorsion centrifuge.

Où $|K, v_t, \sigma\rangle$ et $|J, K, M\rangle$ sont les fonctions d'onde de torsion et d'un rotateur symétrique telles qu'utilisées dans la seconde diagonalisation de la matrice associée à l'hamiltonien de rotation-torsion. Les coefficients $C_{J,\tau,v_t,\sigma}^{K,v'_t}$ sont les coefficients des vecteurs propres obtenus après la diagonalisation de cette matrice, $\Phi_{Z\delta}$ représente les cosinus directeurs, μ_δ sont les composantes du moment dipolaire électrique dans le système d'axes attachés à la molécule ($\delta = x, y, z$) et μ^2 est le carré du moment dipolaire. On appelle aussi l'intégrale du moment dipolaire « moment de transition ».

Il est important de noter que si l'énergie des niveaux est calculée dans le système d'axes RAM, alors il faut évidemment aussi utiliser les valeurs des composantes du moment dipolaire électrique dans ce même système d'axes. La transformation pour passer des composantes du moment dipolaire dans le système d'axes principaux aux composantes dans le système RAM est la suivante :

$$\begin{pmatrix} \mu_a \\ \mu_b \\ \mu_c \end{pmatrix}_{RAM} = \begin{pmatrix} \cos \theta_{RAM} & \sin \theta_{RAM} & 0 \\ -\sin \theta_{RAM} & \cos \theta_{RAM} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_a \\ \mu_b \\ \mu_c \end{pmatrix}_{PAM} \quad (I.58)$$

Enfin l'intensité d'une raie ne dépend pas que la force de raie. En l'absence de champ extérieur l'intensité d'une raie, exprimée en $\mathbf{cm}^{-1}/\mathbf{molécule.cm}^{-2}$, s'écrit comme :

$$k_\nu^N = \frac{8\pi^3 \nu g_A}{4\pi\epsilon_0 3hcZ(T)} (1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})) \exp(-\frac{hcE_A}{kT}) R_A^B \quad (I.59)$$

Où

- ν est le nombre d'onde en $\mathbf{cm}^{-1}$
- E_A est l'énergie du niveau inférieur A de la transition
- $Z(T)$ est la fonction de partition de vibration-rotation à la température T
- g_A est la dégénérescence due au spin nucléaire du niveau inférieur A
- R_A^B est le carré de l'élément de matrice du moment de transition dipolaire entre les états A et B de la transition

Les fonctions de partition $Z(T)$ s'expriment comme :

$$Z(T) = Q_R Q_V \quad (I.60)$$

Où Q_R est la fonction de partition rotationnelle et Q_V est la fonction de partition vibration-

nelle.

$$Q_R = \sum_i g_i e^{-hc \frac{E_i}{kT}} \quad (\text{I.61})$$

$$Q_V = \sum_j e^{-hc \frac{E_j}{kT}} \quad (\text{I.62})$$

- g_i est la dégénérescence du niveau de rotation i
- h est la constante de Planck, $h = 6.626070040 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
- k est la constante de Boltzmann, $k = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- c est la vitesse de la lumière dans le vide, $c = 299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$
- E_i et E_j sont les énergies de rotation et de vibration en cm^{-1}

La somme porte soit sur les énergies des niveaux de rotation pour Q_R soit sur les énergies de vibration pour Q_V .

3.2 Cas des molécules contenant deux rotateurs internes

Le mouvement de torsion de deux rotateurs internes au sein d'une molécule se traduit par un dédoublement supplémentaire de chacun des niveaux des énergies A et E. En outre plus on observe un dédoublement des niveaux d'espèces EE dû au couplage entre les deux groupes de rotation interne. Dans le cas d'une molécule contenant *deux rotateurs non équivalents* (figure I.7.(b)) on observe cinq niveaux d'énergie notés AA, AE, EA, EE et EE*, chaque lettre représentant la rotation d'un des deux groupes méthyles.

Etant donné les règles de sélection $AA \leftrightarrow AA$, $AE \leftrightarrow AE$, $EA \leftrightarrow EA$, $EE \leftrightarrow EE$ et $EE^* \leftrightarrow EE^*$, ceci correspond à un quintuplet de raies sur le spectre microonde et/ou millimétrique à haute résolution. Les raies symbolisées par AE et EA correspondent à la rotation de l'un des groupes méthyle par rapport à l'autre. Dans le cas d'une molécule où les rotateurs internes sont *équivalents* telle que la molécule de sulfure de diméthyle, nous observons uniquement 4 raies sur le spectre à haute résolution car deux niveaux énergétiques sont dégénérés (voir figure I.7.(c)).

Pour analyser le spectre de la molécule de sulfure de diméthyle (chapitre III.3), nous avons utilisé une version modifiée du code *BELGI-C_s-2Tops* (décrit plus loin) qui n'avait été appliqué jusqu'à présent qu'à des molécules contenant deux rotateurs internes (2 groupes CH₃) non équivalents. Le code *BELGI-C_s-2Tops* utilise une méthode appelée *méthode des axes quasi-principaux*. Cette méthode « quasi-PAM » tire son nom du fait que les coefficients des trois termes quartiques des opérateurs $(\mathbf{J}_x \mathbf{J}_y + \mathbf{J}_y \mathbf{J}_x)$, $(\mathbf{J}_y \mathbf{J}_z + \mathbf{J}_z \mathbf{J}_y)$ et $(\mathbf{J}_z \mathbf{J}_x + \mathbf{J}_x \mathbf{J}_z)$ sont fixés à zéro. Suivant cette procédure qui a été décrite pour la première fois par Ohashi et al. [56]

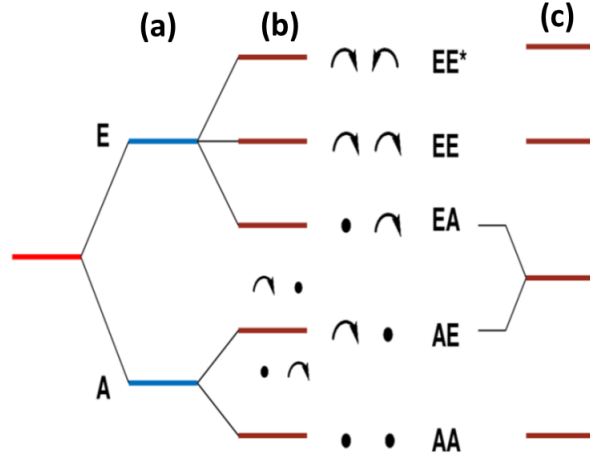


FIGURE I.7 – (a) dédoublement d'un niveau d'énergie d'une toupie symétrique dû à la rotation interne en présence d'une barrière de potentiel finie, les deux niveaux sont notés A et E. (b) Dédoublements des niveaux des énergies dans le cas d'une molécule contenant deux rotateurs non équivalents. (c) Dédoublements des niveaux des énergies dans le cas d'une molécule contenant deux rotateurs internes équivalents

pour la molécule de N-méthylacétamide qui contient deux groupes méthyles non équivalents, l'hamiltonien de rotation-torsion $\mathbf{H}_{RT}$ est donné par :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}_{RT} = & A' \mathbf{J}_z^2 + B' \mathbf{J}_x^2 + C' \mathbf{J}_y^2 - \Delta_J \mathbf{J}^4 - \Delta_{JK} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^2 - \Delta_K \mathbf{J}_z^4 \\
 & - \delta_J 2 \mathbf{J}^2 (\mathbf{J}_x^2 - \mathbf{J}_y^2) - \delta_K \{ \mathbf{J}_z^2, (\mathbf{J}_x^2 - \mathbf{J}_y^2) \} + f_1 \mathbf{p}_{\alpha_1}^2 + f_2 \mathbf{p}_{\alpha_2}^2 + f_{12} \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2} \\
 & + \frac{1}{2} V_{31} (1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2} V_{32} (1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12C} (1 - \cos 3\alpha_1) (1 - \cos 3\alpha_2) \\
 & + V_{12S} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 + (q_1 + q_{1J} \mathbf{J}^2 + q_{1K} \mathbf{J}_z^2) \mathbf{J}_z \mathbf{p}_{\alpha_1} \\
 & + (q_2 + q_{2J} \mathbf{J}^2 + q_{2K} \mathbf{J}_z^2) \mathbf{J}_z \mathbf{p}_{\alpha_2} + (r_1 + r_{1J} \mathbf{J}^2) \mathbf{J}_x \mathbf{p}_{\alpha_1} + \frac{1}{2} r_{1K} \{ \mathbf{J}_z^2, \mathbf{J}_x \} \mathbf{p}_{\alpha_1} \\
 & + (r_2 + r_{2J} \mathbf{J}^2) \mathbf{J}_x \mathbf{p}_{\alpha_2} + \frac{1}{2} r_{2K} \{ \mathbf{J}_z^2, \mathbf{J}_x \} \mathbf{p}_{\alpha_2} + (A_1 \mathbf{p}_{\alpha_1}^2 + A_2 \mathbf{p}_{\alpha_2}^2) \mathbf{J}_z^2
 \end{aligned} \tag{I.63}$$

$$\begin{aligned}
& + (B_1 \mathbf{p}_{\alpha_1}^2 + B_2 \mathbf{p}_{\alpha_2}^2 + B_{12} \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2}) \mathbf{J}_x^2 + (C_1 \mathbf{p}_{\alpha_1}^2 + C_2 \mathbf{p}_{\alpha_2}^2 + C_{12} \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2}) \mathbf{J}_y^2 \\
& - (\Delta_{1J} \mathbf{p}_{\alpha_1}^2 + \Delta_{2J} \mathbf{p}_{\alpha_2}^2) \mathbf{J}^4 - (\Delta_{1JK} \mathbf{p}_{\alpha_1}^2 + \Delta_{2JK} \mathbf{p}_{\alpha_2}^2) \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^2 \\
& - (\Delta_{1K} \mathbf{p}_{\alpha_1}^2 + \Delta_{12K} \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2}) \mathbf{J}_z^4 + q_{12p} \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2} (\mathbf{p}_{\alpha_1} + \mathbf{p}_{\alpha_2}) \mathbf{J}_z \\
& + q_{12m} \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2} (\mathbf{p}_{\alpha_1} - \mathbf{p}_{\alpha_2}) \mathbf{J}_z + r_{12p} \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2} (\mathbf{p}_{\alpha_1} + \mathbf{p}_{\alpha_2}) \mathbf{J}_x \\
& + r_{12m} \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2} (\mathbf{p}_{\alpha_1} - \mathbf{p}_{\alpha_2}) \mathbf{J}_x
\end{aligned}$$

Les différents paramètres intervenant dans cette équation sont décrits dans le chapitre III.3.

Pour les molécules contenant deux rotateurs non équivalents, les relations entre les paramètres d'énergie cinétique dans le système quasi-PAM (x, y, z) et ceux dans le système PAM (a, b, c) peuvent être obtenues en effectuant une rotation d'un angle θ autour de l'axe y [56].

$$\begin{bmatrix} z \\ x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \quad (\text{I.64})$$

Quelque soit le système d'axes dans lequel l'hamiltonien est obtenu, il s'agit ensuite de connaître ses valeurs propres (énergies). Il faut donc calculer les éléments de matrice de cet Hamiltonien dans une base de fonctions appropriées et ensuite diagonaliser cette matrice. Pour ce faire différents logiciels informatiques ont été conçus en vue de diagonaliser la matrice et prédire par la suite le spectre modélisé. Nous allons à présent décrire plus en détail les logiciels que nous avons utilisés.

4 Logiciels utilisés

4.1 Logiciel traitant la rotation pure : Loomis Wood Windows

Lors de l'étude de la molécule du sulfure de diméthyle (chapitre III.3), nous avons utilisé ce logiciel d'analyse spectrale graphique afin d'analyser la bande de torsion fondamentale ν_{15} du groupe méthyle. En effet, ce logiciel permet l'identification et l'analyse des spectres

de rotation dans la région spectrale de l'infrarouge lointain en utilisant une méthode rapide permettant de vérifier si notre attribution de raies est correcte. Il s'agit de la méthode de combinaison de différence des états inférieurs (**LSCD** : **L**ower **S**tate **C**ombination **D**ifference) expliquée en détail par Lodiga et al. [57]. Notons que lors de ma thèse, j'ai utilisé la version du logiciel spécifique aux toupies asymétriques rigides (sans tenir compte de la rotation interne) afin d'analyser les raies de la rotation pure (raies $AA \leftrightarrow AA$).

4.2 Logiciels traitant la rotation interne

Les codes informatiques disponibles dans la littérature peuvent être classés en se basant sur le système d'axes dans lequel l'hamiltonien est écrit. En effet, on peut distinguer des codes qui utilisent les systèmes d'axes PAM, RAM et des codes CAM (Combined Axes Method) qui combinent les deux méthodes précédemment mentionnées. Les performances de tels codes ne sont pas évidemment identiques mais ceci dépend plutôt des paramètres moléculaires (hauteur réduite de la barrière, constante de couplage rotation interne-rotation globale ρ ...) et de la symétrie de la molécule étudiée.

Dans ce qui suit, nous développerons les particularités du code *BELGI- C_s* [2, 3] écrit au LISA et du code *XIAM* [58] que j'ai utilisés durant ma thèse¹.

Le code *XIAM*

Ce code est dédié à l'étude des molécules possédant de 1 à 3 rotateurs internes : c'est une méthode « combinée » RAM et PAM d'où son nom « CAM ». En effet, les opérateurs intervenant dans l'hamiltonien de rotation-torsion sont modélisés dans le système d'axes Rho propre à chaque groupe de rotation interne (groupe méthyle). Au moment de la diagonalisation de la matrice, les valeurs propres seront retransformées dans le système d'axes principaux et ceci permet de déterminer les paramètres de la rotation, la distorsion centrifuge, la rotation interne et la barrière de potentiel. Les termes d'ordres supérieurs de l'hamiltonien décrivant le couplage entre la torsion et la rotation sont très peu nombreux.

Le code *XIAM* donne accès donc à la prédiction du spectre de rotation-torsion d'une manière assez rapide pour des barrières de potentiels relativement élevées. C'est pourquoi nous l'avons

1. Ces deux codes sont disponibles publiquement sur le site PROSPE (Programs for RObtational SPEctroscopy) de Z. Kisiel, <http://www.ifpan.edu.pl/kisiel/prospe.htm>

utilisé pour effectuer des analyses préliminaires, notamment sur la molécule de métacroléine (chapitre III.2). Cependant, si la barrière de potentiel est assez basse ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$), les raies de type E ne sont généralement pas reproduites à leur précision expérimentale. La raison de ce problème est que le code *XIAM* traite chaque état de torsion ν_t séparément, comme s'ils étaient isolés les uns des autres et produit donc une série de paramètres moléculaires pour chaque état. Cette approche « locale » du code *XIAM* empêche de traiter correctement les interactions entre états de torsion ν_t différents qui sont d'autant plus importantes que la barrière de potentiel est basse (car les états de torsion ν_t sont proches les uns des autres et interagissent fortement). Les états $E \leftrightarrow E$ sont les plus affectés par ces interactions de rotation-torsion. Le code *BELGI-C_s* décrit ci-après permet de s'affranchir de ce problème.

Le code *BELGI-C_s*

BELGI utilise la méthode des axes Rho (RAM) pour développer l'hamiltonien de rotation-torsion. Il est à noter qu'il existe deux versions pour ce code : une version spécifique pour les molécules C_s dont le squelette possède un plan de symétrie [2] ainsi qu'une version pour les molécules C_1 où le squelette n'en a pas [30].

Durant ma thèse, j'ai utilisé principalement la version *BELGI-C_s* pour les molécules d'acétate de vinyle, de thioformate de méthyle et d'acétate de butadiényle.

Notons que dans l'hamiltonien RAM (Eq. (I.47)) tous les opérateurs contenant l'angle de torsion α ou son moment conjugué à l'ordre zéro sont diagonaux en K . Tous les éléments de matrice non diagonaux en K proviennent de la partie rotationnelle de ce Hamiltonien. On peut donc effectuer la diagonalisation de la matrice associée à l'hamiltonien en deux étapes, celle de l'hamiltonien de torsion $\mathbf{H}_T$ (Eq. (I.48)) et ensuite celle de $\mathbf{H}_R$, $\mathbf{H}_{dis}$ et $\mathbf{H}_{int}$ (Eqs. (I.30), (I.49) et table I.2).

C'est cette propriété qui a permis à Herbst et ses collaborateurs de proposer pour la première fois une version numérique moderne de la méthode RAM. Ces auteurs ont appliqué cette méthode à une série de molécule, dont la molécule d'acétaldéhyde CH_3CHO [59] et de méthanol CH_3OH [60, 61].

Dans la méthode de Herbst et al. (utilisée dans le code *BELGI*), la matrice associée à l'hamiltonien de rotation-torsion de l'équation (I.47) est diagonalisée suivant une procédure en deux étapes.

Dans la première étape, seule la matrice associée à $\mathbf{H}_T$ est diagonalisée pour chaque valeur de K et de σ dans la base des fonctions suivantes [60] :

$$|Kk\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}|K\rangle e^{i(3k+\sigma)\alpha} \quad (\text{I.65})$$

Où k est un entier compris entre -10 et 10 , $|K\rangle$ est la fonction d'onde de rotation pour une toupie symétrique et σ est l'indicateur de symétrie ($\sigma = 0$ pour les raies A et $\sigma = \pm 1$ pour les raies E).

Les éléments de matrice de $\mathbf{H}_T$ (Eq. (I.48)) dans cette base sont :

$$\langle Kk\sigma|\mathbf{H}_T|Kk\sigma\rangle = F(3k + \sigma - \rho K)^2 + \frac{V_3}{2} + \frac{V_6}{2} \quad (\text{I.66})$$

$$\langle Kk'\sigma|\mathbf{H}_T|Kk\sigma\rangle = -\frac{V_3}{4}\delta_{k',k\pm 1} - \frac{V_6}{4}\delta_{k',k\pm 2} \quad (\text{I.67})$$

La matrice associée à $\mathbf{H}_T$ a les dimensions 21×21 et ses valeurs propres dans la base (I.59) obtenues après une fois la première étape de diagonalisation effectuée sont les énergies de torsion E_{tor} . Les vecteurs propres de torsion obtenus sont de la forme :

$$\sum_{k=-10}^{10} A_{3k+\sigma}^{K,\nu_t} \exp[i(3k + \sigma)\alpha]|K\rangle \quad (\text{I.68})$$

Ces vecteurs sont stockés et numérotés en termes des nombres quantiques K , σ et ν_t par ordre d'énergie croissant. Dans la deuxième étape, on utilise ces vecteurs propres de l'équation (I.62) multipliés par les fonctions d'onde du rotateur symétrique $|JKM\rangle$ pour diagonaliser le reste des termes de l'hamiltonien ($\mathbf{H}_R$, $\mathbf{H}_{dis}$ et $\mathbf{H}_{int}$) dans la base :

$$\sum_{k=-10}^{10} A_{3k+\sigma}^{K,\nu_t} \exp[i(3k + \sigma)\alpha]|JKM\rangle \quad (\text{I.69})$$

Le point important est que dans la deuxième étape on utilise l'ensemble des états de torsion ν_t jusqu'à une certaine troncature (généralement $\nu_t = 0, 1, 2, \dots, 8$ c'est-à-dire qui implique les 9 premiers états de torsion), troncature suffisante pour décrire correctement les états ν_t les plus bas. C'est ce qui vaut le nom de « méthode globale » au code *BELGI*, par rapport au code *XIAM* qui traite chaque état de torsion ν_t séparément.

Les éléments de matrice de $\mathbf{H}_{R(RAM)}$ (Eq. I.51) sont jusqu'à l'ordre deux :

$$\langle JK'\nu'_t\sigma | \frac{1}{2}(B+C)[\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_a^2 + A\mathbf{J}_a^2] JK\nu_t\sigma \rangle \quad (\text{I.70})$$

$$= \left(\frac{1}{2}(B+C)[J(J+1) - K^2] + AK^2 \right) \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,\nu_t} A_{3k'+\sigma}^{K,\nu'_t}$$

$$\langle JK'\nu'_t\sigma | \frac{1}{4}(B-C)[\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2] + A\mathbf{J}_a^2 JK\nu_t\sigma \rangle \quad (\text{I.71})$$

$$= \frac{(B-C)}{4} \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)}$$

$$\times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,\nu_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 2,\nu'_t} \delta_{K',K\pm 2}$$

$$\langle JK'\nu'_t\sigma | \frac{1}{2}D_{ab}[\mathbf{J}_a\mathbf{J}_+ + \mathbf{J}_a\mathbf{J}_- + \mathbf{J}_+\mathbf{J}_a + \mathbf{J}_-\mathbf{J}_a] JK\nu_t\sigma \rangle \quad (\text{I.72})$$

$$= D_{ab}(K \pm \frac{1}{2}) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \times \sum_{kk'} A_{3k+\sigma}^{K,\nu_t} A_{3k'+\sigma}^{K\pm 1,\nu'_t} \delta_{K',K\pm 1}$$

Le code « abc »

Les constantes déterminées par le code *BELGI-C_s* sont exprimées dans le système d'axes Rho (RAM). Ainsi, afin de pouvoir comparer leurs valeurs avec celles déterminées par le code *XIAM* ou avec les valeurs des calculs *ab initio*, il faut transformer ces paramètres dans le même système d'axes fourni par *XIAM*, c'est-à-dire le système d'axes principaux PAM. Le programme « abc » écrit par Hougen & Kleiner [62] permet d'effectuer cette transformation en réalisant une rotation du système d'axes Rho autour de l'axe (*c*). Il détermine les valeurs *A*, *B*, *C* dans le système d'axes principaux par diagonalisation du tenseur d'inertie (ce sont les valeurs propres de ce tenseur) et à partir de ces vecteurs propres on calcule aussi les angles ($\langle(i, a), \langle(i, b), \langle(i, c)$) que fait l'axe de symétrie du groupe méthyle avec les axes principaux (*a*, *b*, *c*).

Le code *BELGI-C_s-2Tops*

Pour la molécule de sulfure de diméthyle nous avons utilisé une version modifiée du code *BELGI-C_s-2Tops* initialement écrit pour une molécule contenant deux rotateurs internes non-équivalents, c'est-à-dire deux valeurs de barrières de potentiel différentes ainsi qu'un plan de symétrie à l'équilibre comme la molécule d'acétate de méthyle [63], le propionate de méthyle [64], trois isomères du benzaldéhyde de diméthyle [65] et l'éthyle méthyle cétone (ou butanone) [66].

Dans le code *BELGI-C_s-2Tops*, une procédure de diagonalisation en deux étapes similaires à celle utilisée dans le code *BELGI-C_s* a été adoptée. Dans la première étape, on diagonalise les termes de torsion de l'hamiltonien $\mathbf{H}_{torsion}$ (Eq. (6) de Ohashi et al. [56] et Eq. (3) de Tudorie et al. [63]) :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{torsion} = & [f_1 \mathbf{p}_{\alpha_1}^2 + \frac{1}{2} V_{31} (1 - \cos 3\alpha_1) + f_2 \mathbf{p}_{\alpha_2}^2 + \frac{1}{2} V_{32} (1 - \cos 3\alpha_2)] \\ & + f_{12} \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2} + V_{12S} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 + V_{12C} (1 - \cos 3\alpha_1) (1 - \cos 3\alpha_2) \end{aligned} \quad (\text{I.73})$$

Les indices 1 et 2 indiquent successivement le premier et le deuxième groupe méthyle de la molécule du sulfure de diméthyle. Les paramètres f_1 et f_2 sont les constantes de la rotation interne et multiplient les moments angulaires de l'énergie cinétique $\mathbf{p}_{\alpha_1}^2$ et $\mathbf{p}_{\alpha_2}^2$ des deux toupies, respectivement. La constante f_{12} décrit l'énergie cinétique d'interaction entre les deux toupies alors que V_{31} et V_{32} sont les barrières de potentiels de torsion des deux toupies. V_{12S} et V_{12C} sont des paramètres d'interaction qui multiplient les termes $\sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2$ et $(1 - \cos 3\alpha_1)(1 - \cos 3\alpha_2)$, respectivement.

Cette diagonalisation se fait dans la base des produits exponentiels :

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(3k_1 + \sigma_1)\alpha_1} \times e^{i(3k_2 + \sigma_2)\alpha_2} \quad (\text{I.74})$$

Où k_1 et k_2 sont deux entiers compris entre $-ktronc$ et $+ktronc$. Lors de nos calculs, nous avons fixé $ktronc$ à 10 comme dans le cas de l'acétate de méthyle [63], c'est-à-dire 441 fonctions de base de torsion ont été utilisées. Nous avons gardé 42 niveaux d'énergies de torsion $((2ktronc + 1) \times 2)$ pour la deuxième diagonalisation ce qui correspond aux six premiers états de torsion environ pour chaque toupie avec leurs différentes combinaisons. La deuxième diagonalisation consiste à diagonaliser la matrice de rotation-torsion

dont l'hamiltonien correspond à $\mathbf{H}_R + \mathbf{H}_{torsion-R}$. Ce dernier est décrit dans l'équation (I.57) [63]. Les termes de ce Hamiltonien sont générés en tenant compte de la symétrie permise et des produits hermitiens de la rotation ($\mathbf{J}_x^n \mathbf{J}_y^m \mathbf{J}_z^s$, n , m et s sont des entiers) et la torsion pour chacune des toupies $i = 1, 2$ ($\mathbf{p}_{\alpha_i}^m$, $\cos 3n\alpha_i$, $\sin 3s\alpha_i$, n , m et s sont des entiers).

Notons que pour la molécule de sulfure de diméthyle les deux toupies sont équivalentes ainsi pour des raisons de symétrie, plusieurs constantes spectroscopiques que nous avons utilisées lors de l'analyse du spectre sont égales ou bien opposées :

$$f_1 = f_2; f_{1K} = f_{2K}; V_{31} = V_{32}; V_{31J} = V_{32J} \quad (\text{I.75})$$

$$V_{31BC} = V_{32BC}; q_1 = q_2; q_{1J} = q_{2J}$$

Où les termes V_{31J} et V_{31BC} multiplient les opérateurs $(1 - \cos 3\alpha_1)\mathbf{J}^2$ et $(1 - \cos 3\alpha_1)(\mathbf{J}_x^2 - \mathbf{J}_y^2)$. Les termes q_1 et r_1 multiplient les opérateurs $\mathbf{J}_z \mathbf{p}_{\alpha_1}$ et $\mathbf{J}_x \mathbf{p}_{\alpha_1}$ et sont donc des termes de couplages entre la rotation interne et la rotation globale.

$$r_1 = -r_2 \quad (\text{I.76})$$

Suite à la diagonalisation de la matrice, nous obtenons les niveaux des énergies qui sont notés A1/A2, E1, E2, E3 et E4 (en utilisant les représentations irréductibles du groupe G_{18} qui est le groupe de permutation-inversion pour une molécule contenant deux rotateurs non-équivalents). Dans le cas du sulfure de diméthyle qui possèdent deux rotateurs internes équivalents les niveaux des énergies E1 et E2 obtenus avec *BELGI- C_s -2Tops* sont identiques et le groupe de permutation-inversion est G_{36} [67]. Dans la littérature sur la molécule de sulfure de diméthyle [68, 69] il existe aussi une autre notation (AA, EE, AE et EA) qui consiste à utiliser deux lettres pour chacun des groupes CH_3 . La connexion entre les notations de *BELGI- C_s -2Tops* et celles de la littérature est la suivante : $A \leftrightarrow AA$, $E_2 \leftrightarrow EE$, $E_3 \leftrightarrow AE$, $E_4 \leftrightarrow EA$.

Ajustement des paramètres (moindres carrés)

Les deux codes *XIAM* et *BELGI* permettent d'ajuster automatiquement les paramètres moléculaires de rotation pure (A , B , C), de distorsion centrifuge ($\Delta_J, \Delta_K, \Delta_{JK}, \delta_J, \delta_K, \dots$) et de rotation interne (V_3 , F , $\rho, \dots$) par une procédure de moindres carrés non linéaires que je ne décrirai pas ici. La déviation standard est définie à partir de la somme des carrés des énergies

(ou fréquences) observées moins celles calculées, divisées par le nombre de raies moins le nombre de paramètres utilisés :

$$S = \sqrt{\sum \frac{(obs - calc)^2}{N_{raies} - N_{par.}}} \quad (I.77)$$

Où la somme porte sur l'ensemble des données expérimentales. L'écart-type (déviations standard) est une mesure de la qualité du « fit ». L'erreur quadratique moyenne (« root-mean-square » ou *rms*) est :

$$rms = \sqrt{\sum \frac{(obs - calc)^2}{N_{raies}}} \quad (I.78)$$

5 Calcul *ab initio*

Lors de l'étude spectroscopique d'une nouvelle molécule et notamment en l'absence de travaux antérieurs, il est très utile d'effectuer des calculs de chimie quantique (calcul *ab initio*) afin d'obtenir une idée préliminaire sur la (ou les) structure(s) géométrique(s) la (ou les) plus stable(s), leurs constantes de rotation pure et de rotation interne. Pour ce faire, nous utilisons le logiciel *GAUSSIAN 09* [29] qui permet d'optimiser ces structures avec différentes méthodes.

5.1 Analyse conformationnelle

Nous commençons généralement l'analyse conformationnelle par une géométrie de référence pour laquelle nous calculons l'énergie.

Ensuite, nous varions systématiquement les angles dièdres de la molécule et nous calculons l'énergie pour chaque géométrie. Ceci permet de classer les conformères selon leurs valeurs d'énergie. Nous utilisons d'abord la théorie MP2 (Møller Plesset perturbation theory of second order, [70]) avec un niveau de 6-311G++(d,p), une méthode fréquemment utilisée dans l'étude des molécules d'acétates (par exemple l'acétate de n-hexyle [36]). L'étape suivante consiste à sélectionner toutes les géométries dont l'énergie relative est inférieure à 5 kJ.mol⁻¹ c'est-à-dire les géométries pour lesquelles nous pouvons observer les spectres de rotation dans les conditions du jet moléculaire. Ensuite nous avons aussi calculé les énergies de ces conformères en utilisant d'autres méthodes de calcul telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), notamment la fonctionnelle B3LYP (Becke – 3 paramètres- Lee, Yang, Parr) [71, 72] ainsi que la méthode du cluster couplé CCSD (Coupled Cluster Singles and Doubles) en combinaison avec différentes bases afin de nous assurer que les énergies relatives des conformères étudiés sont les mêmes quelque soit la méthode et la base utilisées.

5.2 Calcul *ab initio* des paramètres de rotation

Les calculs *ab initio* permettent également de fournir des valeurs pour les constantes de la rotation pure A , B et C ainsi que pour les constantes de la distorsion centrifuge Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_J et δ_K dans le système d'axes principaux. Néanmoins, les paramètres spectroscopiques obtenus à partir des différents fichiers de calculs « output » issus de *GAUSSIAN 09* sont exprimés dans le système de coordonnées cartésiennes. Ainsi, nous utilisons un programme appelé « rotation » [73] qui permet de transformer les paramètres moléculaires dans le système d'axes principaux.

5.3 Calcul de la barrière de rotation interne

Les calculs de chimie quantique permettent aussi de déterminer la hauteur de la barrière de potentiel V_3 . Cette valeur correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'énergie de l'état de transition. Il existe deux méthodes pour le calcul *ab initio* des barrières de potentiel de la rotation interne :

- La première méthode est utilisée dans le chapitre IV.1 et elle consiste à tourner l'angle de la torsion avec un pas de 10° et à calculer à chaque étape l'énergie potentielle de l'état fondamental pour tracer finalement sa variation en fonction de l'angle de torsion. Ainsi, la hauteur de la barrière de potentiel V_3 est la différence entre l'énergie maximale et celle minimale, comme indique la figure IV.4.
- La deuxième méthode se base aussi sur le même principe de calcul de différence des énergies sauf que les valeurs de l'état fondamental et de l'état de transition sont déduites directement des calculs de *GAUSSIAN 09* en effectuant une optimisation de l'énergie de l'état fondamental et une deuxième optimisation de l'état de transition. Cette méthode est utilisée lors de l'étude de la torsion de la molécule de l'acétate de butadiényle (chapitre IV.2).

Nous utilisons évidemment plusieurs méthodes de calculs (MP2, B3LYP, CCSD,...) et différentes bases afin de comparer les valeurs obtenues de V_3 .

Les calculs de chimie quantique permettent aussi de déterminer d'autres paramètres de structure tels que la valeur de la constante de rotation interne F (Eq.(I.44)) ou la direction de l'axe de symétrie du groupe CH_3 dans la molécule.

Chapitre II

Partie expérimentale

Sommaire

1	Enregistrement des spectres microondes	62
2	Enregistrement des spectres millimétriques	64
2.1	Spectromètre à haute résolution de Lille	64
2.2	Spectromètre millimétrique d'Aix-la-Chapelle	65
3	Spectre infrarouge lointain	65

Durant mes travaux de thèse, j'ai étudié quatre molécules contenant un (ou deux) rotateurs internes CH_3 . Pour ce faire, j'ai utilisé une variété de spectromètres fonctionnant dans les régions spectrales microonde, millimétrique et infrarouge lointain.

1 Enregistrement des spectres microondes

Pour l'étude des spectres de rotation dans la région microonde, j'ai utilisé deux spectromètres à transformée de Fourier couplés à un jet moléculaire (en anglais, « Molecular-Beam Fourier Transform Microwave » ou MB-FTMW) qui se trouvaient à l'université d'Aix-la-Chapelle (Aachen, Allemagne). Ces travaux se sont déroulés en collaboration avec le groupe de spectroscopie moléculaire dirigé par le Pr. Wolfgang Stahl.

L'un de ces spectromètres dans le domaine microonde couvre la région spectrale comprise entre 2 et 26.5 GHz (Figure II.1.(a)). On commence souvent les mesures dans cette région spectrale qui correspond à de faibles valeurs du nombre quantique de rotation J . Ensuite nous complétons les mesures microondes avec le deuxième spectromètre qui couvre la région spectrale comprise entre 26.5 et 40 GHz (Figure II.1.(b)).

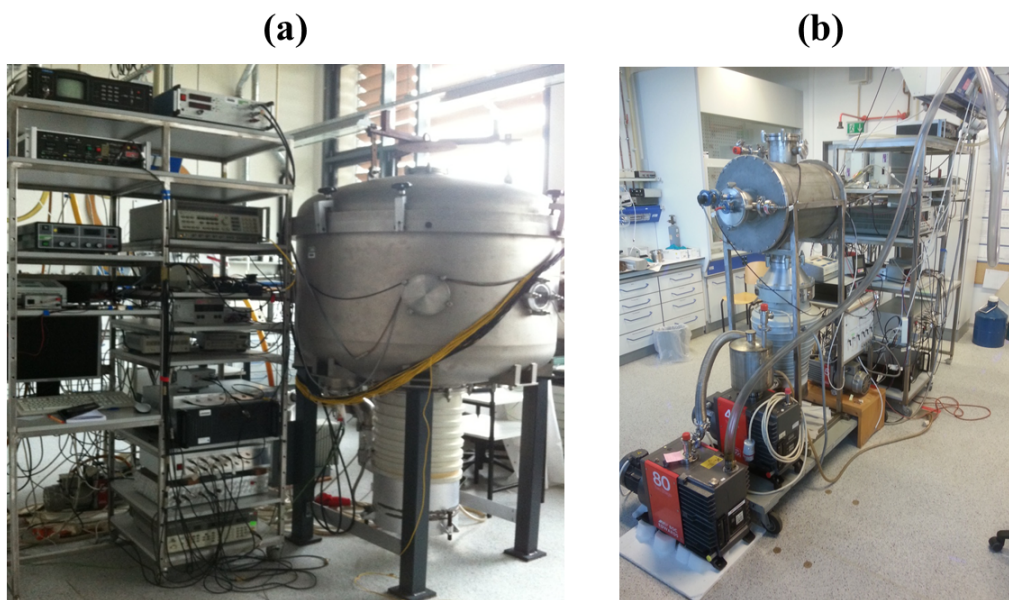


FIGURE II.1 – (a) Spectromètre à transformée de Fourier couplé au jet moléculaire qui couvre la région spectrale entre 2–26.5 GHz. (b) Spectromètre à transformée de Fourier couplé au jet moléculaire qui couvre la région spectrale entre 26.5–40 GHz

Notons que la température de rotation dans le jet moléculaire atteint environ 2 K. Ceci permet de n'observer que les conformères les plus bas en énergie, c'est-à-dire les structures géométriques ayant une énergie relative inférieure à 5 kJ/mol dans la majorité des cas. C'est pour cette raison que je me suis limité à l'étude de seulement un conformère (le plus stable) pour chaque isomère *E* et *Z* de l'acétate de butadiényle (chapitre IV.2). Notons également que cette basse température du jet permet de n'observer que les transitions rotationnelles ayant des valeurs de nombres quantiques *J* et *K* assez basses. Le spectre est donc simplifié par rapport à un spectre à température ambiante et cela permet de démarrer souvent l'analyse.

Le principe de fonctionnement des deux spectromètres est détaillé par Grabow et al. [74] et par Mouhib [45] et nous ne le décrivons ici que brièvement. Le mode opératoire est le suivant. L'échantillon est d'abord propulsé sous sa forme gazeuse, à travers la buse, dans la cavité. Afin d'éviter tout risque de contamination avec les molécules de l'air, une pompe à diffusion permet d'atteindre une pression de 10^{-6} à 10^{-7} mbar. Ainsi, l'échantillon se refroidit à une température de 1–3 K par effet Joule-Kelvin. Ensuite, des pulses microondes permettent de polariser la molécule. Il existe deux miroirs dans la cavité, dont l'un est mobile, qui servent comme résonateur. Il suffit de déplacer ce miroir mobile pour changer la fréquence de l'onde d'excitation. Le signal émis par la molécule est collecté alors par un enregistreur qui l'analyse et le transforme en une fonction de Fourier.

Il est important de mentionner qu'il existe deux méthodes pour injecter l'échantillon dans la cavité de mesure. La première consiste à préparer un mélange de 1% en volume de la molécule à étudier dans un gaz inerte (gaz porteur) comme l'hélium à une pression totale entre 50–100 kPa. Ce mélange peut alors être détendu dans la cavité. Nous utilisons cette méthode dans le cas des molécules suffisamment volatiles comme les molécules du sulfure de diméthyle (chapitre III.3), d'acétate de vinyle (chapitre IV.1) et de méthacroléine (chapitre III.2). En revanche, si la pression de vapeur de la molécule est assez faible (molécule de taille assez grande) comme dans le cas de l'acétate de butadiényle (chapitre IV.2), nous modifions légèrement la manière d'introduire l'échantillon dans la cavité. En effet, nous utilisons un petit morceau d'environ 5 cm de « pipe cleaner » (une petite brosse du type cure-pipe) à l'entrée de la cavité. Nous mettons quelques gouttes de l'échantillon sur ce « pipe cleaner » et nous utilisons un flux d'hélium à une pression entre 150–200 kPa afin de guider la substance à mesurer vers l'intérieur de la cavité. Notons que pour cette méthode, les intensités des raies rotationnelles ne sont pas très fiables mais ça reste quand même une méthode ef-

ficace pour étudier les molécules organiques assez lourdes comme les molécules odorantes [37].

Dans le cas de molécules ou il n'existe pas de données spectroscopiques antérieures, nous utilisons le mode « scan » du spectromètre, c'est-à-dire que nous effectuons un enregistrement assez rapide à basse résolution du spectre de rotation comme nous l'avons fait pour la molécule d'acétate de butadiényle (chapitre IV.2). Ceci permet d'avoir une idée préliminaire sur les positions et les structures typiques des raies. Ensuite comme expliqué dans la partie IV.2, nous utilisons le mode « haute résolution » du spectromètre afin de déterminer les fréquences des raies de rotation à la précision expérimentale égale à 2 kHz pour les raies isolées. Notons que pour ce mode, les raies de rotation sont présentées sous la forme de doublets (Figures III.10, IV.5.(b), IV.11) dus à l'effet Doppler. En effet, ces doublets correspondent aux deux irradiances émises lorsque les molécules se propagent dans la direction du faisceau moléculaire et celle inverse. La fréquence de la transition de rotation est alors déterminée par calcul de la moyenne entre les positions de ces deux raies.

2 Enregistrement des spectres millimétriques

J'ai utilisé pendant ma thèse deux spectromètres fonctionnant dans cette région spectrale : le spectromètre millimétrique à haute résolution basé au laboratoire Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) à Lille ainsi que le spectromètre millimétrique à source modulées basé à Aix-la-Chapelle (Aachen, Allemagne).

2.1 Spectromètre à haute résolution de Lille

Il s'agit d'un spectromètre millimétrique et submillimétrique basé sur des multiplicateurs de fréquence installé et développé au sein du laboratoire PhLAM à Lille par Drs. Laurent Margulès et Romain A. Motiyenko [75]. Ce spectromètre est dédié à l'analyse des spectres de rotation dans la gamme entre 150–990 GHz. Nous l'avons utilisé lors de l'enregistrement du spectre de la molécule de S-thioformate de méthyle dans les régions spectrales 150–220 GHz, 225–330 GHz et 400–660 GHz (chapitre III.1). La précision expérimentale des raies isolées sur le spectre est estimée à 30 kHz.

La technique de multiplication de fréquence d'un synthétiseur basée sur les diodes à barrière Schottky permet de mesurer plusieurs spectres de rotation dans une large gamme de fréquences tout en gardant une résolution, précision et sensibilité optimales. La cellule

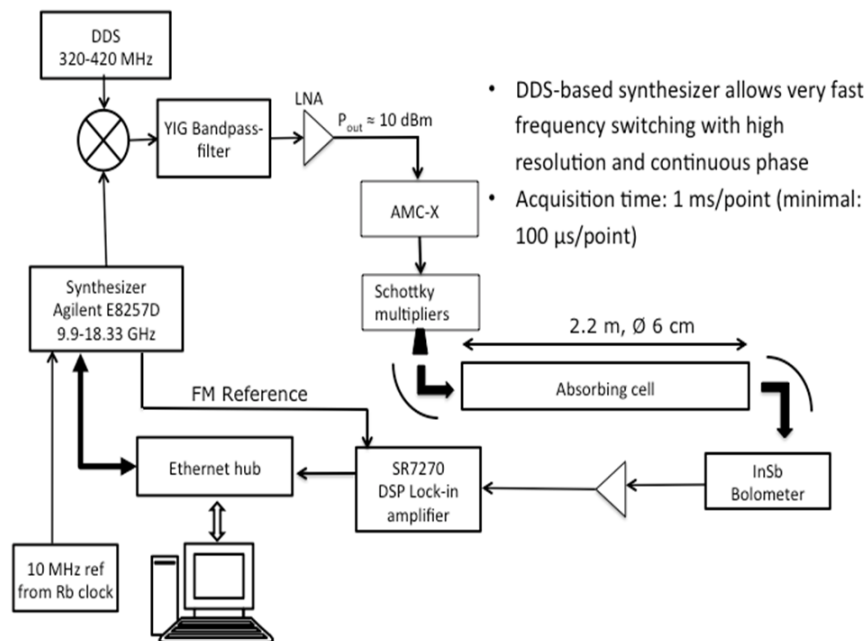


FIGURE II.2 – Schéma du spectromètre millimétrique et submillimétrique à base de multiplieurs de fréquence (PhLAM, Lille)

d'absorption est un tube en acier inoxydable (diamètre 6 cm, longueur 2.2 m). Le détecteur utilisé est un bolomètre à électrons chauds (QMC Instruments, Ltd). Ainsi, le signal de sortie du détecteur est amplifié par un amplificateur à faible bruit et introduit dans l'amplificateur synchrone SR 7270 DSP (voir figure II.2).

2.2 Spectromètre millimétrique d'Aix-la-Chapelle

Il s'agit d'un spectromètre millimétrique à source modulée que nous avons utilisé pour enregistrer le spectre de la molécule de sulfure de diméthyle (chapitre III.3) entre 50–110 GHz. La précision expérimentale de cet instrument est estimée à 40 kHz pour les raies isolées [76].

3 Spectre infrarouge lointain

Nous avons enregistré le spectre du sulfure de diméthyle dans la région spectrale comprise entre 50–340 cm^{-1} afin d'étudier la bande de torsion ν_{15} du groupe méthyle. Pour ce faire, nous avons utilisé le spectromètre de type *BRUKER IFS125HR FT* de la ligne AILES couplé au rayonnement brillant du synchrotron français SOLEIL [77, 78] et à la cellule cryogénique

développée par F.K. Tchana et al. [79]. Cette cellule cryogénique a permis d’obtenir un spectre refroidi à $T = 205$ K ce qui simplifie le spectre et permet son analyse. L’instrument a été équipé d’un diviseur de faisceau (Mylar/Si beamsplitter) et évacué à une pression de 5×10^{-3} Pa afin de minimiser l’absorption du dioxyde de carbone et de la vapeur d’eau. Au total 304 interférogrammes ont été enregistrés et moyennés. Nous avons pris le rapport des spectres sur un spectre enregistré avec la cellule vide à une résolution de 0.048 cm^{-1} pour assurer le meilleur rapport signal/bruit. La résolution spectrale était de 0.0012 cm^{-1} . Le spectre obtenu a été calibré en utilisant les données spectroscopiques de HITRAN [80] pour les molécules de CO_2 et H_2O . La précision de mesure était d’environ 0.0005 cm^{-1} pour des raies bien isolées. Pour notre expérience le spectre a été enregistré à une température régulée de $203(2)$ K sur tout le parcours optique avec une pression de 0.42 ± 0.01 mbar de l’échantillon de sulfure de diméthyle [81].

Chapitre III

Spectroscopie de molécules d'intérêt astrophysique et/ou atmosphérique

Sommaire

1	Molécule de thioformate de méthyle	68
1.1	Travaux de spectroscopie antérieurs sur la molécule de S- thioformate de méthyle MSCHO	69
1.2	Synthèse chimique	70
1.3	Mesures millimétriques	71
1.4	Analyse spectrale	72
1.5	Discussion	75
2	Molécule de méthacroléine	83
2.1	Mesures microondes	83
2.2	Analyse des données microondes	83
3	Molécule de sulfure de diméthyle (DMS)	85
3.1	Travaux antérieurs	85
3.2	Spectre de l'état de torsion fondamental : Spectre microonde et millimétrique	88
3.3	Analyse de la bande de torsion ν_{15} : Spectre infrarouge lointain . .	91
3.4	Discussion	96

1 Molécule de thioformate de méthyle

La molécule de thioformate de méthyle $\text{CH}_3\text{S-C(O)H}$ et son isomère $\text{CH}_3\text{O-C(S)H}$ appartiennent à la famille des complexes organiques contenant un atome de soufre. Cette espèce correspond à la molécule de formiate de méthyle $\text{CH}_3\text{O-C(O)H}$ où l'un des atomes d'oxygène est substitué par un atome de soufre. En se basant sur les travaux de Cernicharo et al. [23] qui tentent à démontrer que la détection d'une espèce organique contenant un atome de soufre suit souvent celle de son analogue oxygéné, les astronomes ont suggéré que la molécule de thioformate de méthyle pourrait être également détectée dans le milieu interstellaire. La molécule de formiate de méthyle étant une espèce relativement abondante dans le milieu interstellaire pour laquelle de nombreuses raies moléculaires ont permis son identification [8, 9], il est permis de penser que son équivalent soufré est aussi probablement présent.

En 2014 Senent et ses collaborateurs [47] ont utilisé des méthodes de chimie quantique et réalisé des calculs *ab initio* de haut niveau développés en vue de déterminer les propriétés spectroscopiques (constantes de rotation pure, de distorsion centrifuge, barrière de potentiel entravant la rotation interne...). Ces auteurs ont ainsi caractérisé les géométries possibles ainsi que les valeurs d'énergies relatives pour les molécules de thioformate de méthyle $\text{CH}_3\text{S-C(O)H}$ et $\text{CH}_3\text{O-C(S)H}$.

La figure III.1 montre les différentes structures géométriques possibles pour la molécule de thioformate de méthyle obtenues par Senent et al. [47]. On distingue deux espèces, selon le positionnement de l'atome de soufre, appelées S-thioformate de méthyle ($\text{CH}_3\text{S-C(O)H}$) ou **MSCHO** et O-thioformate de méthyle ($\text{CH}_3\text{O-C(S)H}$) ou **MOCHS**. De plus pour chacune de ces espèces, deux conformères existent avec soit le groupe méthyle en position *cis*-, soit en position *trans*- par rapport à la liaison C=O . Le conformère *cis*- S-thioformate de méthyle $\text{CH}_3\text{S-C(O)H}$ est la structure la plus stable se trouvant 4372.2 cm^{-1} en dessous du conformère *cis*-O-thioformate $\text{CH}_3\text{O-C(S)H}$. On voit aussi dans la figure III.1 que la différence d'énergie entre le conformère *cis* et *trans* du $\text{CH}_3\text{S-C(O)H}$ est de 1134 cm^{-1} en faveur du conformère *cis* tandis qu'elle est de 1963.6 cm^{-1} pour les formes *cis* et *trans* de la molécule $\text{CH}_3\text{O-C(S)H}$. Lors de mes travaux de thèse, je me suis particulièrement intéressé à la molécule du *cis*- S-thioformate de méthyle $\text{CH}_3\text{S-C(O)H}$ car elle correspond à l'énergie relative la plus basse (c'est-à-dire à l'espèce la plus stable). Sa probabilité d'être détectée dans le milieu interstellaire est donc vraisemblablement la plus grande.

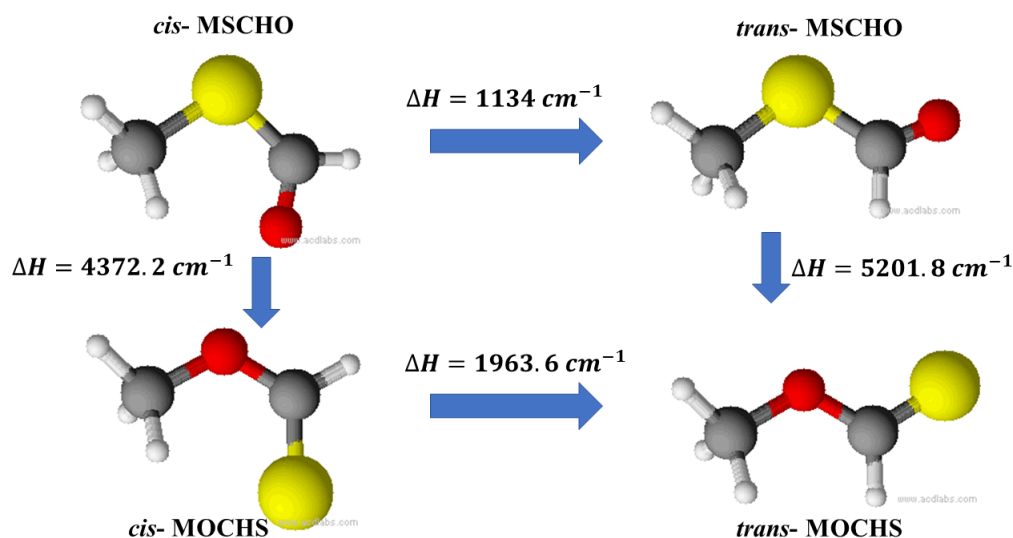


FIGURE III.1 – (D’après Senent et al. [47]) Énergies relatives des conformères *cis* et *trans* des molécules S-thioformate de méthyle ($\text{CH}_3\text{S-CHO}$ ou MSCHO) et de O-thioformate de méthyle ($\text{CH}_3\text{O-CHS}$ ou MOCHS). Les valeurs des énergies relatives de ces conformères en cm^{-1} ont été déterminées lors des travaux de Senent et al.

1.1 Travaux de spectroscopie antérieurs sur la molécule de S-thioformate de méthyle MSCHO

Avant que je ne débute mes travaux de thèse il n’existait sur cette molécule que deux travaux antérieurs relativement anciens effectués par Jones et al. en 1976 [82] et par Caminati et al. en 1981 [83]. Jones et al. ont enregistré à basse résolution le spectre microonde entre 10 et 41 GHz et le spectre infrarouge du thioformate de méthyle entre 50 et 4000 cm^{-1} . Ils ont attribué la plupart des centres de bandes du spectre infrarouge de cette molécule et ont étudié leurs contours. Pour le spectre microonde obtenu à température ambiante ces auteurs ont effectué près de 40 mesures pour des valeurs du nombre quantique de rotation allant jusque $J = 20$ mais ils n’ont cependant pas pu mesurer les dédoublements A–E dus à la rotation interne. Leurs calculs *ab initio* effectués au niveau SCF (**S**elf **C**onsistent **F**ield) leur ont permis de conclure que les raies mesurées dans le domaine microonde correspondaient au conformère *cis*- MSCHO. Jones et al. ont également mesuré les valeurs du moment dipolaire électrique par effet Stark ($\mu_a = 1.58(5) \text{ D}$ et $\mu_b = 0.43 \text{ D}$).

En 1981 Caminati et al. ont re-enregistré le spectre microonde de la molécule de thioformate de méthyle entre 10 et 40 GHz avec une cellule refroidie à 235 K. La précision de leurs mesures était de 0.1 MHz. Ils ont aussi effectué des mesures de double résonance

microonde-microonde ce qui leur a permis de confirmer l'identification des raies de type E. Au total Caminati et al. ont mesuré 22 raies A et 15 raies E jusque $J = 20$. Les raies ont été analysées avec une méthode qui est en fait basée sur la même approche que celle utilisée dans le code *XIAM* décrit dans la partie théorique (I.4.2) où les termes de l'hamiltonien de rotation-torsion sont d'abord établis dans le système d'axes Rho (RAM) et où les paramètres moléculaires sont ensuite transformés dans le système principal d'inertie (PAM). Caminati et al. ont ajusté leurs raies A et E à l'aide de 11 paramètres (les 3 constantes de rotation pure A , B et C , les 5 constantes de distorsion centrifuge dans la réduction A de Watson Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_J et δ_K , la hauteur de la barrière de rotation interne V_3 , les angles entre le système d'axes RAM et PAM et le moment d'inertie du groupe CH_3 , I_α). Les valeurs observées-calculées obtenues par la procédure d'ajustement automatique des paramètres spectroscopiques (« fit ») de Caminati et al. [83] restent cependant élevées pour un certain nombre de raies à hautes valeurs de J , allant jusqu'à 5.7 MHz.

Il est donc clair que ces mesures microondes n'étaient pas suffisamment complètes pour extrapoler cette modélisation à plus hautes fréquences (et donc avec des valeurs du nombre quantique J plus élevées) ni par conséquent pour analyser les données astrophysiques collectées par les radiotélescopes de l'IRAM (Institut de radioastronomie Millimétrique, Espagne) et d'ALMA (Atacama Large Millimeter/submillimeter Array) qui couvrent les régions spectrales comprises entre 67–282 GHz et 84–720 GHz, respectivement.

Nous avons donc décidé de compléter les mesures de Caminati et al. à plus hautes fréquences d'une part, et d'autre part d'utiliser un modèle théorique et un code adapté aux dédoublements de rotation interne.

Le premier défi auquel j'ai été confronté lors de l'étude expérimentale du S-thioformate de méthyle a été sa synthèse chimique. En effet cette molécule n'est pas commercialisée chez les fournisseurs habituels de produits chimiques (Sigma Aldrich, etc...). Grâce à une collaboration avec le Dr. J-C Guillemain de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR) j'ai pu participer à la synthèse de cette molécule, décrite ci-dessous.

1.2 Synthèse chimique

Nous avons utilisé une méthode légèrement modifiée par rapport à celle décrite par Hersh Field et Schmir [84] pour la synthèse du MSCHO. Nous avons ajouté la molécule de méthaneethiol (ou méthylmercaptan) (CH_3SH) à l'anhydride formique-acétique, à une température allant de 5 à 10°C. Le flacon contenant le mélange est maintenu fermé et en

agitation pendant 36 heures à une température de 35°C (la réaction chimique ayant lieu est montrée dans la figure III.2). Ensuite, nous avons distillé la solution obtenue à l'aide d'une courte colonne vigreux (20 cm). La première fraction obtenue (point d'ébullition b.p < 90°C) contient le S-thioformate de méthyle ainsi que environ 30% d'acide acétique et d'acide formique. Nous avons alors utilisé une procédure de purification du produit qui consiste à effectuer une distillation sous vide avec deux pièges refroidis à -50°C afin d'éliminer l'acide acétique et l'acide formique. Le S-thioformate de méthyle a été condensé dans un troisième piège refroidi à -90°C .

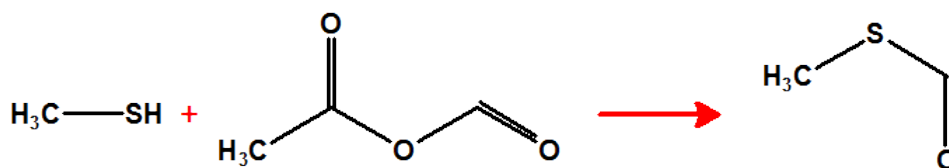


FIGURE III.2 – Synthèse de la molécule de MSCHO à partir de la molécule de méthanethiol et l'anhydride formique-acétique

Une fois la synthèse chimique de la molécule de MSCHO effectuée, je me suis rendu au laboratoire de **Ph**ysique des **L**asers, **A**tomes et **M**olécules (PhLAM) à Lille où nous avons enregistré son spectre millimétrique.

1.3 Mesures millimétriques

Grâce à une collaboration avec les Drs. Laurent Margulès et Roman A. Motiyenko du laboratoire PhLAM de Lille, nous avons pu utiliser le spectromètre à haute résolution de Lille décrit dans la partie expérimentale (chapitre II) afin de mesurer pour la première fois le spectre de rotation du S-thioformate de méthyle dans les régions spectrales millimétriques comprises entre 150–330 GHz et 400–660 GHz. L'étude spectrale au laboratoire de la molécule dans cette région est nécessaire pour les astronomes car en exploitant ces données expérimentales nous pouvons obtenir des paramètres spectroscopiques dans un large domaine de fréquences avec une précision optimale.

Le spectre obtenu est enregistré à température ambiante proche de 300 K. Ce spectre est très dense comme le montrent les figures III.3 et III.4 car il contient non seulement des raies de rotation de l'état de torsion fondamental du groupe CH_3 notées $\nu_t = 0 \leftarrow 0$ mais également des raies de rotation des états de torsion excités $\nu_t = 1 \leftarrow 1$, $\nu_t = 2 \leftarrow 2$. La

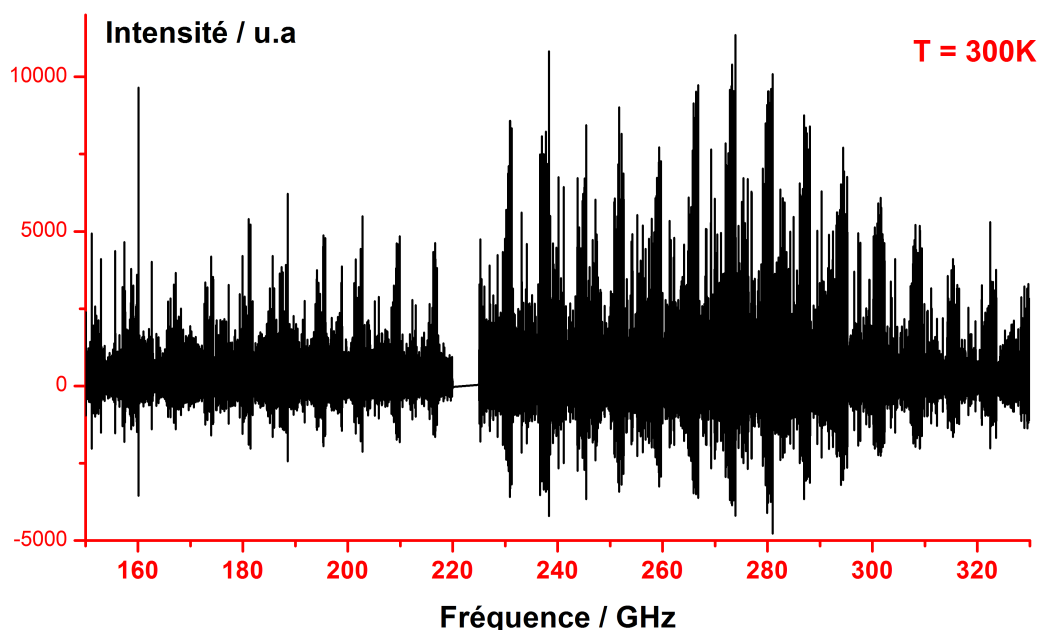


FIGURE III.3 – Spectre millimétrique de la molécule de S-thioformate de méthyle enregistré au laboratoire PhLAM de Lille à 300 K entre 150–220 GHz et 225–330 GHz

fréquence du mode de torsion ν_{18} pour le *cis*-MSCOH est prédite à 90 cm^{-1} par les calculs *ab initio* de Senent et al. [47]. D'autres modes de vibration à basses fréquences peuvent aussi être responsables de raies de rotation pure observées dans le spectre, comme le mode de torsion du groupe CO (ν_{17}) prédit par Senent et al. [47] à 250 cm^{-1} , le mode de pliage de la liaison OCS (ν_{11}) ou le mode de pliage de la liaison CSC (ν_{12}) observés dans les spectres infrarouges à 320 cm^{-1} et 245 cm^{-1} respectivement [82].

Dans mon travail de thèse je me suis concentré uniquement sur les raies appartenant à l'état de torsion fondamental du groupe CH_3 $\nu_t = 0 \leftarrow 0$ de la molécule de *cis*-MSCHO. L'analyse du spectre millimétrique de la molécule MSCHO a nécessité un modèle théorique adéquat afin de le reproduire à la précision expérimentale estimée à 30 kHz pour les raies isolées.

1.4 Analyse spectrale

Pour démarrer l'analyse spectrale, je me suis basé sur les travaux antérieurs effectués dans la région spectrale microonde. J'ai commencé par un ajustement automatique ou « fit » des raies mesurées entre 10–41 GHz par Jones et al. et Caminati et al. Mon objectif était d'affiner les constantes de la rotation pure et les paramètres de la rotation interne en

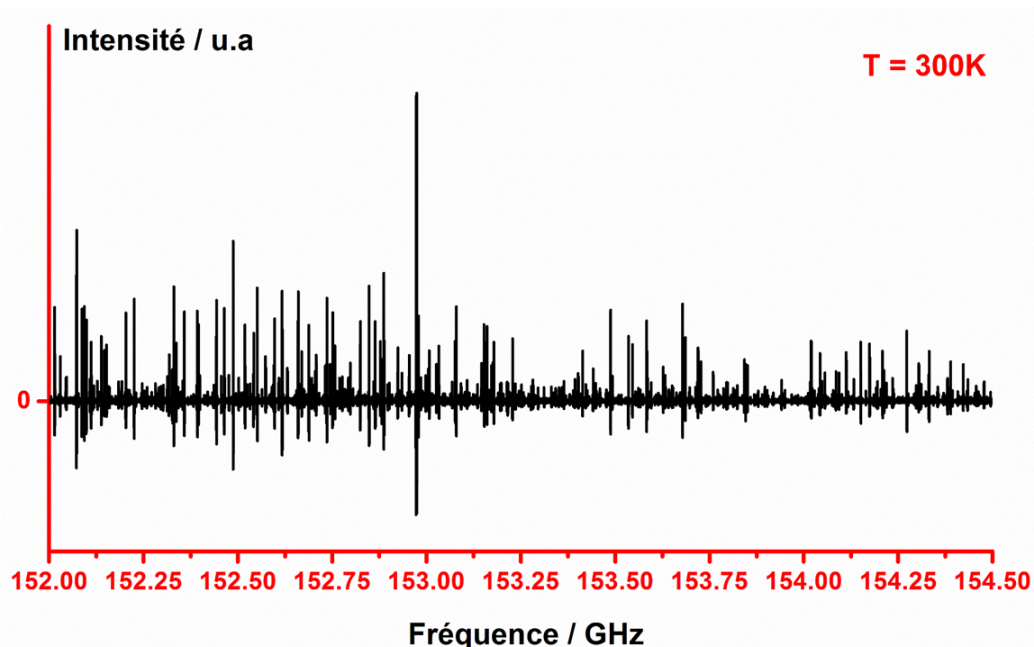


FIGURE III.4 – Section du spectre millimétrique du S-thioformate de méthyle mesuré au laboratoire PhLAM de Lille entre 152 et 154.5 GHz. On remarque la présence d’une raie très intense située un peu avant 153 GHz (voir figure III.5)

utilisant le traitement théorique et la méthode « Rho Axis Method » (RAM) intégré dans le code *BELGI-C_s* (chapitre I.4). Ce code a en effet démontré son efficacité pour traiter des molécules contenant un rotateur interne CH₃ [2]. Le fit des raies publiées dans la littérature avec le code *BELGI-C_s* bien que préliminaire m’a permis d’avoir une première prédiction du spectre millimétrique entre 150 GHz et 300 GHz pour les raies de rotation pure de l’état de torsion fondamentale $\nu_t = 0 \leftarrow 0$. La figure III.5 montre les calculs préliminaires de *BELGI-C_s* en comparaison avec le spectre millimétrique enregistré dans un intervalle de 2.5 GHz (entre 152 et 154.5 GHz). Selon Jones et al. [82], le moment dipolaire pour cette molécule est maximal dans la direction de l’axe *a* ($\mu_a = 1.52\text{D}$; $\mu_b = 0.43\text{D}$). Ainsi, j’ai commencé mon analyse spectrale par la recherche des raies de type *a*.

J’ai identifié d’abord les raies de la branche R de type *a* qui correspondent à des valeurs du nombre quantique $K_a = 0$. A titre d’exemple, la figure III.5 présente la transition rotationnelle très intense qui apparaît également dans la figure III.4, il s’agit de la transition $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c} = 21_{021} \leftarrow 20_{020}$. Les valeurs des fréquences prédites à partir du fit des données microondes de Caminati et al. avec le code *BELGI-C_s* et les valeurs des fréquences expérimentales différaient d’environ 7 MHz. Par une procédure itérative, j’ai inclus l’ensemble

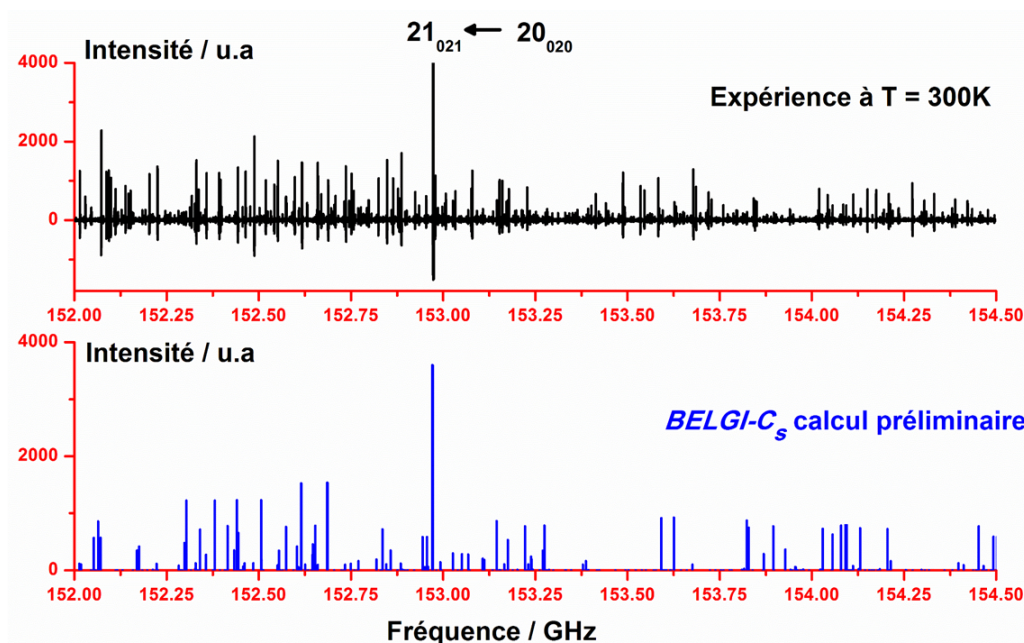


FIGURE III.5 – Partie supérieure : Spectre millimétrique de la molécule de S-thioformate de méthyle observé au laboratoire PhLAM de Lille entre 152 et 154.5 GHz. Partie inférieure : spectre calculé avec le code *BELGI-C_s* à partir d'un ajustement des données microondes de Caminati et al. [83]

de raies attribuées dans le calcul avec *BELGI-C_s* en augmentant progressivement la valeur des nombres quantiques J et K_a , afin d'améliorer la précision des paramètres spectroscopiques de la rotation. Ceci m'a permis d'effectuer une nouvelle prédiction avec les constantes mises à jour afin d'identifier plus de raies sur le spectre expérimental. Après attribution des raies de type a , j'ai également réussi à identifier des raies de type b bien qu'elles soient peu intenses.

Notons que lors de l'analyse du spectre, j'ai identifié aussi bien les raies de type A que les raies de type E dues à la rotation interne. Au total, 2254 raies rotationnelles ont été attribuées avec des fréquences comprises entre 150 GHz et 660 GHz et des valeurs des nombres quantiques J et K_a qui vont jusqu'à 70 et 15, respectivement. La déviation standard sans unité obtenue est égale à 0.92 et 34 paramètres spectroscopiques de rotation pure, distorsion centrifuge, de rotation interne et d'interaction entre rotations pure et interne ont été déterminés. Nous avons décidé de fixer un poids ($1/\Delta\nu^2$) correspondant à une incertitude expérimentale sur les fréquences ($\Delta\nu$) estimée à 30 kHz pour les raies isolées de notre spectre millimétrique enregistré à Lille, à 100 kHz pour les raies présentant un rapport signal/bruit ($\frac{S}{N}$) faible et à 150 kHz pour les raies microondes mesurées par Jones et al. [82] et Caminati et al. [83].

1.5 Discussion

Analyse des fréquences des raies

L'analyse des 2254 raies que j'ai mesurées dans la région de 150-330 GHz et 400-660 GHz, combinées avec les 53 raies de la littérature dans le domaine de 10-41 GHz a permis de déterminer un ensemble de paramètres spectroscopiques avec le code *BELGI-C_s* et de reproduire ces données avec des erreurs quadratiques moyennes proches de leurs précisions expérimentales. La table III.1 présente toutes les valeurs des 34 constantes spectroscopiques obtenues à l'aide du code *BELGI-C_s* ainsi que les opérateurs qui les multiplient. La qualité du fit est montrée dans la partie inférieure de la table III.1 avec les erreurs quadratiques moyennes (*rms* : root-mean-square deviations) pour les différents groupes de raies traitées en fonction de leurs incertitudes expérimentales.

Les constantes de rotation pure A , B et C ainsi que les constantes de distorsion centrifuge quadratiques (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K) et sextiques (H_J , H_{JK} et H_K) ont été déterminées. Dans le système RAM on détermine également un paramètre spectroscopique (D_{ab}) qui correspond au fait que le tenseur d'inertie n'est pas diagonal. La hauteur de la barrière de potentiel V_3 a été aussi déterminée et vaut 147.419(13) cm⁻¹. Notons que lorsqu'on traite uniquement les raies de rotation dans l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0 \leftarrow 0$, la hauteur de la barrière de potentiel et la constante de rotation interne F sont corrélées et on ne peut généralement pas déterminer séparément ces deux paramètres. Nous avons donc fixé la constante F à sa meilleure valeur (soit 5.531 cm⁻¹) obtenue lors d'un fit où la valeur de V_3 était fixée. Vingt paramètres d'interaction entre la rotation et la torsion tels que ρ , c_2 , c_4 , k_5 , k_2 , k_1 , etc... ont été aussi nécessaires pour reproduire les raies observées. Ces paramètres ont été définis dans la table I.2 de la partie théorique.

La figure III.6 montre un exemple des attributions effectuées pour des raies de la branche R de type a . Nous pouvons voir clairement les dédoublements de raies dus à la rotation interne ainsi que la qualité de l'ajustement des paramètres obtenus avec le code *BELGI-C_s* qui reproduit le spectre enregistré à la précision expérimentale. La figure III.7 montre l'ensemble du spectre observé entre 150 GHz et 220 GHz comparé au calcul effectué avec *BELGI-C_s* où les signatures spectrales des branches R de la molécule de S-thioformate de méthyle sont bien visibles.

TABLE III.1 – Constantes spectroscopiques de la molécule de *cis*- S-thioformate de méthyle (MSCHO) dans le système d'axes Rho obtenues avec le code *BELGI-C_s*

Opérateur ^a	Par.	Notation <i>BELGI-C_s</i> ^b	Unité	Valeur ^c
$\mathbf{J}_a^2$	<i>A</i>	OA	GHz	6.63847(59)
$\mathbf{J}_b^2$	<i>B</i>	B	GHz	9.470453(77)
$\mathbf{J}_c^2$	<i>C</i>	C	GHz	3.574972(39)
$\frac{1}{2}(1 - \cos 3\alpha)$	<i>V₃</i>	V3	cm ⁻¹	147.419(13)
$\mathbf{p}_\alpha^2$	<i>F</i>	F ^d	cm ⁻¹	5.531
$\mathbf{J}_a \mathbf{p}_\alpha$	ρ	RHORHO	unitless	0.0364383(80)
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}$	<i>D_{ab}</i>	DAB	GHz	-2.577711(67)
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}(1 - \cos 3\alpha)$	<i>d_{ab}</i>	ODAB	GHz	-0.130386(87)
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}\mathbf{p}_\alpha^2$	Δ_{ab}	DELTA	MHz	-0.4916(50)
$(1 - \cos 3\alpha)\mathbf{J}^2$	<i>F_v</i>	FV	MHz	-29.59(11)
$-\mathbf{J}^4$	Δ_J	DJ	kHz	5.11(14)
$-\mathbf{J}_a^4$	Δ_K	DK	kHz	-16.70(23)
$-\mathbf{J}^2\mathbf{J}_a^2$	Δ_{JK}	DJK	kHz	9.88(55)
$-2\mathbf{J}^2(\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)$	δ_J	ODELN	kHz	1.984(71)
$-\{\mathbf{J}_a^2, (\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)\}$	δ_K	ODELK	kHz	5.81(14)
$\mathbf{J}^6$	<i>H_J</i>	HJ	Hz	-0.000788(75)
$\mathbf{J}_a^6$	<i>H_K</i>	HK	Hz	-0.1589(63)
$\mathbf{J}^4\mathbf{J}_a^2$	<i>H_{JK}</i>	HJK	Hz	6.32(21)
$(1 - \cos 3\alpha)(\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)$	<i>c₂</i>	C2	MHz	12.573(38)
$(1 - \cos 3\alpha)\mathbf{J}_a^2$	<i>k₅</i>	AK5	GHz	0.1016(12)
$\mathbf{J}^2\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}$	<i>D_{abJ}</i>	DABJ	kHz	6.13(14)
$\mathbf{J}_a^3 \mathbf{p}_\alpha$	<i>k₁</i>	AK1	MHz	-0.3010(53)
$\mathbf{J}^2\mathbf{J}_a \mathbf{p}_\alpha$	<i>L_v</i>	ALV	MHz	0.1011(10)
$(\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)\mathbf{J}_a \mathbf{p}_\alpha$	<i>c₄</i>	C4	kHz	44.33(34)
$\mathbf{J}^2\mathbf{J}_a^3 \mathbf{p}_\alpha$	<i>k_{1J}</i>	AK1J	Hz	3.299(96)
$\mathbf{J}_a^2\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}(1 - \cos 3\alpha)$	<i>d_{abK}</i>	ODABK	kHz	-3.449(95)
$\mathbf{J}_a^5 \mathbf{p}_\alpha$	<i>k_{1K}</i>	AK1K	Hz	7.23(16)
$\mathbf{J}^2(\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)(1 - \cos 3\alpha)$	<i>c_{2J}</i>	C2J	kHz	0.484(27)
$\mathbf{J}^2\mathbf{p}_\alpha^2$	<i>G_v</i>	GV	MHz	-0.1995(44)
$\mathbf{J}_a^2\mathbf{p}_\alpha^2$	<i>k₂</i>	AK2	MHz	3.218(75)
$\mathbf{J}_a^2\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}$	<i>D_{abK}</i>	DABK	kHz	-4.29(27)
$\{\mathbf{J}_a^2, (\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)\}(1 - \cos 3\alpha)$	<i>c_{2K}</i>	C2K	kHz	1.584(43)
$\mathbf{J}^4(1 - \cos 3\alpha)$	<i>f_v</i>	OFV	kHz	0.726(29)
$\mathbf{J}^4\mathbf{p}_\alpha^2$	<i>g_v</i>	GVJ	Hz	2.68(13)
$\mathbf{J}^2\mathbf{J}_a^2\mathbf{p}_\alpha^2$	<i>k_{2J}</i>	AK2J	kHz	-0.1581(35)
Précision expérimentale	N ^e	Erreur quadratique moyenne		
kHz		<i>rms</i> / kHz		
30	2137	27.8		
100	117	84.6		
150	53	90.6		

^a Opérateur qui multiplie le paramètre dans le code. ^b Notation utilisée dans les fichiers d'entrée et de sortie du code. ^c Valeur du paramètre obtenue lors du « fit » de moindres carrés. L'incertitude sur le paramètre est indiquée entre parenthèses. ^d Valeur fixée (voir texte). ^e Nombre de raies utilisées dans le fit.

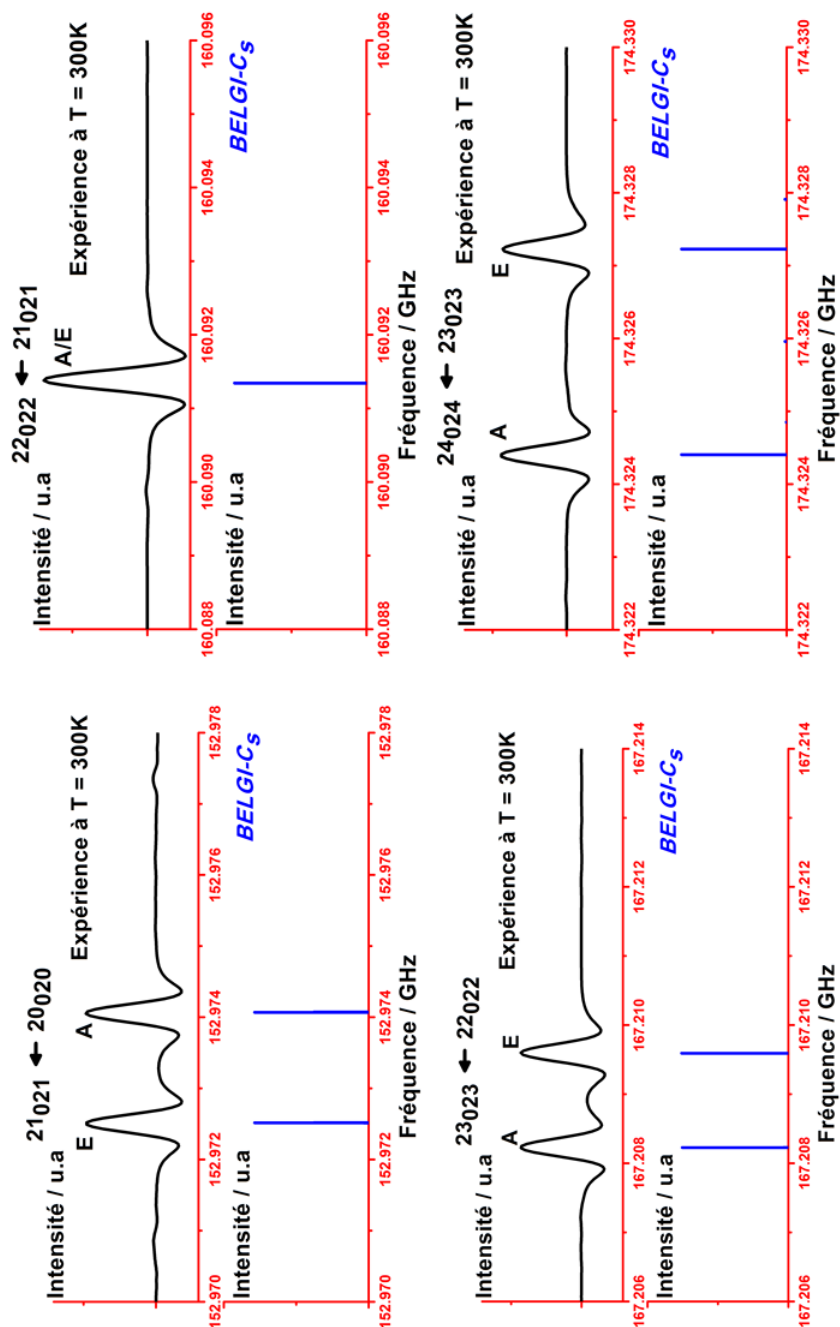


FIGURE III.6 – Comparaison entre les positions de raies observées sur le spectre enregistré au laboratoire PhLAM (Lille) et celles obtenues par le code *BELGI-C_s* en utilisant les constantes de rotation optimales indiquées dans la table III.1. Quatre transitions rotationnelles sont montrées pour des valeurs de J comprises entre 20 et 23

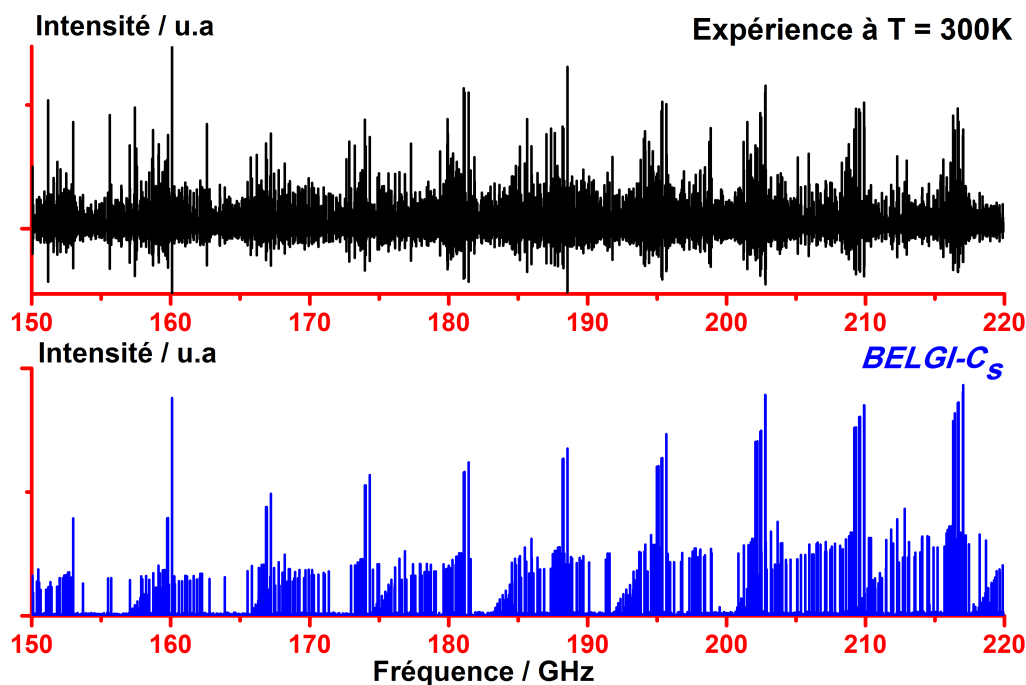


FIGURE III.7 – Partie supérieure : Spectre millimétrique de la molécule de S-thioformate de méthyle observé au laboratoire PhLAM de Lille entre 150 et 220 GHz. Partie inférieure : spectre calculé avec le code *BELGI-C_s* à partir des constantes spectroscopiques optimales obtenues de la table III.1

Les valeurs des constantes de rotation pure A , B et C que nous avons obtenues avec le code *BELGI-C_s* sont exprimées dans le système d'axes Rho (RAM), qui diffère du système d'axes principal PAM. Elles ne sont donc pas directement comparables avec les valeurs déterminées lors des travaux expérimentaux de Caminati et al. [83] ou encore avec celles obtenues par les calculs de chimie quantique de Senent et al. [47].

J'ai donc utilisé un programme (appelé « abc », décrit dans le chapitre I.4.2) écrit par Hougen & Kleiner [62] afin d'effectuer une transformation des constantes dans le système d'axes PAM. L'angle de rotation entre l'axe z du système d'axes RAM et l'axe z du système PAM, θ_{RAM} est directement lié à la constante D_{ab} et peut être déduite de l'équation (I.56) :

$$\theta_{RAM} = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{-2D_{ab}}{A_{RAM} - B_{RAM}}\right) = -31.61^\circ \quad (\text{III.1})$$

Nous pouvons alors établir une table qui nous permettra de comparer les résultats obtenus respectivement par le fit de *BELGI-C_s*, les calculs *ab initio* de Senent et al. et les travaux expérimentaux antérieurs de Caminati et al. (Table III.2).

TABLE III.2 – Paramètres moléculaires de la molécule de *cis*- S-thioformate de méthyle exprimés dans le système d’axes principaux PAM

Par.	Unité	Fit <i>BELGI-C_s</i>	Littérature I Senent et al. [47]	Littérature II Caminati et al. [83]
<i>A</i>	MHz	10995.48(37)	11 043.16	11035.13(19)
<i>B</i>	MHz	5113.44(17)	5113.37	5099.99(13)
<i>C</i>	MHz	3574.97(12)	3570.06	3561.57(03)
<i>V₃</i>	cm ⁻¹	147.419(13)	139.7	150.46(1.67)
Δ_J	kHz	5.11(14)	34.82	3.1(0.5)
$\angle(i, a)^a$	°	74.6166(24)		73.71(0.18)
$\angle(i, b)^a$	°	15.3834(66)		16.29(0.72)
$\angle(i, c)^a$	°	90.0		90.0
<i>s</i> ^b		11.846		11.956

^a Angles entre l’axe de rotation interne du groupe CH₃ et les axes du système principal d’inertie (*a*, *b*, *c*)

^b Barrière de potentiel réduite $s = \frac{4V_3}{9F}$

La constante de rotation pure *A* est déterminée dans le système d’axes PAM et diffère d’environ 48 MHz et 40 MHz par rapport aux valeurs trouvées par Senent et al. et Caminati et al., respectivement, tandis que les constantes *B* et *C* diffèrent de moins de 13.5 MHz par rapport aux travaux antérieur mentionnés. Cette différence plus importante sur la valeur de la constante *A* peut être expliquée par le faible nombre de raies de type *b* par rapport aux raies de type *a* (la composante du moment dipolaire électrique selon l’axe *b* étant trois fois inférieure à la composante selon l’axe *a*, d’où la difficulté d’identifier les raies de type *b* d’intensité très faible sur le spectre expérimental).

Les angles que font l’axe du rotateur interne avec le système d’axes PAM ($\angle(i, \alpha)$ avec $\alpha = a, b$ et *c*) sont en très bon accord avec les résultats antérieurs de Caminati et al. [83] et ne diffèrent que de 1.23% et de 5.9% pour les angles $\angle(i, a)$ et $\angle(i, b)$, respectivement.

La valeur de la barrière de potentiel *V₃* est relativement basse, au-dessous de 150 cm⁻¹ pour *V₃*. Ainsi, les dédoublements de la rotation interne en raies A et E varient dans une large gamme de fréquence (jusqu’à 1.4 GHz) selon les valeurs de nombres quantiques *J* et *K*, comme montré dans la figure III.8.

La variation de ces dédoublements explique en partie pourquoi Jones et al. et Caminati et al. n’ont pas pu reproduire le spectre de rotation microonde à la précision expérimentale.

En effet, d'une part ils ne possédaient que les raies allant jusque $J = 20$ (ligne indiquée en pointillée sur la figure III.8), et d'autre part le modèle théorique qu'ils ont utilisé était incapable de traiter les raies de symétrie E. Les valeurs des fréquences observées – calculées (obs–calc) que Caminati et al. ont obtenues varient de 900 kHz à 5.7 MHz. En revanche avec *BELGI-C_s* nous avons pu reproduire le spectre microonde et millimétrique tant pour les raies de symétrie A que pour les raies de symétrie E à la précision expérimentale [85].

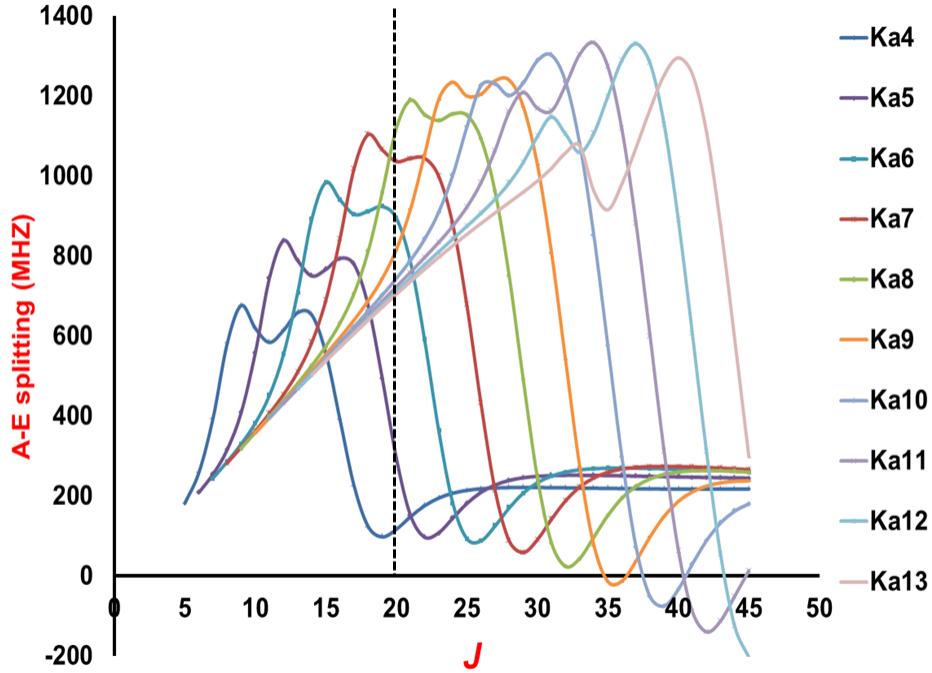


FIGURE III.8 – Variation des dédoublements des raies de rotation pure dans l'état $\nu_t = 0 \leftarrow 0$ de la molécule de thioformate de méthyle en fonction de J pour différentes valeurs de K_a . La ligne verticale en pointillée indique les valeurs de J maximales analysées par Caminati et al. Les données microondes et millimétriques ont été analysées par le code *BELGI-C_s* pour des valeurs des nombres quantiques J et K_a allant jusque 70 et 15 respectivement mais seulement une partie de ces données est montrée dans la figure

Analyse des intensités des raies et prédiction des raies

Une fois les paramètres d'énergie déterminés, j'ai utilisé une version du code *BELGI-C_s* qui permet de calculer les intensités de raies comme décrit dans la référence [3] (voir aussi chapitre I) et effectué ainsi une modélisation du spectre de la molécule de *cis*-S-thioformate de méthyle sur les régions spectrales comprises entre 80-500 GHz. Les valeurs

du moment dipolaire électrique que j'ai utilisées pour modéliser les intensités sont les valeurs expérimentales de Jones et al. transformées dans le système RAM ($\mu_a = 1.176\text{D}$, $\mu_b = -1.054\text{D}$). J'ai ensuite produit une liste de raies contenant, comme montré dans la table III.3, les nombres quantiques $J_{K_a K_c}$ de l'état supérieur et inférieur pour chaque transition, la fréquence observée (mesurée expérimentalement à Lille ou issue de la littérature), la fréquence calculée par *BELGI- C_s* , la différence entre la fréquence observée et celle calculée, la valeur de $S\mu^2$ qui correspond au produit de la force de raie S multipliée par le carré du moment dipolaire électrique, les énergies correspondant aux états supérieurs et inférieurs et le facteur de Boltzmann. La table complète se trouve en Annexe A.

La prédiction des fréquences et intensités des raies de la molécule de S-thioformate jusque $J = 70$ a été communiquée au Dr. J. Cernicharo (Department of Astrophysics, INTA-CSIC, Espagne), astronome qui possède les spectres (« surveys ») du nuage interstellaire Orion observés à l'aide du radiotélescope de l'IRAM à Grenade (Espagne) ainsi que des spectres mesurés récemment par ALMA. La recherche de cette molécule dans le milieu interstellaire est en cours.

TABLE III.3 – Portion de la liste de raies de rotation pure dans l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0 \leftarrow 0$ de la molécule de *cis*-S-thioformate de méthyle

ν_t'	Etat sup.			Etat inf.			Raies de symétrie A										Boltzmann	$S\mu^2g$ Debye ²
J'	K_a'	K_c'	ν_t''	J''	K_a''	K_c''	Fréq. Obs. ^a MHz	Fréq. Calc. ^b MHz	$\Delta\nu^c$ MHz	int. ^d	E' ^e cm ⁻¹	E'' ^f cm ⁻¹						
0	11	4	7	0	11	4	8	10668.990(150)	10668.933(9)	0.057	0.002082986	62.5002	62.1443	0.450468E-03	0.462405E+01			
0	14	5	9	0	14	5	10	11417.300(150)	11417.283(10)	0.017	0.002682086	76.1453	75.7644	0.483229E-03	0.555034E+01			
0	2	1	2	0	1	1	1	15804.360(150)	15804.262(0)	0.098	0.003763821	39.5913	39.5913	0.110095E-02	0.341872E+01			
0	2	0	2	0	1	0	1	17092.040(150)	17092.097(0)	-0.057	0.005816941	39.9639	39.3937	0.128877E-02	0.451356E+01			
0	15	5	10	0	15	5	11	18531.960(150)	18531.914(14)	0.046	0.005845309	80.8478	80.2297	0.124543E-02	0.469339E+01			
0	18	6	12	0	18	6	13	19078.340(150)	19078.309(15)	0.031	0.006719495	98.5435	97.9071	0.121261E-02	0.554134E+01			
0	7	2	5	0	7	2	6	20063.990(150)	20063.960(7)	0.030	0.003185232	48.6418	47.9726	0.170391E-02	0.186937E+01			
0	3	0	3	0	2	1	2	20380.110(150)	20380.006(2)	0.104	0.000610799	40.7983	40.1185	0.182545E-02	0.334603E+00			
0	10	3	7	0	10	3	8	23510.890(150)	23510.664(11)	0.226	0.005824707	57.9463	57.1621	0.223812E-02	0.260250E+01			
0	3	1	3	0	2	1	2	23551.050(150)	23550.879(0)	0.171	0.014772389	40.9041	40.1185	0.243705E-02	0.606158E+01			
0	3	0	3	0	2	0	2	25016.170(150)	25016.105(0)	0.065	0.018380321	40.7983	39.9639	0.275145E-02	0.668024E+01			
0	13	4	9	0	13	4	10	25972.320(150)	25972.271(15)	0.049	0.008548651	70.3653	69.4989	0.257390E-02	0.332128E+01			
0	3	2	2	0	2	2	1	26040.350(150)	26040.131(1)	0.219	0.011274848	41.7356	40.8670	0.296819E-02	0.379856E+01			
0	3	2	1	0	2	2	0	27064.090(150)	27064.224(1)	-0.134	0.012197700	41.7787	40.8760	0.320584E-02	0.380484E+01			
Raies de symétrie E																		
0	2	0	2	0	1	0	1	17003.290(150)	17003.336(4)	-0.046	0.005713388	40.4283	39.8611	0.127257E-02	0.448964E+01			
0	3	1	3	0	2	1	2	23515.040(150)	23515.116(1)	-0.076	0.014651153	41.3701	40.5857	0.242422E-02	0.604364E+01			
0	3	0	3	0	2	0	2	24951.350(150)	24951.360(2)	-0.010	0.018197349	41.2606	40.4283	0.273115E-02	0.666290E+01			
0	3	-1	2	0	2	-1	1	28035.240(150)	28035.347(2)	-0.107	0.020777754	41.6777	40.7425	0.344197E-02	0.603659E+01			
0	4	1	4	0	3	1	3	31105.710(150)	31105.733(1)	-0.023	0.035824349	42.4076	41.3701	0.422340E-02	0.848235E+01			
0	4	0	4	0	3	0	3	32382.390(150)	32382.426(1)	-0.036	0.040302652	42.3407	41.2606	0.457914E-02	0.880136E+01			
0	5	1	5	0	4	1	4	38558.780(150)	38558.805(1)	-0.025	0.069908696	43.6938	42.4076	0.645370E-02	0.108323E+02			
0	5	0	5	0	4	0	4	39461.900(150)	39461.924(2)	-0.024	0.074193347	43.6570	42.3407	0.676124E-02	0.109733E+02			
0	17	5	13	0	16	5	12	150001.470(30)	150001.481(3)	-0.011	2.758939183	90.3118	85.3083	0.788018E-01	0.350111E+02			
0	31	-6	25	0	31	-5	26	150074.712(30)	150074.726(6)	-0.014	0.133809140	196.5005	191.4945	0.474013E-01	0.282290E+01			
0	17	10	8	0	16	10	7	150107.238(30)	150107.177(7)	0.061	1.851477883	106.4654	101.4584	0.730309E-01	0.253520E+02			
0	31	7	25	0	31	6	26	150340.627(30)	150340.567(6)	0.060	1.134266031	196.5101	191.4952	0.475682E-01	0.282260E+01			
0	17	-9	8	0	16	-9	7	150396.914(30)	150396.949(6)	-0.035	2.089932543	102.4669	97.4502	0.747343E-01	0.279648E+02			
0	16	-5	11	0	15	-5	10	150541.933(30)	150542.025(9)	-0.092	2.691066230	86.1920	81.1704	0.809681E-01	0.332402E+02			
0	17	9	9	0	16	9	8	150637.974(100)	150637.934(6)	0.040	2.092495365	102.3329	97.3081	0.750237E-01	0.278911E+02			

^a Fréquence observée (mesurée expérimentalement dans ce présent travail à Lille ou issue de la littérature)^b Fréquence calculée par le code *BELGI-C_s* à partir des constantes spectroscopiques optimales déterminées lors de l'ajustement automatique (table III.1)^c Différence entre la fréquence observée et celle calculée (MHz)^d Intensité de la raie calculée ($S\mu^2 \times$ Facteur de Boltzmann)^e Energie de rotation de l'état supérieur (cm⁻¹)^f Energie de rotation de l'état inférieur (cm⁻¹)^g Produit de la force de rate (S) multipliée par le carré du moment dipolaire électrique μ

2 Molécule de méthacroléine

2.1 Mesures microondes

2.2 Analyse des données microondes

La méthacroléine ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$) est une molécule importante dans la chimie de l'atmosphère terrestre. En effet, il s'agit de l'un des composés de l'oxydation des isoprènes ($\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$) émis dans la troposphère et elle contribue à la formation des Peroxy-acetyl Nitrate (PAN) et de l'ozone troposphérique [86]. Ainsi, l'étude de sa structure est utile afin de mieux comprendre sa stabilité.

Ce projet est réalisé en collaboration avec le groupe du prof Stahl de l'Université de Aachen (Allemagne) et les Drs T. Huet, R. Motiyenko, J. Aviles-Moreno du laboratoire PhLAM de l'Université de Lille 1. Pour ma part, j'ai enregistré le spectre de rotation entre 2 et 40 GHz grâce aux deux spectromètres à transformée de Fourier avec jet moléculaire (« MB-FTMW : Molecular Beam-Fourier Transform Microwave ») du groupe de l'université RWTH de Aachen (Allemagne) [74].

En me basant sur les travaux antérieurs de Suzuki & Kozima [87], j'ai d'abord effectué un calcul préliminaire des positions de raies dans la région spectrale des microondes entre 2-40 GHz. Ceci m'a permis d'enregistrer directement le spectre de rotation de la molécule de méthacroléine en utilisant le mode haute résolution des spectromètres MB-FTMW. La figure III.9 montre un couple de raies A-E (de la branche Q et de type *b*) dont l'une des composantes appartient à l'espèce A et l'autre est due à l'espèce E pour la transition rotationnelle $5_{32} \leftarrow 5_{23}$.

J'ai mesuré 144 transitions rotationnelles appartenant à l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0$. L'analyse préliminaire de ces transitions a été réalisée avec le code *XIAM* décrit dans le chapitre théorique [58]. La hauteur de la barrière de potentiel V_3 est estimée à $464.399(42) \text{ cm}^{-1}$ et la barrière de potentiel réduite dont la formule est $s = \frac{4V_3}{9F} = 37.603$. Les dédoublements dus à la rotation interne du groupe méthyle varient entre quelques kHz jusqu'à 9 MHz. Les constantes de rotation globale A , B et C ont été déterminées ainsi que les paramètres de distorsion centrifuge dans la réduction S de Watson (Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , d_j et d_j) et les angles entre l'axe de symétrie du groupe CH_3 et les axes principaux d'inertie ($\angle(i, a), \angle(i, b), \angle(i, c)$). La déviation standard lors de l'ajustement automatique de

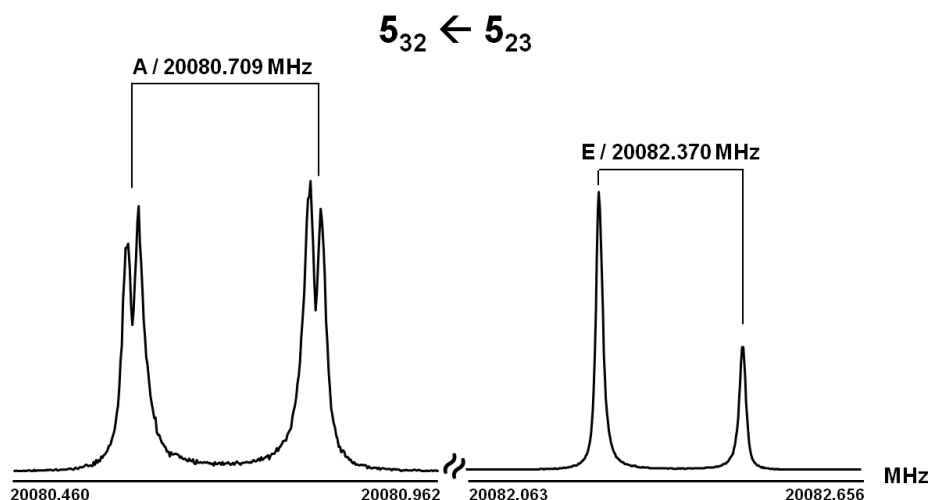


FIGURE III.9 – Exemple d’un couple de raies microondes mesurées à haute résolution à l’aide du spectromètre MB-FTMW de l’Université de Aachen. Pour chaque symétrie, le dédoublement observé est dû à l’effet Doppler (indiqué par un fin trait). Pour la raie A, les petits dédoublements de chaque pic correspondent à une structure typique d’interaction spin-spin non étudiée ici

ces paramètres avec le code *XIAM* est de 5.7 kHz, très proche de la précision expérimentale de 5 kHz. Notre étude microonde de la molécule de méthacroléine représente donc une amélioration par rapport aux travaux antérieurs de Suzuki & Kozima [87] qui reproduisaient les raies avec une déviation standard de 100 kHz.

Par la suite le groupe du laboratoire PhLAM de Lille (France), a enregistré le spectre millimétrique de la méthacroléine entre 150 GHz et 900 GHz. Cette équipe a également effectué l’analyse spectrale pour l’état de torsion fondamental $\nu_t = 0$, le premier état excité de torsion du groupe méthyle $\nu_t = \nu_{27} = 1$ ainsi que le mode de torsion $\nu_{26} = 1$ en utilisant le code de rotation interne écrit par Ilyushin et al. appelé RAM36 [88].

Au total, 2429 raies et 835 raies ont été mesurées et analysées pour l’état de torsion fondamental (dont les 144 raies microondes que j’ai mesurées et qui correspondent aux basses valeurs de J et K_a) et l’état excité ν_{27} d’une part, et pour le mode de torsion ν_{26} , respectivement. Ces travaux sont décrits en détails dans la thèse de O. Zakharenko [28] et dans la référence [89]. Suite à ce fit global, la valeur de la barrière de potentiel entravant la rotation interne V_3 a été déterminée à $491.574(24) \text{ cm}^{-1}$ tandis que la barrière de potentiel réduite est égale à $s = \frac{4V_3}{9F} = 39.796$. D’autres études dans le domaine infrarouge sont maintenant en

cours au laboratoire PhLAM.

3 Molécule de sulfure de diméthyle (DMS)

Le sulfure de diméthyle, CH_3SCH_3 (DMS) contient deux rotateurs internes équivalents. Comme exposé dans le chapitre d'introduction, cette molécule possède non seulement un intérêt atmosphérique (c'est le plus abondant des composés biologiques contenant du soufre émis dans l'atmosphère [90]), mais elle présente également un intérêt astrophysique. Elle est en effet considérée comme potentiellement détectable dans le milieu interstellaire, étant l'analogue soufré de l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 , une molécule déjà détectée dans le milieu interstellaire et relativement abondante [17]. La détection par méthodes optiques du DMS dans l'atmosphère terrestre ou dans le milieu interstellaire est cependant largement dépendante de la détermination précise des paramètres spectroscopiques tels que les positions et intensités des raies de cette molécule. Il est essentiel de commencer ces études par la détermination des paramètres spectroscopiques caractérisant l'état de vibration fondamental. Durant ma thèse je me suis donc consacré à établir une modélisation du spectre microonde et millimétrique de la molécule de DMS, qui puisse ensuite être utilisée par les astrophysiciens afin de chercher cette molécule dans le milieu interstellaire.

3.1 Travaux antérieurs

D'abord, je me suis basé sur les différents travaux expérimentaux antérieurs publiés pour cette molécule [91, 92, 68, 93, 94, 95, 96]. En 1981 Vacherand et al. ont mesuré le spectre millimétrique de l'état de torsion fondamental ($\nu_t = 0 \leftarrow 0$) dans la région spectrale comprise entre 140 et 300 GHz avec une précision expérimentale de 100 kHz et ils ont combiné leurs résultats avec les travaux antérieurs de Pierce et al. [91], Demaison et al. [92] et de Dreizler & Rudolph [93] dans la région spectrale 12–65 GHz.

D'autres travaux microondes dans la région 12–35 GHz ont été également réalisés par Niide et al. [69] et concernent 33 transitions de rotation se produisant dans les deux états de torsion excités des groupes CH_3 $\nu_{15} = 1 \leftarrow 1$ et $\nu_{11} = 1 \leftarrow 1$. Ces transitions ont été raisonnablement bien reproduites par les modèles théoriques de Niide et al. dans le système d'axes PAM mais elles correspondent uniquement à des transitions avec de basses valeurs de J et K_a jusque $J = 5$ et $K_a = 1$. De plus, dans l'approche théorique utilisée par Niide et al. chaque

espèce de symétrie est traitée séparément. Comme expliqué dans la partie théorique, pour une molécule possédant deux groupes de rotation CH_3 équivalents on distingue 4 espèces de symétrie appelées AA, AE, EA et EE. Outre la détermination de la valeur des deux barrières entravant la rotation interne du groupe CH_3 qui pour CH_3SCH_3 sont identiques ($V_3 = V_{31} = V_{32}$), les analyses spectrales de Niide et al. leur ont permis de déterminer une valeur pour le terme d'interaction entre les deux groupes CH_3 $V_{12S} = -30.0(50)\text{cm}^{-1}$.

On constate que la valeur de la hauteur de la barrière de potentiel V_3 déduite par ces différents travaux microondes varie considérablement, ce qui n'est pas surprenant car non seulement les données expérimentales traitées sont différentes mais les modèles théoriques utilisés pour traiter ces données sont aussi très différents. Ainsi la valeur de V_3 varie de $729(30)\text{ cm}^{-1}$ [94], $745(2)\text{ cm}^{-1}$ [91], $762(2)\text{ cm}^{-1}$ [95], $752.04(84)\text{ cm}^{-1}$ [69], $738.756(84)\text{ cm}^{-1}$ [68].

Dans le domaine infrarouge et Raman des spectres vibrationnels du DMS ont été aussi enregistrés à basse résolution par R. Fonteyne [97], Durig & Griffin [98] et Durig et al. [99]. Ces derniers auteurs ont estimé la barrière de torsion à 746 cm^{-1} . Notons que seule la bande ν_{15} est observée dans le domaine infrarouge lointain, vers 183.3 cm^{-1} [98].

Des calculs *ab initio* ont été également effectués par Fausto et al. en 1987 [100] et par Senent et al. en 1995 [101] où ces derniers auteurs ont utilisé la théorie de Møller-Plesset pour explorer la surface d'énergie potentielle du DMS. Mais très récemment Senent et al. [67] ont mené une nouvelle étude *ab initio* de haut niveau. Les constantes de rotation de l'état fondamental et des états excités ont été calculées en utilisant des corrections vibrationnelles à partir de calculs de champ de force au niveau CCSD/cc-pVTZ. Les constantes de distorsion centrifuge quartique et sextique ont été fournies ainsi que la hauteur de la barrière de torsion et les termes d'interaction entre les deux toupies.

Dans ce contexte, l'objectif des travaux de ma thèse était d'améliorer la précision expérimentale des données spectroscopiques microonde publiées dans la littérature (estimée à 100 kHz) à seulement 2 kHz , et de déterminer les dédoublements entre les niveaux d'énergie correspondant aux 4 symétries (AA, AE, EA et EE) dues à la rotation interne pour chacune des transitions $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c}$. En effet pour la molécule de DMS la barrière de potentiel qui empêche la rotation interne de chacun des deux groupes méthyles est élevée de l'ordre de 730 cm^{-1} et les dédoublements entre les raies de type AE et celles de type EA sont

très faibles (de l'ordre de quelques kHz) d'où l'importance des mesures microondes à haute précision. Je me suis donc rendu dans le laboratoire du Prof. W. Stahl à l'université RWTH de Aachen (Allemagne) où j'ai effectué de nouvelles mesures du spectre du DMS entre 2 et 40 GHz en utilisant les deux spectromètres par transformée de Fourier combinés à un jet moléculaire (technique FTMW–MB : Fourier Transform Microwave – Molecular Beam) avec une précision de 2 kHz pour les raies isolées et une température de 2 K. Ces mesures ont été ensuite complétées par d'autres mesures effectuées à température ambiante dans la région spectrale 50–110 GHz en utilisant le spectromètre millimétrique situé à Aachen avec une précision de 40 kHz. Les spectromètres que j'ai utilisés à Aachen sont décrits en plus amples détails dans la partie expérimentale (chapitre II).

Au cours de l'analyse du spectre microonde et millimétrique de la molécule de DMS il est apparu que certains paramètres spectroscopiques étaient corrélés, notamment la constante de rotation interne $f_1 = f_2$ et la hauteur de la barrière de potentiel $V_{31} = V_{32}$. Il s'agit d'un problème qui apparaît assez souvent pour des molécules où la barrière de potentiel de torsion est élevée avec des dédoublements de torsion petits pour les transitions de rotation qui se produisent au sein d'un même état de torsion (dans notre cas $\nu_t = 0 \leftarrow 0$) ce qui rend la détermination des paramètres spectroscopiques difficile.

Pour résoudre ce problème, nous avons soumis un projet et obtenu du temps faisceau au synchrotron français SOLEIL à Saint-Aubin. Le rayonnement très brillant de ce synchrotron combiné à un spectromètre à transformée de Fourier à haute résolution nous a permis de mesurer le spectre infrarouge lointain du sulfure de diméthyle entre 50–340 cm^{-1} . Cette région spectrale correspond cette fois à des transitions de rotation se produisant entre deux états de torsion différents ($\nu_t = 1 \leftarrow 0$, $\nu_t = 2 \leftarrow 1$...) permettant ainsi de déterminer la différence d'énergie entre $\nu_t = 0$ et $\nu_t = 1$ et de déterminer séparément les paramètres f_1 et V_{31} . L'intensité de cette bande étant très faible, il n'est pas possible de l'enregistrer avec des sources standards. Il était donc nécessaire d'utiliser le rayonnement synchrotron. J'ai également utilisé une cellule cryogénique développée par le Dr. F.K. Tchana et al. [79] couplée à la ligne AILES du rayonnement synchrotron afin de pouvoir mesurer, pour la première fois, la bande de torsion du groupe méthyle $\nu_t = \nu_{15}$. La cellule cryogénique a permis d'obtenir un spectre refroidi à $T = 205$ K ce qui simplifie l'analyse du spectre puisque seuls les niveaux les plus bas sont peuplés.

3.2 Spectre de l'état de torsion fondamental : Spectre microonde et millimétrique

2.2.a Analyse spectrale avec *XIAM*

Dans une première étape, j'ai commencé l'analyse de données de la littérature [68] avec le code *XIAM*, ce qui m'a permis d'obtenir un premier jeu de paramètres de rotation pure ainsi que la hauteur de barrière de potentiel. L'erreur quadratique moyenne obtenue a été suffisante pour produire une prédiction des raies dans les régions spectrales de 2–26.5 GHz et 26.5–40 GHz couvertes par les deux spectromètres de l'université de Aachen et d'utiliser directement le mode « haute résolution ». J'ai pu ainsi mesurer toutes les transitions rotationnelles correspondantes à de basses valeurs de J ($J \leq 8$) dans la région spectrale couverte par les spectromètres microondes.

Au total, j'ai mesuré 99 raies microondes dont environ la moitié avait été déjà mesurée précédemment [96], mais comme nous l'avons mentionné plus haut, notre objectif était d'améliorer la précision expérimentale de ces mesures antérieures. Grâce à nos mesures, nous avons réussi à identifier des nouvelles raies rotationnelles de symétries AE et EA où le dédoublement est très faible et qui n'avaient pas pu être identifiées avec les techniques expérimentales antérieures. La figure III.10 présente un exemple de la transition $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ où les composantes AE et EA sont séparées de seulement 7 kHz.

L'ajustement automatique des paramètres spectroscopiques (« fit ») effectué avec le code *XIAM* a permis de déterminer des valeurs pour les constantes de la rotation pure A , B et C ainsi que pour les constantes de distorsion centrifuge Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K . J'ai également déterminé la hauteur de la barrière de potentiel des deux groupes méthyles $V_{31} = V_{32}$. L'erreur quadratique moyenne (rms) pour ce fit est de 9.3 kHz, soit quasiment deux fois la précision expérimentale, ce qui n'est pas surprenant étant donné le nombre réduit de paramètres spectroscopiques utilisés dans le code *XIAM* à cette étape. Néanmoins ces paramètres m'ont permis d'effectuer une prédiction des positions de raies à plus hautes valeurs de J et de K_a et d'identifier assez facilement ces raies dans le spectre millimétrique entre 50 et 110 GHz. J'ai mesuré au total 305 raies dans cette région spectrale dont 260 ont été mesurées pour la première fois (45 raies avaient été déjà mesurées dans les travaux antérieurs) et pour des valeurs maximales de J et de K_a jusqu'à 30 et 8, respectivement.

La table III.4 détaille les différents fits effectués avec *XIAM* pour chaque ensemble de données. Notons que le code *XIAM* ne permet pas dans la version que nous avons à disposition de

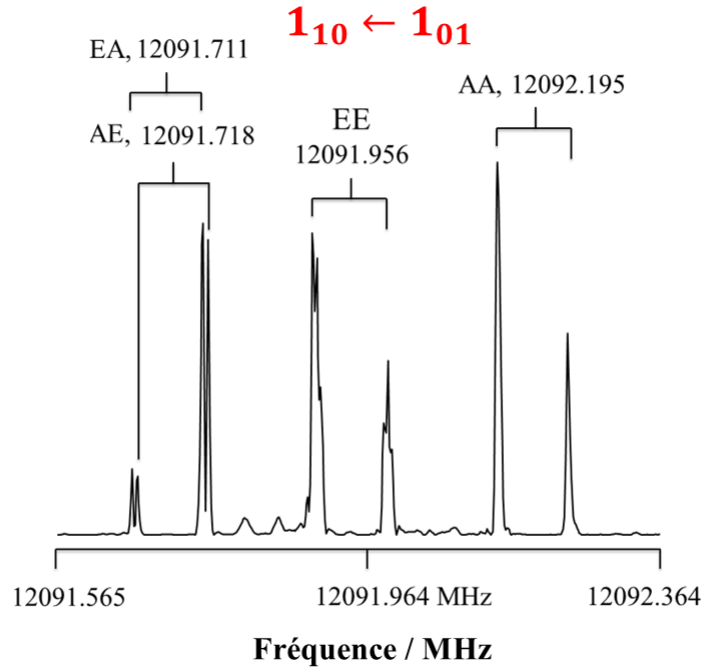


FIGURE III.10 – Spectre de la transition rotationnelle $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ qui montre toutes les symétries de la rotation interne (AA, EE, AE et EA). Pour chaque symétrie, le dédoublement de raie observé est dû à l'effet Doppler. La résolution expérimentale est estimée à 2 kHz

traiter simultanément des données spectrales correspondantes à des précisions expérimentales différentes (ou ce qui est équivalent à des poids différents dans la procédure de moindres carrés).

Notons que dans le fit effectué avec le code *XIAM* les moments d'inertie des deux groupes méthyles I_{α_1} et I_{α_2} sont dérivés de l'équation :

$$I_{\alpha_n} = \frac{505379.076}{F_{0_n}} \quad (\text{III.2})$$

Où $n = 1, 2$ et $F_{0_n} = \frac{AB}{\sqrt{\rho_{na}^2 B^2 + \rho_{nb}^2 A^2}}$. La constante F_{0_n} est maintenue fixe dans le fit *XIAM* à la valeur de 160 GHz et par conséquent $I_{\alpha_1} = I_{\alpha_2}$ sont également fixées à la valeur $3.1586192 \text{ u}\text{\AA}^2$. Notons également que les constantes q_1 et r_1 comme on peut le voir à partir des opérateurs qu'elles multiplient dans l'équation (I.63) sont directement liées au paramètre ρ utilisé dans le formalisme pour un rotateur interne puisque q_1 et r_1 sont essentiellement $-2f_1\rho_{1a}$ et $-2f_1\rho_{1b}$, respectivement avec une définition similaire pour la toupie 2.

TABLE III.4 – Comparaison des paramètres spectroscopiques de la molécule de DMS obtenus lors de ces travaux suite à des ajustements automatiques de données avec *XIAM*. Notons qu’il existe 3 catégories de raies rotationnelles : des raies mesurées dans la région des microondes entre 2–40 GHz (Fit I, MW), des raies de la région millimétrique entre 50–110 GHz (Fit II, Mm) et des raies mesurées par Vacherand et al. [68]. Ces raies possèdent des incertitudes expérimentales différentes et ne peuvent pas être traitées simultanément par le code *XIAM*

Par. ^a	Unité	Fit I (MW) ^b	Fit II (Mm) ^c	Fit III-littérature ^d
A	MHz	17809.72591(81)	17809.7263(18)	17809.7301(23)
B	MHz	7622.12409(52)	7622.11777(82)	7622.11872(81)
C	MHz	5716.74222(58)	5716.74050(91)	5716.74375(64)
Δ_J	kHz	8.0599(64)	8.0427(20)	8.04766(92)
Δ_K	kHz	139.067(65)	139.330(63)	138.805(43)
Δ_{JK}	kHz	-35.633(59)	-35.546(10)	-35.4356(85)
δ_J	kHz	2.8258(27)	2.82496(38)	2.82430(26)
δ_K	kHz	3.676(42)	3.6121(74)	3.5984(56)
$f_1 = f_2^e$	cm ⁻¹	5.8636	5.8636	5.8636
$V_{31} = V_{32}$	cm ⁻¹	753.68(14)	755.51(19)	756.75(17)
f_{12}^e	cm ⁻¹	-0.324	-0.324	-0.324
$\rho_1 = \rho_2^e$		0.09234	0.09234	0.09234
$\angle(i_1, a)^f$	°	38.1545	38.1545	38.1545
$\angle(i_1, b)^g$	°	51.8455	51.8455	51.8455
$\angle(i_1, c)$	°	90.0	90.0	90.0
N^h		99	305	180
rms^i	kHz	9.3	37.8	69.2

^a Paramètres spectroscopiques utilisés dans le code *XIAM* (définis dans l’équation (I.63) de la partie théorique)

^b Mesures microondes (MW : MicroWave) effectuées dans le présent travail à Aachen entre 2 et 40 GHz

^c Mesures millimétriques (Mm) effectuées dans le présent travail à Aachen entre 50–110 GHz

^d Données de la littérature [68]

^e Valeurs fixées dans le fit ou dérivées

^f Angle que forme l’axe de la toupie avec l’axe a

^g Angle que forme l’axe de la toupie avec l’axe b , calculé à partir de la relation $\pi - \angle(i_1, a)$

^h Nombre de raies analysées dans le fit

ⁱ Erreur quadratique moyenne définie dans l’équation (I.78) de la partie théorique

2.2.b Analyse spectrale avec le code *BELGI-C_s-2Tops*

Notre objectif était d'analyser toutes les raies rotationnelles mesurées durant mes travaux et de les combiner avec celles de la littérature afin de déterminer des valeurs optimales pour les constantes spectroscopiques. Pour ce faire, j'ai utilisé le code *BELGI-C_s-2Tops* à cause de sa capacité à traiter plusieurs états de torsion différents d'une part, mais aussi à pouvoir traiter des données avec différentes précisions expérimentales, contrairement au code *XIAM*. En effet, la précision expérimentale des données microondes a été estimée à 5 kHz et celle des raies millimétriques à 40 kHz. Pour les données de la littérature nous avons fixé cette précision à 100 kHz [68].

Les paramètres de rotation globale et les paramètres de rotation interne déterminés grâce au code *XIAM* ont été utilisés comme valeurs préliminaires dans les calculs avec le code *BELGI-C_s-2Tops*. Le fit que j'ai effectué avec *BELGI-C_s-2Tops* reproduit toutes les raies, comprises entre 2 et 300 GHz, récemment mesurées (soit 99 raies microondes + 305 raies millimétriques) et celles de la littérature avec une déviation standard sans unité égale à 0.99. En revanche, ce fit n'a pas convergé en raison d'une forte corrélation entre les paramètres spectroscopiques, notamment entre la hauteur de la barrière de potentiel V_{31} et le paramètre q_1 qui multiplie l'opérateur $\mathbf{J}_a \mathbf{p}_{\alpha_1}$. Ce paramètre q_1 est la constante d'interaction entre la rotation pure et la torsion (et comme mentionné plus haut il est lié au paramètre ρ utilisé pour les molécules contenant un seul groupe méthyle). Ce problème de corrélation entre paramètres apparaît assez souvent pour les molécules ayant des valeurs de V_{31} relativement élevées et des dédoublements de torsion petits, comme pour les dédoublements AE/EA observés dans le spectre microonde de la molécule de sulfure de diméthyle. Afin d'éliminer cette corrélation, nous avons procédé à l'analyse de la bande de torsion fondamentale $\nu_t = \nu_{15} = 1 \leftarrow 0$.

3.3 Analyse de la bande de torsion ν_{15} : Spectre infrarouge lointain

2.3.a Analyse spectrale avec l'outil d'analyse graphique Loomis-Wood Windows (LWW)

En nous basant sur les travaux antérieurs dans la région spectrale de l'infrarouge lointain, nous n'avons des informations que sur la position du centre de la bande de torsion du groupe méthyle $\nu_t = \nu_{15} = 1 \leftarrow 0$, observé vers 183.3 cm^{-1} selon les travaux expérimentaux à basse résolution de Durig & Griffin [98] et prédit à 184.9 cm^{-1} selon les calculs de chimie quantique de Senent et al. [67]. Ces informations ne sont cependant pas suffisantes pour la prédiction des transitions rotationnelles avec le code *BELGI-C_s-2Tops* et l'identification de

toutes les raies restait difficile. Comme montré dans la figure III.11, le spectre infrarouge lointain enregistré au synchrotron SOLEIL est très dense et il n'est pas évident d'attribuer des raies ou des séries de raies basées sur une inspection visuelle uniquement.

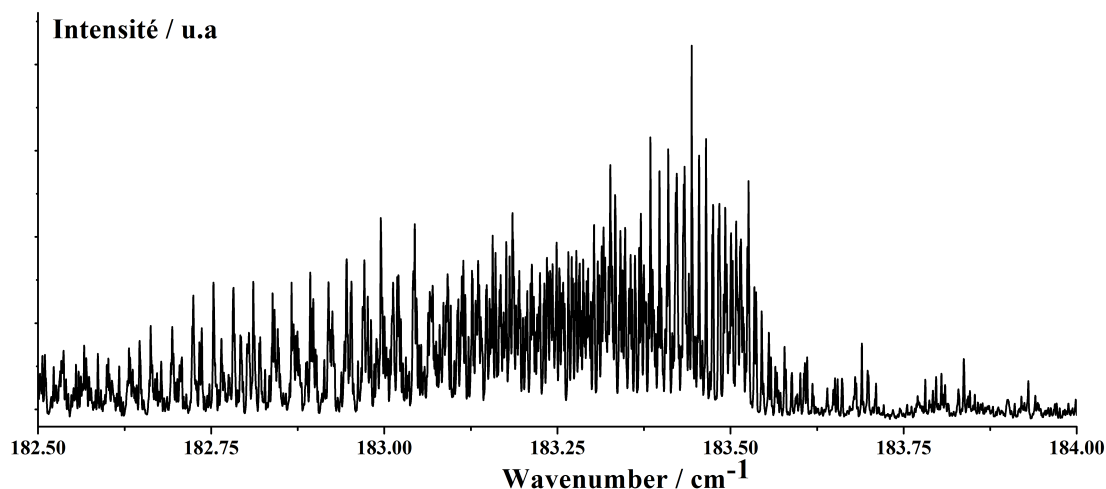


FIGURE III.11 – Section du spectre infrarouge lointain du DMS qui montre la région du centre de la bande de torsion fondamentale ν_{15} du groupe méthyle

Ainsi, grâce à l'aide de S. Gruet et du Dr. O. Pirali du synchrotron SOLEIL, j'ai pu utiliser le logiciel d'attribution des spectres de rotation-torsion Loomis-Wood Windows élaboré pour les molécules toupies asymétriques (LWWa). Il s'agit d'un outil d'analyse spectrale graphique se basant sur la méthode de la combinaison des différences de l'état d'énergie inférieur (voir chapitre II).

Grâce à ce logiciel, j'ai effectué une attribution préliminaire des transitions rotationnelles pour la bande de torsion ν_{15} , notamment les branches pP et rR de la série $K_a = 6$. La figure III.12 montre les fenêtres du logiciel pour ces deux branches où les raies identifiées sont colorées en bleu.

La version du code Loomis-Wood que j'ai utilisée était celle permettant d'attribuer des spectres des rotateurs asymétriques rigides. Néanmoins, cette attribution n'est valable que pour les raies de symétries AA et fonctionne bien lorsque les valeurs du nombre quantique K_a sont élevées ($K_a = 6$ ou 7) c'est-à-dire, lorsque les dédoublements dus à l'asymétrie sont faibles et les deux composantes du doublet d'asymétrie sont dégénérées ou quasi-dégénérées. Par contre, lorsque les valeurs de K_a sont faibles, ($K_a \leq 5$) les effets de la rotation interne et de l'asymétrie entrent en compétition et il devient nécessaire d'utiliser un code qui tient compte ces deux effets.

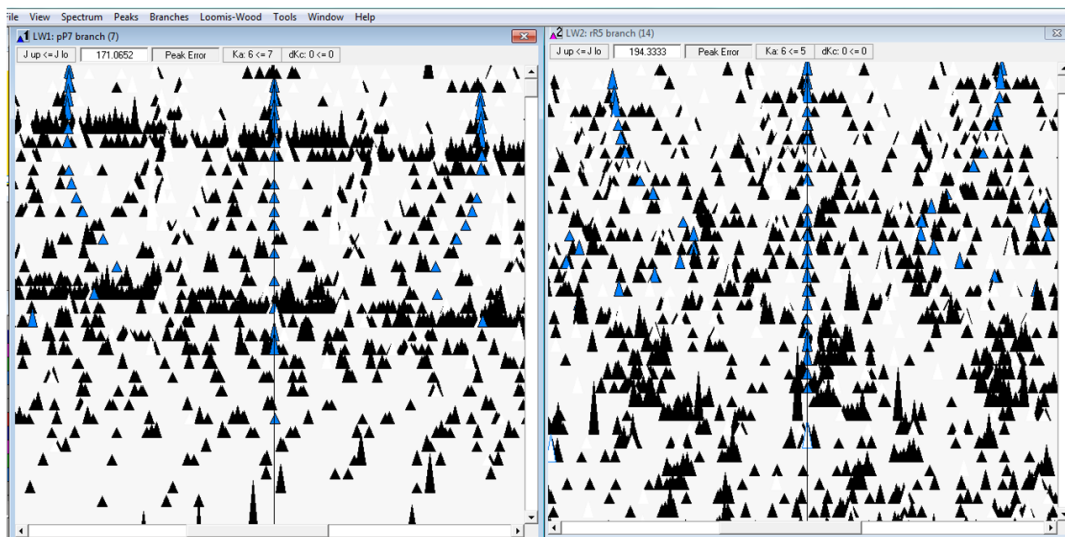


FIGURE III.12 – Les deux fenêtres du logiciel Loomis-Wood qui montrent les branches pP et rR du spectre infrarouge lointain du DMS

2.3.b Analyse spectrale avec *BELGI-C_s-2Tops*

Après avoir effectué une attribution préliminaire des raies de la bande de torsion ν_{15} , j'ai combiné ces données dans l'infrarouge lointain avec celles du domaine microonde et millimétrique de l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0$ jusqu'à $J_{max} = 30$. J'ai introduit également les transitions rotationnelles mesurées par Niide et al. [69] qui se produisent dans l'état de torsion excité $\nu_t = 1$. La combinaison de ces données a permis de mieux déterminer les constantes spectroscopiques dues aux interactions entre les états de torsion. La table III.5 montre l'ensemble des raies utilisées dans le fit global, la valeur maximum de J et K et la précision expérimentale de chaque groupe de raies. Elle permet aussi d'avoir une idée sur la qualité du fit effectué.

Le fit global obtenu avec le code *BELGI-C_s-2Tops* contient 1180 raies et permet de déterminer 21 paramètres spectroscopiques : trois constantes de rotation pure A , B et C , six constantes de distorsion centrifuge dans la réduction A de Watson Δ_J , Δ_K , δ_J , δ_J , H_J et H_K , la hauteur de la barrière de rotation interne $V_{31} = V_{32}$, un terme d'ordre supérieur $V_{31J} = V_{32J}$ de dépendance en $J(J+1)$ ainsi que les constantes de couplage entre la rotation et la torsion $q_1 = q_2$ et $r_1 = -r_2$, comme définies dans le chapitre théorique. La constante de distorsion centrifuge Δ_{JK} n'a pas pu être déterminée et j'ai fixé sa valeur à zéro. Le paramètre de couplage de torsion $V_{31AB} = -V_{32AB}$ qui multiplie l'opérateur

TABLE III.5 – Résumé des données expérimentales utilisées lors du fit global effectué avec le code *BELGI-C_s-2Tops*

	FTMW ^a	Mm1 ^b	Mm2 ^c	Mw ^d	FIR ^e
J_{max}	8	30	30	5	27
K_{max}	4	8	10	1	10
$\nu_t = \nu_{15}$	0 $\leftarrow$ 0	0 $\leftarrow$ 0	0 $\leftarrow$ 0	1 $\leftarrow$ 1	1 $\leftarrow$ 0
$\nu_t = \nu_{11}$				1 $\leftarrow$ 1	
N^f	99	305	180	18	578
Unité	kHz	kHz	kHz	kHz	cm ⁻¹
Précision exp. ^g	5	40	100	50	4×10^{-4}
rms^h	5.5	52.7	84.6	48.6/69.7	8.5×10^{-4}

^a Raies microondes mesurées lors des présents travaux entre 2–40 GHz

^b Raies millimétriques mesurées lors des présents travaux entre 50–110 GHz

^c Raies microondes et millimétriques de la littérature [68] mesurées entre 12–64 GHz et 140–300 GHz

^d Raies mesurées par Hayashi et al. entre 12–31 GHz dans l'état de torsion excité $\nu_t = \nu_{11}$ et $\nu_t = \nu_{15}$ pour la symétries AA, respectivement. Notons aussi que la bande ν_{11} n'est pas active en infrarouge lointain

^e Raies mesurées dans ce présent travail pour les espèces AA de la bande de torsion du groupe méthyle dans le domaine de l'infrarouge lointain entre 150 – 200 cm⁻¹

^f Nombre de raies incluses dans le fit

^g La précision expérimentale pour chaque spectromètre utilisé

^h Erreur quadratique moyenne ou rms (root-mean-square deviation) obtenue avec le code *BELGI-C_s-2Tops*. Les deux valeurs de rms de la colonne MW représentent les erreurs quadratiques moyennes pour les raies de la bande de torsion ν_{15} et pour celles de la bande ν_{11} , respectivement

$(1 - \cos 3\alpha_1)\{\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_x\}$ n'a pas été déterminé non plus et il a été aussi fixé à zéro. Par ailleurs, les constantes de rotation interne $f_1 = f_2$, f_{12} et $f_{1K} = f_{2K}$ (dépendance en K^2 de $f_1 = f_2$) peuvent à présent être fittées et ne sont plus corrélées avec les paramètres $V_{31} = V_{32}$.

La figure III.13 montre une section du spectre infrarouge lointain mesurée entre 150–220 cm^{-1} ainsi qu'une identification détaillée de différentes raies de la bande de torsion.

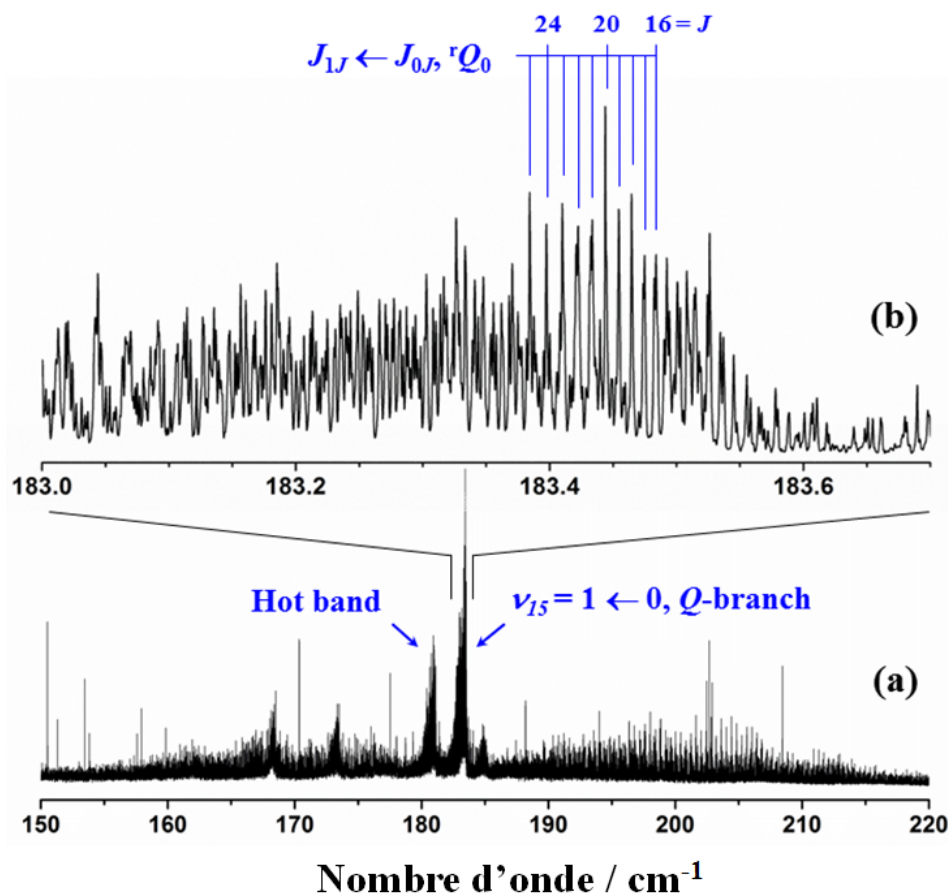


FIGURE III.13 – (a) Section du spectre infrarouge lointain mesuré à SOLEIL. La bande de torsion fondamentale du groupe méthyle ν_{15} ainsi que la bande chaude $\nu_t = 2 \leftarrow 1$ sont montrées. (b) La bande de torsion ν_{15} est montrée en agrandissement avec les raies rotationnelles identifiées

Le terme d'interaction V_{12S} entre les deux toupies (équation (I.63)) a été déterminé par notre fit avec une valeur de $-32.86(44) \text{ cm}^{-1}$, très proche des valeurs trouvées dans la littérature et il sera discuté plus en détail dans le chapitre III.3.4. Les valeurs de toutes les constantes spectroscopiques déterminées avec le code *BELGI- C_s -2Tops* sont présentées dans la table

III.6 Elles sont exprimées dans le système d'axes dit « quasi-principaux » (voir chapitre I).

Calcul d'intensité

Le calcul des intensités et des forces de raies est très important pour les astrophysiciens lors de la recherche de la molécule sur leurs spectres observés à l'aide des radiotélescopes. Nous avons utilisé la même méthode de calcul des intensités que dans le cas de l'acétate de méthyle [63]. Nous avons utilisé les paramètres de la table III.6 déterminés par *BELGI-Cs-2Tops* et nous avons fixé la valeur du moment dipolaire à 1.5 Debye dans la direction *b*. Cette valeur a été déterminée expérimentalement dans la littérature [91]. Nous montrons dans l'appendice B de la référence [81] un exemple de la liste de raies que nous avons transmise à un astronome, le Dr J. Cernicharo (CSIC, Madrid, Espagne). Dans cette liste nous présentons, pour toutes les transitions, la fréquence expérimentale si elle a été observée au laboratoire, la fréquence prédite (avec le code *BELGI-Cs-2Tops*), la différence entre fréquences observée et calculée (obs—calc) si la raie a été observée, la force de raie, les énergies des états inférieurs et supérieurs. J'ai également transmis la liste de raie complète sur le site du centre de données astronomiques (<http://cdsarc.u-strasbg.fr/viz-bin/qcat?J/A+A/589/A127>) où elle est accessible à l'ensemble de la communauté scientifique.

3.4 Discussion

L'ajustement des paramètres avec le code *BELGI-Cs-2Tops* nous a permis de reproduire le spectre de rotation pure du sulfure de diméthyle dans le domaine microonde et millimétrique, ainsi que la bande de torsion du groupe méthyle ν_{15} dans le domaine infrarouge lointain à la précision expérimentale (voir figure III.14). J'ai analysé au total 584 raies microondes et millimétriques de l'état de torsion fondamental dont environ 250 raies existaient déjà dans la littérature mais dont la précision expérimentale a été améliorée considérablement grâce aux nouvelles mesures que nous avons effectuées. Dix-huit raies de symétrie AA issues des travaux de Niide et al. [69] qui correspondent à l'état de torsion excité $\nu_t = 1 \leftarrow 1$ ont été aussi incluses dans le fit final.

Pour la bande de torsion $\nu_{15} = 1 \leftarrow 0$, j'ai mesuré et analysé pour la première fois 578 raies de type AA avec une erreur quadratique moyenne (*rms*) de $8.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, soit deux fois la précision expérimentale estimée. Ceci s'explique par le nombre assez important de raies qui ne sont pas bien résolues dans le spectre infrarouge lointain, les composantes de symétrie EE, AE et EA étant souvent très proches de celles de symétrie AA.

Les constantes spectroscopiques obtenues suite au fit global réalisé avec *BELGI-C_s-2Tops* (table III.6) sont exprimées dans un système d'axe différent que le système PAM. Ainsi, ses valeurs ne sont pas directement comparables avec les résultats antérieurs. Nous devons alors effectuer une rotation du système d'axe en utilisant l'équation (11) de la référence [56].

Dans la table III.7, nous montrons les valeurs de nos paramètres spectroscopiques exprimés dans le système PAM et nous les comparons avec celles issues des travaux expérimentaux antérieurs de Niide et al. ainsi qu'avec les valeurs issues de calculs de chimie quantique de Senent et al. [69, 67]. L'erreur sur la constante de rotation pure A que nous déterminons avec le code *BELGI-C_s-2Tops* est relativement importante (environ 0.1%) et ceci est fréquent dans le cas de molécules où la barrière de potentiel V_3 est élevée et la constante ρ de couplage rotation-torsion est faible. Les autres paramètres de structure moléculaire comme les angles entre l'axe de rotation de la toupie et les axes PAM sont en bon accord pour les différents travaux.

Notre valeur de $V_3 = 735.784(44) \text{ cm}^{-1}$ diffère de 2% de celle déterminée par Niide et al. [69] pour l'état de torsion fondamental et de presque 13% de la valeur que ces auteurs déterminent dans l'état de torsion excité. La valeur calculée pour V_3 par Senent et al. [67] est inférieure à la nôtre de 4%. Nous remarquons que les variations de la barrière de potentiel sont relativement importantes mais ceci n'est pas anormal étant donné la différence entre les modèles théoriques utilisés. Dans le cas des travaux de Niide et al., il s'agissait d'une analyse séparée des états de torsion, contrairement au fit avec *BELGI-C_s-2Tops* où nous tenons compte de l'ensemble des niveaux de torsion.

La constante d'interaction entre les deux toupies V_{12S} qui multiplie $\sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2$ est déterminée par *BELGI-C_s-2Tops* à une valeur de $-32.85(44) \text{ cm}^{-1}$, proche donc des valeurs de $-30.0(51) \text{ cm}^{-1}$, $36.0(90) \text{ cm}^{-1}$ et 24.8 cm^{-1} publiées par Niide et al. [69], Trinkaus et al. [95] et Durig & Griffin [98], respectivement. Le signe de ce paramètre dépend des conventions choisies pour les angles de torsion des deux toupies α_1 et α_2 .

Les tentatives de détection de la molécule de sulfure de diméthyle (DMS) effectuées par le Prof. Cernicharo et Dr. B. Tercero du laboratoire CSIC de Madrid (Espagne) en utilisant uniquement les raies de type AA n'ont pas permis jusqu'à présent de détecter cette molécule dans les spectres du nuage interstellaire Orion à l'aide du télescope IRAM (Institute of Millimeter Radio Astronomy, Grenade, Espagne). Une recherche systématique du DMS à l'aide des données obtenues par le télescope ALMA (Atacama Large Millimeter Array), un

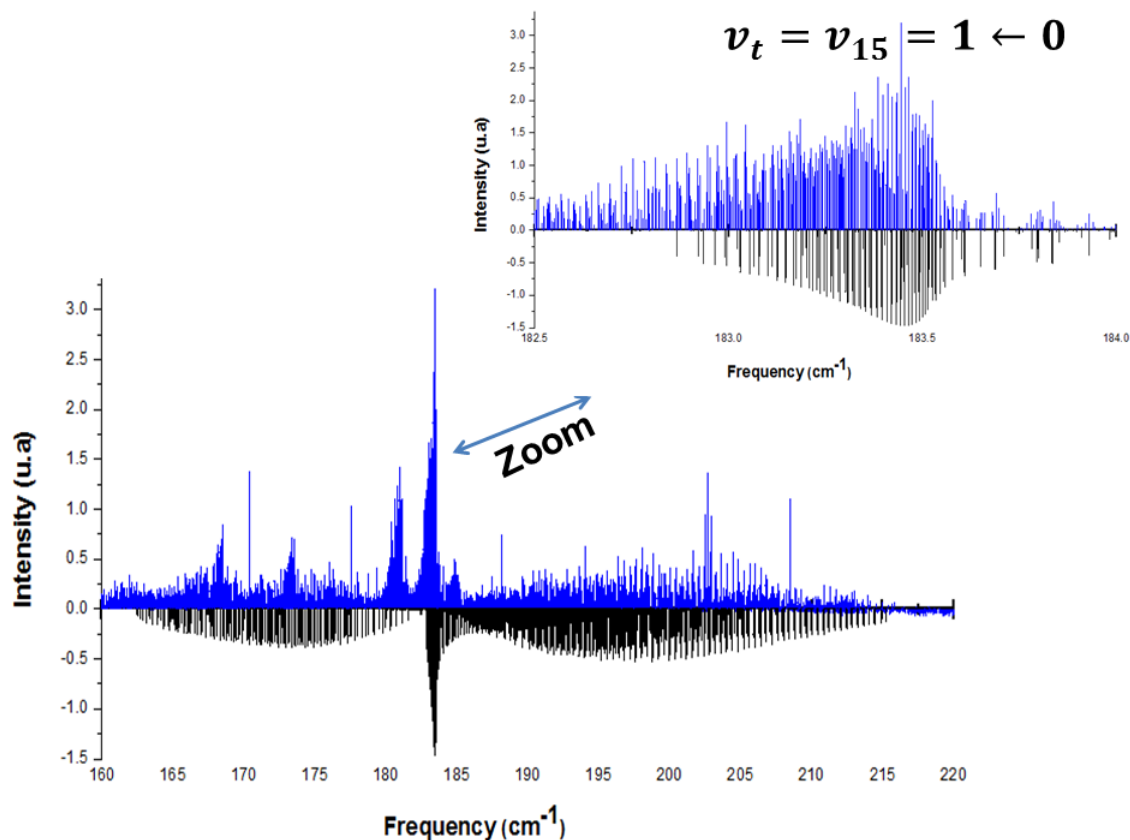


FIGURE III.14 – Section du spectre infrarouge lointain mesuré à SOLEIL (en bleu) comparé avec le spectre calculé par *BELGI-Cs-2Tops* pour la bande de torsion fondamentale $\nu_t = \nu_{15} = 1 \leftarrow 0$ à partir des constantes spectroscopiques de la table III.6. Un agrandissement de cette bande de torsion fondamentale du groupe méthyle ν_{15} est également montré

vaste réseau d'antennes submillimétrique installé en Chili n'a pas encore été réalisée à notre connaissance.

TABLE III.6 – Constantes spectroscopiques du DMS obtenue avec le code *BELGI-C_s-2Tops*. Elles sont exprimées dans le système d'axes quasi principaux

Opérateur ^a	Paramètre ^b	Notation <i>BELGI-C_s-2Tops</i>	Valeur ^d / cm ⁻¹
$\mathbf{J}_z^2$	A'	OA	0.68997(22)
$\mathbf{J}_x^2$	B'	B	0.265448(34)
$\mathbf{J}_y^2$	C'	C	0.19112404(21)
$-\mathbf{J}^4$	$\Delta_J \times 10^{-6}$	DJ	0.257528(69)
$-\mathbf{J}_z^4$	$\Delta_K \times 10^{-5}$	DK	0.62909(29)
$-2\mathbf{J}^2(\mathbf{J}_x^2 - \mathbf{J}_y^2)$	$\delta_J \times 10^{-7}$	ODELN	0.889338(89)
$-\{\mathbf{J}_z^2, (\mathbf{J}_x^2 - \mathbf{J}_y^2)\}$	$\delta_K \times 10^{-6}$	ODELK	0.35349(27)
$\mathbf{J}^6$	$H_J \times 10^{-12}$	HJ	0.432(92)
$\mathbf{J}_z^6$	$H_K \times 10^{-10}$	HK	0.892(99)
$\mathbf{p}_{\alpha_1}^2 = \mathbf{p}_{\alpha_2}^2$	$f_1 = f_2$	F1	5.72048(74)
$\mathbf{p}_{\alpha_1}^2 \mathbf{J}_z^2$	$f_{1K} = f_{2K}$	F1K	0.00011269(12)
$\mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2}$	f_{12}	F12	0.490(12)
$\frac{1}{2}(1 - \cos 3\alpha_1)^e$	$V_{31} = V_{32}$	V31	735.784(44)
$(1 - \cos 3\alpha_1)\mathbf{J}^2$ ^e	$V_{31J} = V_{32J}$	V31J	-0.0028703(12)
$(1 - \cos 3\alpha_1)\{\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y\}$	$V_{31AB} = -V_{32AB}$	V31AB	0.0 ^f
$(1 - \cos 3\alpha_1)(\mathbf{J}_x^2 - \mathbf{J}_y^2)$ ^e	$V_{31BC} = V_{32BC}$	V31BC	-0.0011392(13)
$\mathbf{J}_z \mathbf{p}_{\alpha_1}$ ^e	$q_1 = q_2$	Q1	1.0749(17)
$\mathbf{J}_z \mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{J}^2$ ^e	$q_{1J} = q_{2J} \times 10^{-5}$	Q1J	-0.60494(58)
$\mathbf{J}_x \mathbf{p}_{\alpha_1}$	$r_1 = -r_2$	R1	0.33005(72)
$\sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2$	V_{12s}	V12S	-32.86(44)
$\mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2} (\mathbf{p}_{\alpha_1} - \mathbf{p}_{\alpha_2}) \mathbf{J}_x$	$r_{12p} \times 10^{-3}$	R12P	-0.3515(10)
$\mathbf{p}_{\alpha_1} \mathbf{p}_{\alpha_2} (\mathbf{p}_{\alpha_1} + \mathbf{p}_{\alpha_2}) \mathbf{J}_z$	$q_{12m} \times 10^{-4}$	Q12M	0.5419(72)

^a Opérateur qui multiplie chaque constante. $\mathbf{J}_x$, $\mathbf{J}_y$ et $\mathbf{J}_z$ sont les composantes du moment angulaire de la rotation pure. $\mathbf{p}_{\alpha_1}$ et $\mathbf{p}_{\alpha_2}$ sont les moments angulaires de la torsion pour les deux groupes méthyles 1 et 2, respectivement. $\{u,v\}$ présente l'anti-commutateur défini comme $uv+vu$

^b Paramètres exprimés dans le système d'axes « quasi-principaux ». Les notations des paramètres sont les mêmes que celles utilisées dans l'équation 6 et la table 3 des travaux de Ohashi et al. [56]

^c Notation utilisée dans l'input et l'output du code *BELGI-C_s-2Tops*

^d Valeurs des constantes spectroscopiques déterminées avec le code *BELGI-C_s-2Tops* avec leurs incertitudes statistiques entre parenthèses

^e L'expression de l'opérateur de la toupie 2 est similaire à celle de la toupie 1

^f Fixée à zéro (voir texte)

TABLE III.7 – Comparaison des paramètres moléculaires de la molécule de sulfure de diméthyle DMS exprimés dans le système d'axe principaux obtenus avec le Fit *BELGI-C_s-2Tops*, le Fit *XIAM* (présent travail), et obtenus dans les travaux antérieurs (Fit (00), Fit (10) et Fit (01) [69] ainsi qu'avec le calcul *ab initio* de Senent et al. (Table 2 de la référence [67])

Par. ^a	Unité	Fit <i>BELGI-C_s-2Tops</i> ^b	Fit <i>XIAM</i> ^c	Fit(00) ^d	Fit(10) ^e	Fit(01) ^f	Calc. ^g
$(\nu_{11}, \nu_{15})^h$		$(0,0); (1,0); (0,1)$	$(0,0)$	$(0,0)$	$(1,0)$	$(0,1)$	$(0,0)$
<i>A</i>	MHz	17782(18)	17809.72591(81)	17809.735(8)	17825.694(46)	17839.462(28)	17832.46
<i>B</i>	MHz	7659.7(22)	7622.12409(52)	7621.098(2)	7591.081(25)	7575.045(16)	7631.16
<i>C</i>	MHz	5729.7546(62)	5716.74222(58)	5717.769(2)	5700.782(14)	5711.045(9)	5725.53
$f_1 = f_2$	cm ⁻¹	5.72048(74)	5.8636 ⁱ	5.8669 ⁱ	5.8604 ⁱ	5.8679 ⁱ	5.8259 ⁱ
$I_{\alpha_1} = I_{\alpha_2}$	uÅ ²	3.241974 ^j	3.1586192 ^j	3.15552 ⁱ	3.15552 ⁱ	3.15552 ⁱ	
$V_{31} = V_{32}$	cm ⁻¹	735.784(44)	753.68(14)	752.04(84)	838.29(31)	848.44(21)	706.7
f_{12}	cm ⁻¹	-0.490(12)	-0.324 ⁱ	-0.321 ⁱ	-0.309 ⁱ	-0.325 ⁱ	-0.2971
V_{12S}	cm ⁻¹	-32.85(44)			-30.0(51)		6.075
$\rho_{1a} = -\rho_{2a}$		0.09009(44) ^k					
$\rho_{1b} = \rho_{2b}$		0.03014(17) ^k					
$\rho_1 = \rho_2$		0.09500(47) ^k	0.09234	38(6)	39.107(86)	38.27(49)	40.7
$\angle(i_1, a)^l$	°	37.8331 ^m	38.1545 ⁱ	52 ⁱ	51 ⁱ	51.7 ⁱ	49.3
$\angle(i_1, b)^n$	°	52.1668 ^m	51.8455 ⁱ				
$\angle(i_1, c)$	°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0
N ^p		602 / 578	99	63	33	33	
<i>rms</i> ^q		54.4 kHz / 0.00085 cm ⁻¹	9.3	11	35	21	

^a Paramètres spectroscopiques obtenus lors de mes travaux en comparaison avec d'autres travaux antérieurs

^b Les paramètres spectroscopiques obtenus suite au Fit *BELGI-C_s-2Tops*. Notons qu'ici les paramètres sont exprimés dans le système d'axes principaux

^c Paramètres obtenus à partir du Fit *XIAM* que j'ai effectué pour les raies mesurées dans la région spectrale des microondes entre 2 et 40 GHz

^d Paramètres obtenus par Niide et al. suite au fit des raies de l'état de torsion fondamental (Table 2 de la référence [69])

^e Paramètres obtenus par Niide et al. suite au fit des raies de l'état de torsion excité (ν_{11}, ν_{15}) = (1, 0) (colonne (10)p de la table 2 de la référence [69])

^f Paramètres obtenus par Niide et al. suite au fit des raies de l'état de torsion excité (ν_{11}, ν_{15}) = (0, 1) (colonne (10)m de la table 2 de la référence [69])

^g Paramètres de l'état de torsion fondamental obtenus avec des calculs de chimie quantique en utilisant la méthode CCSD(T)/CBS(T,Q)+CV(CT)+Bvib (CCSD/VTZ) [Table II de la référence [67]]

^h Notation utilisée pour être cohérent avec celle de Senent et al. [67] (voir texte)

ⁱ Valeur fixée

^j Les deux moments d'inertie I_{α_1} et I_{α_2} des deux toupies 1 et 2 sont dérivés à partir de la relation : $I_{\alpha_n} = \frac{505379.076}{F_{0n}}$ où $n = 1, 2$ et $F_{0n} = \frac{AB}{\sqrt{\rho_{na}^2 B^2 + \rho_{nb}^2 A^2}}$

^k Dérivés à partir des Eqs. (11) et (12) de Ohashi et al. [56]

^l $\angle(i_1, a)$ représente l'angle entre l'axe de la toupie 1 et l'axe *a* du système principal. L'angle $\angle(i_2, a)$ peut être dérivé à partir de la relation $\pi - \angle(i_1, a)$

^m Dérivés à partir des Eqs. (10), (13) et (14) de Ohashi et al. [56]

ⁿ $\angle(i_1, b)$ représente l'angle entre l'axe de la toupie 1 et l'axe *b* du système principal. Cet angle peut être dérivé à partir de la relation $\frac{\pi}{2} - \angle(i_1, a)$

^o Fixé à cause de la symétrie

^p Nombre de raies incluses pour chaque fit

^q L'erreur quadratique moyenne définie dans l'équation (1.78) de la partie théorique

Chapitre IV

Spectroscopie de molécules organiques de type CH_3COOR

Sommaire

1	Acétate de vinyle	105
1.1	Calculs de chimie quantique	105
1.2	Etude expérimentale : Enregistrement et analyse du spectre de rotation	108
2	Acétate de butadiényle	117
2.1	Calculs de chimie quantique	118
2.2	Etude expérimentale : enregistrement et analyse du spectre de rotation	123
3	Conclusion	134

Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier les structures de deux molécules contenant des groupements acétates auxquels sont attachés un rotateur interne ($\text{CH}_3\text{-COOR}$), la molécule d'acétate de vinyle ($\text{R} : \text{CH=CH}_2$) et la molécule de l'acétate de butadiényle ($\text{R} : \text{-CH=CH-CH=CH}_2$). Ce projet a été réalisé en collaboration avec le groupe de spectroscopie microonde à l'université de Aachen (Allemagne). L'objectif est d'étudier l'influence de la structure de la molécule d'acétate, et en particulier celui du groupement R sur la valeur de la barrière de potentiel V_3 entravant la torsion du groupe méthyle. La question posée est de savoir si nous pouvons déterminer des différences significatives dans la hauteur de cette barrière qui soient révélatrices des changements de structure dans une autre partie de la molécule, le groupe CH_3 agissant un peu comme un « détecteur à distance » des informations structurales de la molécule.

Mon travail s'inscrit dans une série d'études effectuées sur un certain nombre de molécules contenant un groupement acétate et où il a été proposé que toutes ces molécules soient classées en trois catégories selon la valeur de V_3 (Figure IV.1).

La première classe comporte les acétates d'alkyles α, β -saturés. Dans ce cas, la barrière de potentiel entravant la rotation interne du groupe méthyle est toujours proche de 100 cm^{-1} . Les molécules étudiées dans cette classe sont respectivement l'acétate de méthyle [31], l'acétate d'éthyle [32], l'acétate de n-propyle [33], trois conformères de l'acétate de n-butyle [34], deux conformères de l'acétate de n-pentyle [35], l'acétate de n-hexyle [36], l'acétate d'isopropyle [37], l'acétate d'isoamyle [38] et l'acétate d'allyle [39]. Bien que l'acétate d'allyle comporte une double liaison -CH=CH_2 , il découle des expériences effectuées en spectroscopie microonde que la valeur de sa barrière de potentiel entravant la rotation interne du groupe méthyle reste non affectée et ceci a été attribué à la distance relativement importante entre la double liaison du groupe allyle et le groupement méthyle.

La deuxième classe comprend des acétates α, β -insaturés possédant une (ou plusieurs) double liaison(s) C=C proche(s) du groupement $\text{CH}_3\text{-COO}$ mais contenue(s) dans le même plan que le groupe acétate. La hauteur des barrières dans cette classe se situe autour de 150 cm^{-1} . Aucune molécule n'avait été étudiée à notre connaissance pour cette classe.

La troisième classe contient les acétates α, β -insaturés où la double liaison n'est plus

contenue dans le même plan que celui du groupement $\text{CH}_3\text{-COO}$. Deux molécules ont été étudiées dans cette classe, l'acétate d'isopropényle [102] et l'acétate de phényle [103]. Dans cette classe, la hauteur de la barrière de potentiel a une valeur d'environ 135 cm^{-1} .

Dans ma thèse, nous nous sommes intéressés à la deuxième classe d'acétates qui n'avaient pas été étudiés auparavant. Nous avons choisi deux molécules : l'acétate de vinyle qui constitue un bon exemple de cette catégorie car la double liaison $\text{C}=\text{C}$ est directement attachée au groupement acétate et ensuite les deux isomères *E*- et *Z*- de l'acétate de butadiényle pour lesquels il existe deux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ (Figure IV.1).

Notre stratégie pour étudier ces molécules est de déterminer les constantes spectroscopiques, notamment la valeur de la barrière de potentiel à haute précision, grâce à l'analyse de leurs spectres microondes. Pour démarrer cette analyse sur ces molécules, il a été nécessaire d'utiliser des calculs de chimie quantique (calculs *ab initio*) qui fournissent des valeurs préliminaires des constantes de rotation *A*, *B* et *C* et de la hauteur de la barrière V_3 des conformères les plus stables mais ces calculs doivent être validés ensuite par l'analyse du spectre expérimental. C'est l'analyse détaillée des spectres expérimentaux à haute résolution qui fournit des valeurs extrêmement précises pour l'ensemble des paramètres spectroscopiques permettant de reproduire le spectre observé à la précision expérimentale.

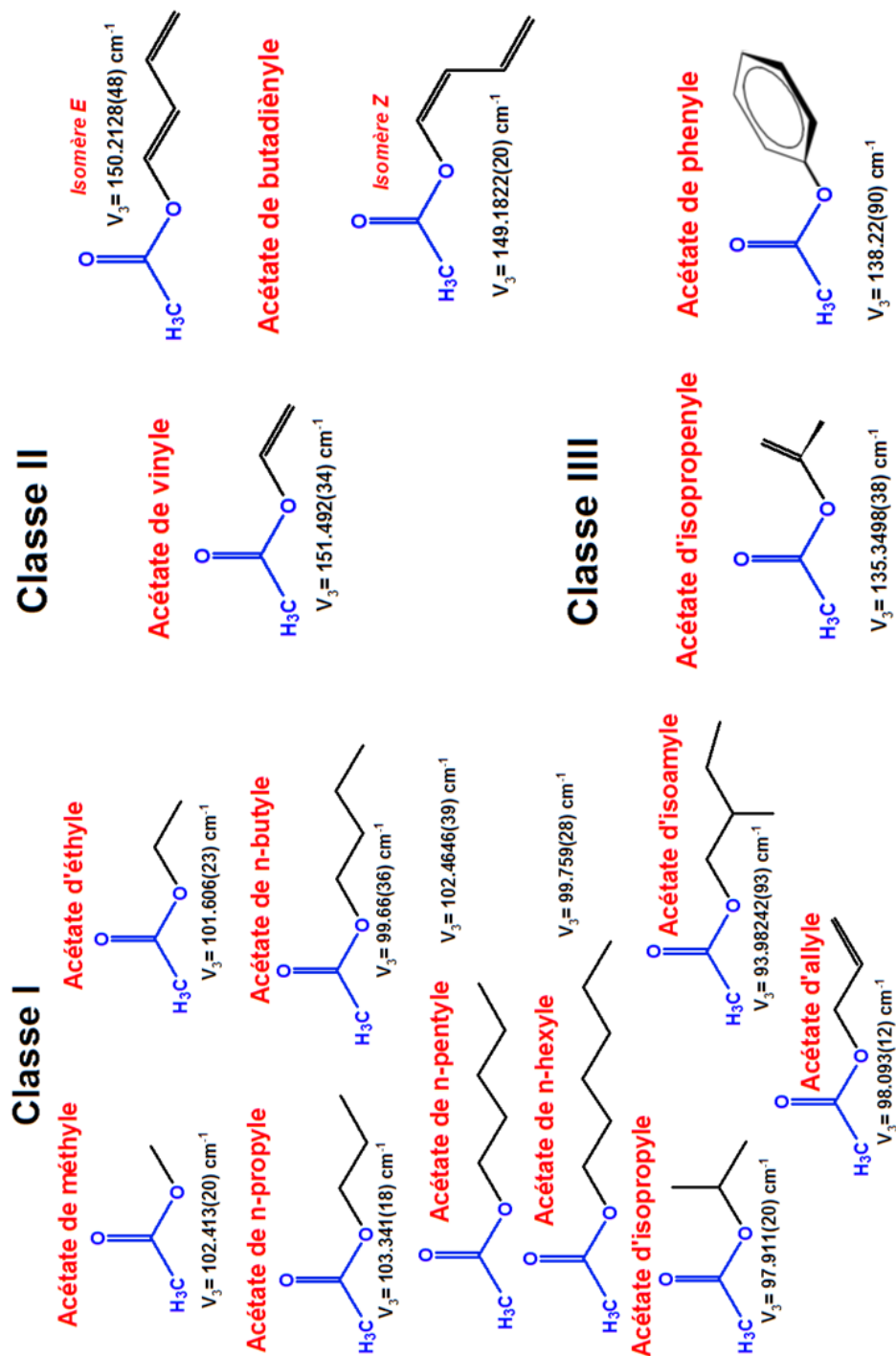


FIGURE IV.1 – Classement des acétates selon leurs valeurs de potentiels. Classe I : les acétates d'alkyles α, β -saturés, Classe II : les acétates α, β -insaturés avec une double liaison (ou plus) C=C contenue dans le même plan que le groupement $\text{CH}_3\text{-COO}$, Classe III : les acétates CH_3 insaturés où la double liaison n'est pas dans le même plan du groupement $\text{CH}_3\text{-COO}$ (d'après Jabri et al. [115])

1 Acétate de vinyle

L'acétate de vinyle (Figure IV.2), $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OCH}=\text{CH}_2$, est parmi les composés les plus simples de la famille des esters carboxyliques (RCOOR').

Les travaux du groupe du Professeur Caminati à Bologne ont permis d'enregistrer pour la première fois le spectre microonde de cette molécule. En 2009, Velino et al. [46] ont mesuré son spectre de rotation grâce à un spectromètre dans le domaine millimétrique en absorption dans un jet moléculaire, entre 61 et 76 GHz. Les fréquences des 101 raies mesurées (avec $3 \leq J \leq 25$ et $3 \leq Ka \leq 5$) dans le spectre de Velino et al. ont été traitées à l'époque par le code *XIAM* [58], décrit au chapitre I.4.2, ce qui leur a permis de déterminer par une procédure de moindres carrés non linéaires (fit) les constantes de rotation (A,B,C), les constantes de distorsion centrifuge D_J , D_{JK} , D_K , d_J et d_K dans la réduction S de Watson, la hauteur de la barrière de potentiel V_3 , le moment d'inertie du groupe CH_3 (I_α) ainsi que les angles entre l'axe de symétrie de la toupie CH_3 et les axes principaux d'inertie ($\angle(i, a)$, $\angle(i, b)$, $\angle(i, c)$). La constante de rotation interne F ainsi que la constante ρ ont pu être aussi dérivées par ces auteurs. Ces paramètres leur ont permis de reproduire les fréquences des transitions avec une déviation standard de 80 kHz, soit un facteur deux fois plus grand que la précision expérimentale estimée à 40 kHz [46].

Ainsi, nous avons décidé de compléter ces travaux en mesurant son spectre de rotation dans la région spectrale comprise entre 2 et 40 GHz et nous avons également effectué une étude complète de sa géométrie en se basant sur les calculs de chimie quantique.

1.1 Calculs de chimie quantique

Les premiers calculs de chimie quantique pour cette molécule ont été réalisés par Aroney et al. [104]. Ensuite, Velino et al. [46] ont obtenu trois conformères stables avec la méthode MP2/6-311+ + $G(\text{d,p})$. Cette méthode a montré son efficacité dans l'étude de plusieurs molécules d'acétates précédemment mentionnées. Ces deux études utilisaient cependant des versions antérieures du programme *GAUSSIAN 70* et *GAUSSIAN 03*, respectivement [104, 46]. Nous avons dès lors décidé de compléter ces résultats i) en utilisant une version plus récente de *GAUSSIAN* (*GAUSSIAN 09* [29]) et en testant différentes combinaisons de méthodes et de bases. En effet pour certains acétates il a été constaté que les résultats des calculs de minimisation pouvaient être différents et que le conformère le plus stable obtenu par une méthode ne correspondant pas au même conformère obtenu par une

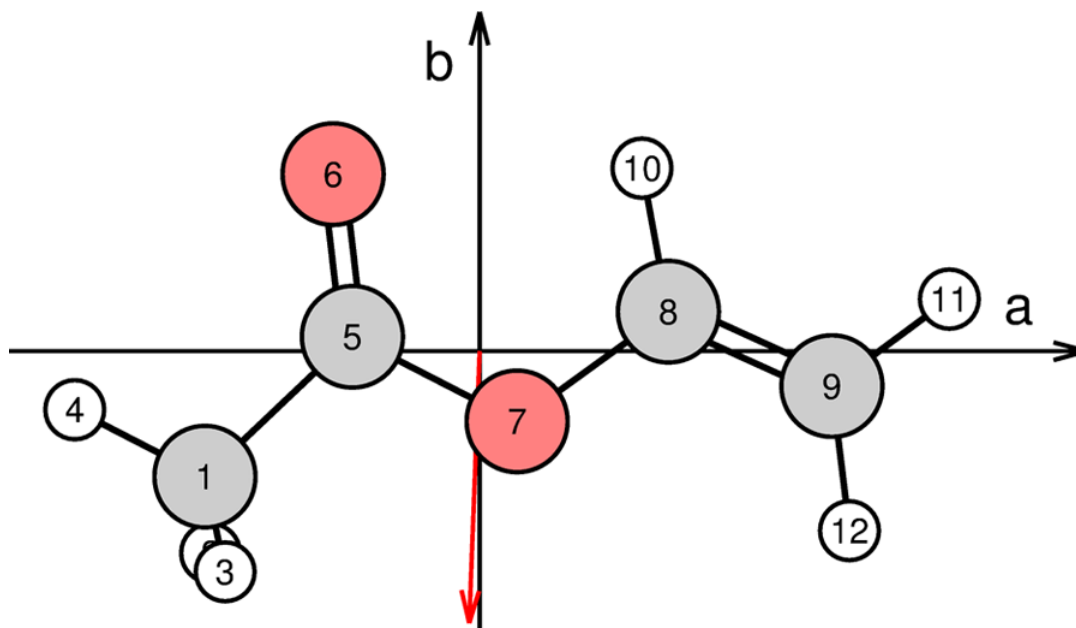


FIGURE IV.2 – D’après Nguyen, Jabri et al. [105], La structure la plus stable de la molécule de l’acétate de vinyle présentée dans le système d’axes principaux (a, b, c) . La flèche rouge indique la direction du moment dipolaire électrique μ

autre méthode¹ et iii) en effectuant une analyse conformationnelle complète par un calcul de la surface d’énergie potentielle.

1.1.a Surfaces des énergies potentielles & Analyse conformationnelle

Nous avons d’abord réalisé des calculs avec la méthode MP2/6–311+ + $G(d,p)$ afin d’optimiser la géométrie de la molécule. Pour ce faire nous avons tourné les angles dièdres ϕ_1 et ϕ_2 , définis comme $\phi_1 = \angle(O_6, C_5, O_7, C_8)$ et $\phi_2 = \angle(C_5, O_7, C_8, C_9)$ (voir Figure IV.2 pour la numérotation des atomes), d’un pas de 10° et à chaque fois nous avons fait calculer par le programme *GAUSSIAN 09* [29] l’énergie de la structure. L’ensemble des résultats est illustré dans la figure IV.3.(a).

De la même manière, les énergies des différentes structures ont été aussi calculées avec la méthode B3LYP/6–311++ $G(d,p)$ (figure IV.3.(b)). On constate que dans le cas présent les deux méthodes donnent des résultats similaires, les deux diagrammes étant qualitativement identiques.

1. Cette situation se produit parce que les conformères ont souvent des énergies proches et dans ce cas la validation vient des expériences.

D'après la courbe des énergies potentielles, nous constatons qu'il existe deux conformères *trans* correspondant à $(\phi_1, \phi_2) = ((0^\circ, 180^\circ)$, conformère noté I sur la figure IV.3) et à $(\phi_1, \phi_2) = ((0^\circ, 0^\circ)$, conformère noté II) ainsi qu'une paire d'énantiomères (notées III et III*) d'un conformère *cis* qui correspond à $(\phi_1, \phi_2) = (180^\circ, 180^\circ)$. On note que les deux méthodes ne sont pas strictement identiques en ce qui concerne ce conformère III. En revanche, la structure ayant une énergie minimale produite par les deux méthodes MP2 et B3LYP est celle du conformère *trans* notée comme (I) sur la figure IV.3 Ceci est en accord complet avec les résultats de Velino et al. [46].

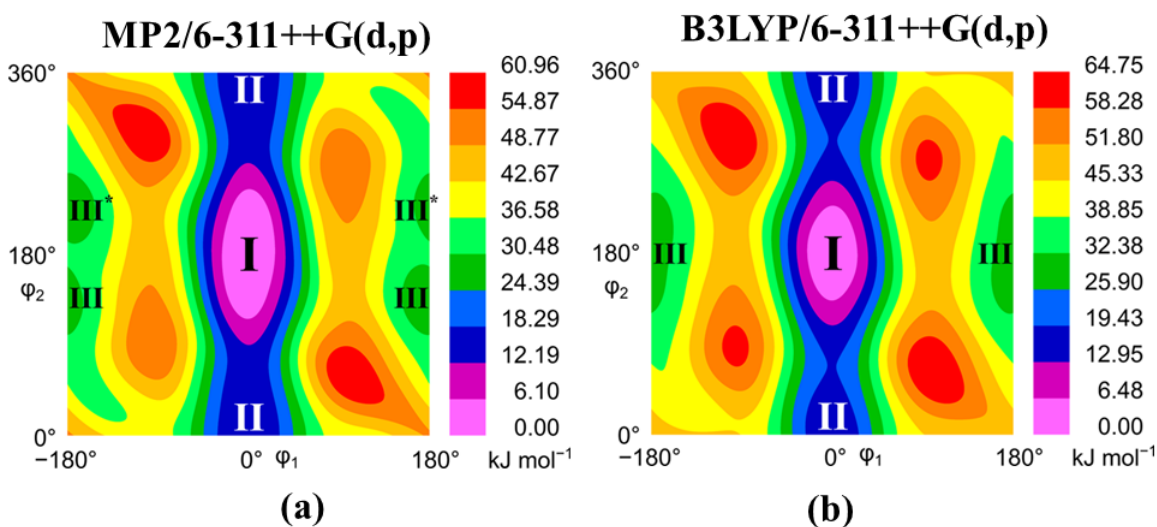


FIGURE IV.3 – D'après Nguyen, Jabri et al. [105], Surfaces des énergies potentielles de l'acétate de vinyle obtenues suite à une rotation des angles dièdres ϕ_1 et ϕ_2 . Les calculs sont effectués avec les méthodes : (a) MP2/6–311++G(d,p) et (b) B3LYP/6–311++G(d,p). A droite l'échelle de couleur permet de donner les énergies des trois conformères notés I, II et III en kJ.mol^{-1} (voir texte)

La figure IV.3 montre également que les deux conformères *trans* I et II diffèrent d'environ 12 kJ.mol^{-1} et que le conformère III possède une énergie d'environ 30 kJ.mol^{-1} au-dessus du conformère I. Ainsi, il est impossible de voir le spectre de rotation du conformère II ou du conformère III dans les conditions du jet moléculaire (voir chapitre II : partie expérimentale). Nous nous intéresserons désormais uniquement à la géométrie I de l'acétate de vinyle.

1.1.b Etude des constantes de rotation

Nous avons déterminé les constantes de la rotation pure du conformère I de l'acétate de vinyle en utilisant plusieurs méthodes, dont Hartree Fock (HF), B3LYP, MP2 et CCSD, afin

de nous assurer qu'il s'agit bien d'une structure géométriquement stable et non pas d'un état de transition. La table 6S de la référence [105] montre en détail toutes les valeurs de ces paramètres.

1.1.c Etude de la rotation interne

Nous avons déterminé la hauteur de la barrière de potentiel en traçant les variations de l'énergie potentielle du conformère I en fonction de l'angle dièdre $\phi_3 = \angle(O_6, C_5, C_1, H_4)$ (Figure IV.4). Pour obtenir la valeur de cette barrière par calcul *ab initio* nous avons tourné l'angle ϕ_3 avec un pas de 10° et nous avons calculé à chaque fois l'énergie potentielle correspondante. La valeur de la barrière V_3 est la différence entre l'énergie de l'état de transition et celle de l'état fondamental.

Nous avons effectué le calcul des énergies de la structure la plus stable de l'acétate de vinyle avec trois méthodes (MP2, B3LYP et CCSD) afin de tester leurs impacts sur la valeur de V_3 . Comme montré sur la figure IV.4, ces méthodes de chimie quantique fournissent des valeurs sur la hauteur de la barrière de potentiel très différentes. Pour la molécule d'acétate de vinyle ces valeurs peuvent varier de 100 cm^{-1} à 200 cm^{-1} , d'où la nécessité de mesurer son spectre de rotation dans la région microonde afin de déterminer ce paramètre avec une meilleure précision et de valider les calculs *ab initio*.

1.2 Etude expérimentale : Enregistrement et analyse du spectre de rotation

Après avoir effectué les calculs de chimie quantique de la molécule d'acétate de vinyle, nous avons donc enregistré le spectre de rotation grâce aux deux spectromètres à transformée de Fourier couplés aux jets moléculaires installés à Aachen (Voir chapitre II). L'étude expérimentale pour cette molécule avait été entamée lors des travaux de la thèse de Dr. H. V. Nguyen en 2009 [106] mais non publiées dans la littérature avec 25 raies de type A et 31 raies de type E mesurées dans un domaine spectral de 9 à 20 GHz. Ainsi, nous avons décidé de compléter les mesures pour toutes les raies observées entre 2 et 40 GHz.

L'analyse de ce spectre consiste à déterminer pour chaque raie observée la transition rotationnelle $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c}$ correspondante. Pour ce faire, nous avons utilisé dans une première étape le code *XIAM* [58] afin d'identifier assez rapidement les raies entre 2 et 40 GHz. Ensuite, nous avons utilisé le code *BELGI-C_s* [2] pour déterminer les différents paramètres

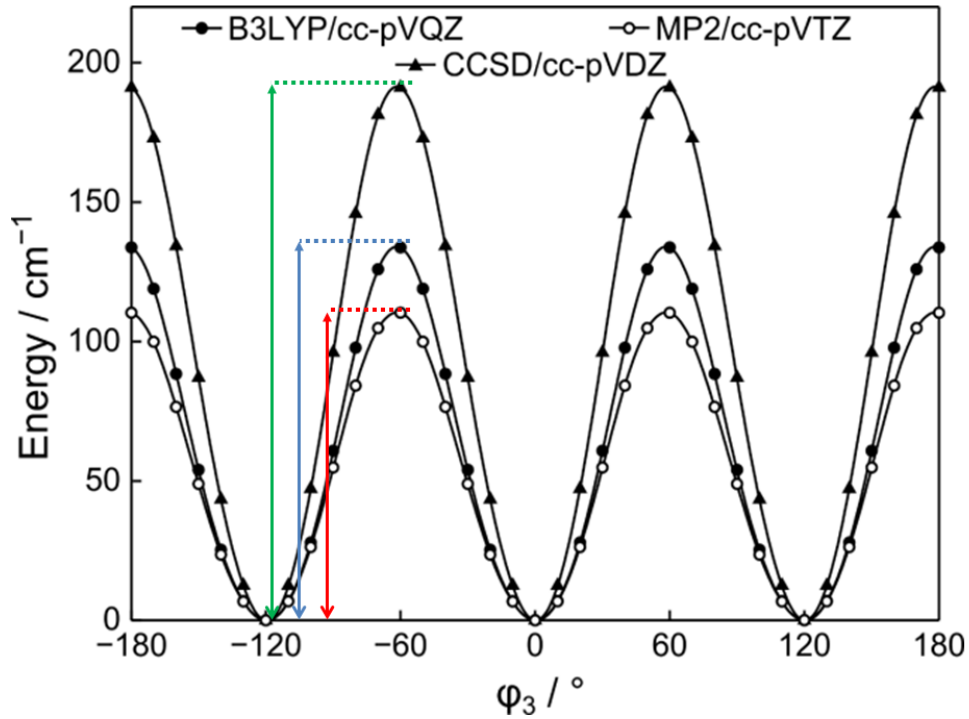


FIGURE IV.4 – Courbe de l'énergie potentielle du conformère I de l'acétate de vinyle en fonction de l'angle $\phi_3 = \langle(O_6, C_5, C_1, H_4)\rangle$ en utilisant les méthodes MP2/cc-pVTZ, B3LYP/cc-pVQZ et CCSD/cc-pVDZ [105]

spectroscopiques à haute précision. Ces deux codes et les méthodes théoriques sous-jacentes ont été décrits dans la partie théorique.

1.2.a Analyse spectrale avec *XIAM*

D'abord, nous avons calculé les positions des raies entre 2 et 40 GHz. Dans un premier temps les valeurs des constantes de rotation utilisées pour cette tâche ont été celles obtenues lors des travaux antérieurs de Velino et al. [46]. Pour l'acétate de vinyle nous pouvons calculer le paramètre d'asymétrie (paramètre de Ray) en se basant sur l'équation (I.17) :

$$k = \frac{2B-A-C}{A-C} \approx -0.89$$

Il s'agit donc d'une molécule toupie asymétrique relativement proche de la limite « prolate ». La barrière de torsion étant de 155.6 cm^{-1} , chaque raie est dédoublée en une raie de type A et une raie de type E séparées par des dédoublements pouvant aller jusqu'à 2 GHz. Nous avons commencé par l'identification des raies de rotation pure de type A car ces raies peuvent être souvent reproduites avec un modèle de rotateur semi-rigide (sans rotation interne). A cette

étape, j'ai combiné les données expérimentales de Velino et al. [46] avec celles des travaux de thèse de Dr. H. V. L. Nguyen [106] et obtenu ainsi un premier jeu de paramètres. J'ai ensuite recherché dans le spectre des raies qui n'ont jamais été identifiées auparavant. Au total, 65 raies A ont été mesurées et identifiées pour la première fois avec des nombres quantiques J et K_a allant de 0 jusqu'à 15 et 4, respectivement. Nous avons inclus ces 65 raies dans le code *XIAM*, ce qui nous a permis d'optimiser les constantes de rotation pure A , B , C ainsi que les constantes de distorsion centrifuge Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K . La déviation standard du fit effectué avec *XIAM* sur les 90 raies de type A (65 nouvelles raies et 25 raies re-mesurées) est de 1.2 kHz, du même ordre de grandeur que la précision expérimentale.

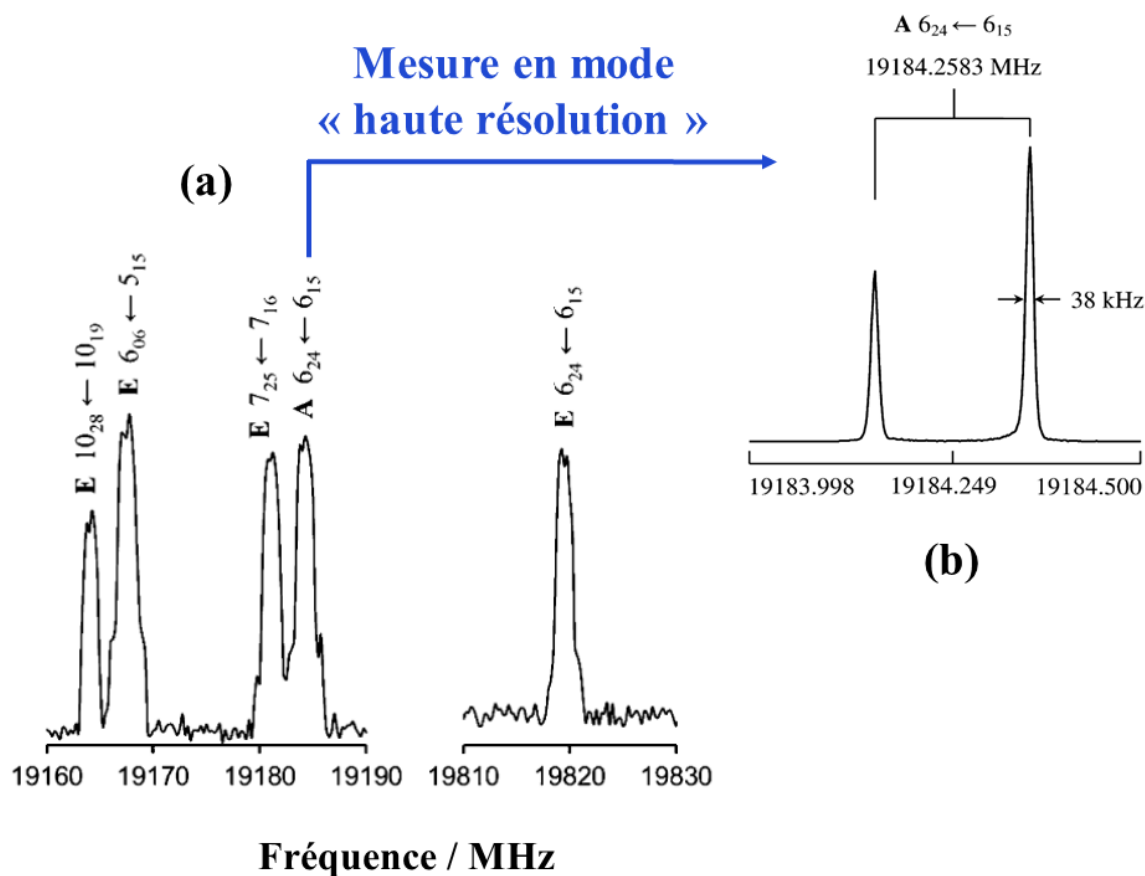


FIGURE IV.5 – (D'après Nguyen, Jabri et al. [105]) (a) Section de spectre à basse résolution (mode scan) de la molécule d'acétate de vinyle. Le dédoublement A-E de la transition $6_{24} \leftarrow 6_{15}$ est d'environ 635 MHz. Toutes les raies sont d'intenses raies de type *b*. Le petit dédoublement au sommet de chaque raie est dû à la sur-polarisation. (b) La raie A de la transition rotationnelle $6_{24} \leftarrow 6_{15}$ est mesurée en mode « haute résolution » du spectromètre afin de déterminer sa position à la précision expérimentale. Le dédoublement observé sur le spectre est dû à l'effet Doppler et la résolution expérimentale est estimée à 2 kHz

Une fois le fit des raies A effectué, nous avons effectué une prédiction avec le code *XIAM*, prédiction qui s'est révélée suffisamment précise pour identifier les raies E sur le spectre. Néanmoins, au-delà de certaines valeurs de J ($J \geq 7$), notre prédiction des positions des raies n'était plus fiable et décalée de quelques centaines de kHz sur le spectre. Ainsi, nous avons fait un ajustement automatique (fit) des constantes spectroscopiques en tenant compte des raies E jusque $J = 7$ pour affiner ces constantes et minimiser l'erreur sur la prédiction. Nous avons alors utilisé cette procédure de manière itérative en augmentant progressivement la valeur du nombre quantique J afin d'analyser tout le spectre de rotation de cette molécule avec une fiabilité maximale.

La figure IV.5.(a) montre un exemple de spectre qui illustre le dédoublement des raies A et E mesuré en mode « scan » à basse résolution du spectromètre alors que la figure IV.5.(b) montre un spectre typique de la raie A ($6_{24} \leftarrow 6_{15}$) mesurée à la fréquence 19184.2583 MHz en utilisant le mode « haute résolution » afin d'avoir une précision expérimentale optimale.

Au total, nous avons ainsi analysé 191 raies dont 90 raies A et 101 raies E. Il s'agit de raies de type b assez intenses. En revanche et contrairement au fit contenant les raies A seulement, la déviation standard obtenue cette fois par le code *XIAM* est de 92.3 kHz, soit 46 fois plus grande que la précision expérimentale. Ce résultat n'est toutefois pas surprenant car, comme nous l'avons expliqué dans la partie théorique, le code *XIAM* n'est pas optimal lors du traitement du mouvement de rotation interne de groupes méthyles dont les barrières de potentiel possèdent de basses valeurs comme pour l'acétate de vinyle. Nous avons alors décidé d'utiliser le code *BELGI-C_s* qui est plus adapté à une telle situation.

1.2.b Analyse spectrale avec *BELGI-C_s*

Mon objectif pour cette étape était de reproduire les raies mesurées par spectroscopie FTMW-MB à la précision expérimentale de 2 kHz (pour les raies isolées), ce qui permet d'augmenter la précision sur les constantes spectroscopiques, notamment celles caractérisant la rotation interne.

J'ai commencé par intégrer les 90 raies de type A dans le code *BELGI-C_s*. Les constantes de la rotation pure A , B et C et de la distorsion centrifuge ont pu être ainsi déterminées. Par la suite, j'ai ajouté progressivement les raies E en essayant à chaque fois de déterminer la meilleure combinaison entre les paramètres de rotation interne tels que la barrière de potentiel V_3 , la constante de couplage entre la rotation pure et la rotation interne ρ , etc...

J'ai obtenu à la fin de cette procédure un fit contenant toutes les raies A/E mesurées dans la région spectrale microonde comprise entre 2 et 40 GHz. J'ai également introduit les 101 raies A/E mesurées par Velino et al. [46] pour des valeurs de $3 \leq J \leq 18$ et $0 \leq K \leq 5$ dans la région spectrale millimétrique entre 60 et 80 GHz avec un poids correspondant à une incertitude expérimentale estimée à $\Delta\nu = 40$ kHz (poids = $\frac{1}{(\delta\nu)^2}$). Les déviations standards pour ce fit sont de 2.9 kHz et 67.8 kHz, pour nos mesures microondes et celles millimétriques de la littérature, respectivement, un résultat très satisfaisant puisque les raies sont reproduites à leur précision expérimentale ou quasi. Notons que 5 raies publiées par Velino et al. ont été exclues de notre fit car ces raies présentaient des valeurs des fréquences observées– calculées trois fois supérieures à la précision expérimentale.

La table IV.1 montre les constantes spectroscopiques obtenues suite au fit de *BELGI-C_s* ainsi que le nombre de raies inclues dans le fit et les erreurs quadratiques moyennes. Il est à noter que ces résultats sont déterminés dans le système d'axes Rho (RAM) et ils ne sont pas directement comparables avec ceux de *XIAM* qui sont déterminés dans le système d'axes principaux (PAM).

Au total, 18 paramètres ont été nécessaires dont les constantes de rotation pure A , B , C plus la constante D_{ab} qui multiplie l'opérateur $\mathbf{J}_a\mathbf{J}_b + \mathbf{J}_b\mathbf{J}_a$ et qui vient du fait que l'on utilise un système d'axes qui n'est pas le système d'axes principaux (voir chapitre I).

Comme expliqué dans la partie théorique (Chapitre I), D_{ab} est directement relié à l'angle θ_{RAM} qui est l'angle entre l'axe z du système principal d'inertie (PAM) et l'axe z du système d'axes Rho (RAM). Dans le cas particulier d'une molécule qui possède un plan de symétrie (ab) comme l'acétate de vinyle on a :

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

Dans ce cas, cet angle vaut $\theta_{RAM} \approx 11.88^\circ$.

La table IV.1 fournit aussi les valeurs des constantes de distorsion centrifuge dans le système RAM, la hauteur de la barrière de potentiel V_3 et la constante de couplage entre la rotation interne et la rotation globale ρ . Notons que dans nos calculs la valeur de la constante de rotation interne F a été maintenue fixée. Comme nous l'avons déjà mentionné dans cette thèse, en l'absence de mesures sur des transitions dans plusieurs états de torsion ν_t différents,

TABLE IV.1 – Constantes spectroscopiques de l'acétate de vinyle dans le système d'axes Rho obtenues avec le code *BELGI-C_s*

Opérateur ^a	Par.	Notation <i>BELGI-C_s</i>	Unité	Valeur ^b
$\mathbf{J}_a^2$	A	OA	GHz	9.073193(99)
$\mathbf{J}_b^2$	B	B	GHz	2.545073(15)
$\mathbf{J}_c^2$	C	C	GHz	1.8329208(20)
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}$	D_{ab}	DAB	GHz	-1.436133(34)
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}(1 - \cos 3\alpha)$	d_{ab}	ODAB	MHz	-4.691(19)
$-\mathbf{J}^4$	Δ_J	DJ	kHz	0.1643(11)
$-\mathbf{J}_a^4$	Δ_K	DK	kHz	9.789(34)
$\mathbf{J}^6$	H_J	HJ	10^{-5} kHz	1.47(26)
$\mathbf{J}_a^6$	H_K	HK	10^{-2} kHz	1.46(15)
$-2\mathbf{J}^2(\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)$	δ_J	ODELN	10^{-2} kHz	2.622(23)
$-\{\mathbf{J}_a^2, (\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)\}$	δ_K	ODELK	kHz	0.393(16)
$\mathbf{p}_\alpha^2$	F	F	cm^{-1}	5.56622 ^c
$\frac{1}{2}(1 - \cos 3\alpha)$	V_3	V3	cm^{-1}	158.5787(52)
$\mathbf{J}_a \mathbf{p}_\alpha$	ρ	RHORHO	unitless	0.0457099(41)
$(1 - \cos 3\alpha)\mathbf{J}^2$	F_v	FV	MHz	-4.691(19)
$(1 - \cos 3\alpha)\mathbf{J}_a^2$	k_5	AK5	MHz	99.41(33)
$(1 - \cos 3\alpha)(\mathbf{J}_b^2 - \mathbf{J}_c^2)$	c_2	C2	MHz	-2.553(16)
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_c\}\sin 3\alpha$	D_{ac}	DAC	MHz	29.64(94)
$\mathbf{J}_a^2\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_c\}\sin 3\alpha$	D_{acK}	DACK	MHz	0.1020(84)
Poids / kHz	$N_A/N_E/N^d$		<i>rms</i> /kHz	
5	90/101/191		2.9	
40	57/39/96		67.8	
Raies non incluses ^e	2/3/5			

^a $\mathbf{J}_a$, $\mathbf{J}_b$ et $\mathbf{J}_c$ sont les composantes du moment angulaire de la rotation pure.

$\mathbf{p}_\alpha$ est le moment angulaire associé à la rotation interne du groupe $-\text{CH}_3$ qui tourne d'un angle α . $\{u, v\}$ est l'anti-commutateur $uv + vu$

^b Les valeurs des paramètres issues du présent fit sont données avec leurs incertitudes entre parenthèses

^c Valeur fixée

^d Le nombre de raies A (N_A), de raies E (N_E) et le nombre total de raies incluses dans le fit (N)

^e Ces raies de la référence [46] ont été exclues du fit car elles présentent une différence de fréquences entre les valeurs observées—calculées trois fois supérieures à la précision expérimentale

il est impossible de déterminer à la fois V_3 et F . F dépend de la structure de la molécule et nous avons utilisé sa valeur dérivée par le code *XIAM*. Enfin six paramètres décrivant les termes d'ordre supérieur entre la rotation interne et la rotation globale (F_v , k_5 , c_2 , d_{ab} , D_{ac} et D_{acK}) ont été nécessaires pour obtenir une déviation standard très proche des incertitudes expérimentales, aussi bien pour les raies de la littérature (Velino et al. [46]) que celles mesurées lors de ces travaux.

1.2.c Discussion

Les constantes détaillées dans la table IV.1 sont exprimées dans le système d'axes Rho (RAM). Ainsi, afin de pouvoir comparer leurs valeurs avec celles déterminées par le code *XIAM*, il faut transformer ces paramètres dans le même système d'axes fourni par *XIAM*, c'est-à-dire le système d'axes principaux PAM. Comme pour les autres molécules, j'ai utilisé le programme $\ll abc \gg$ qui peut effectuer cette transformation [62].

On peut également recalculer la valeur du moment d'inertie I_α en utilisant les formules suivantes :

$$F_0 = \frac{\hbar^2}{2I_\alpha} \quad (\text{IV.2})$$

$$F_0 = \frac{B}{\rho \sqrt{1 - \frac{A^2 - B^2}{A^2} \cos^2 \theta_{RAM}}} \quad (\text{IV.3})$$

Par conséquent, nous pouvons établir la Table IV.2 qui nous permettra de comparer les résultats obtenus respectivement par *XIAM*, *BELGI-C_s* et par les calculs *ab initio* obtenues au chapitre IV.1.1.

TABLE IV.2 – Comparaison entre les paramètres de l'acétate de vinyle dans le système d'axes principaux (PAM) obtenus avec le code *XIAM*, le code *BELGI-C_s* et les calculs *ab initio*

Par. ^a	Unité	Fit I <i>XIAM</i>	Fit II <i>BELGI-C_s</i>	Calculs I MP2/6-311++G(d,p)		Calculs II B3LYP/cc-pVTZ	Littérature Velino et al.
<i>A</i>	GHz	9.400225(19)	9.375162(96)	9.295	9.419	9.40186(4)	
<i>B</i>	GHz	2.240145(24)	2.243104(21)	2.239	2.234	2.241742(6)	
<i>C</i>	GHz	1.831944(17)	1.8329208(21)	1.827	1.826	1.832332(7)	
Δ_J	kHz	0.1725(82)	0.1643(11)			0.15(1)	
Δ_{JK}	kHz	1.740(54)				1.84(1)	
Δ_K	kHz	8.51(38)				10.7(6)	
δ_J	kHz	0.0416(27)				−0.0347(7)	
δ_k	kHz	0.52(13)				−0.0071(4)	
V_3	cm ^{−1}	151.492(34)	158.5787(52)	138	109	155.62(9)	
	kJ/mol	1.81224(40)				1.855(1)	
s^b		12.5981	12.66192				
I_α	uÅ ²	3.28858(59)	3.21012(84)			3.215(2)	
$\angle(i, a)$	°	41.3205(89)	41.30950(86)	43.39	43.44	41.05(1)	
$\angle(i, b)$	°	48.6795(89)	48.69050(86)	46.61	46.56	48.95(1)	
D_{pi2J}	MHz	0.1531(28)				11(1)	
D_{pi2-}	MHz	0.0916(15)					
σ^c	MHz	0.0923	0.0678 ^d	0.0029 ^e		0.08	
N_A/N_E^f		90/101	147/140			101	

^a Tous les paramètres sont exprimés dans le système d'axes principaux PAM. La réduction A de Watson dans la représentation I^r est utilisée

^b La barrière de potentiel réduite est dérivée de la relation $s = \frac{4V_3}{9F}$

^c Déviation standard obtenue pour les fits

^d Données expérimentales dans la région spectrale millimétrique

^e Données expérimentales dans la région spectrale microonde

^f Nombre de raies A (N_A) et de raies E (N_E)

Les constantes de rotation pure B et C déterminées lors des fits (Fit I (*XIAM*), Fit II (*BELGI-C_s*) et par les calculs *ab initio* avec les méthodes MP2 (Calcul I) et B3LYP (Calcul II) de la table IV.2 sont en très bon accord avec une erreur relative maximale inférieure à 0.15%. La constante A obtenue par *BELGI-C_s* (Fit II) diffère de celles obtenues par *XIAM* (Fit I) d'environ 25 MHz, soit une erreur relative maximale d'environ 0.3%. Par ailleurs, parmi les constantes de distorsion centrifuge, seule la constante Δ_J qui multiplie l'opérateur $-\mathbf{J}^4$ ne nécessite pas de transformation entre le système RAM et PAM et ses valeurs peuvent donc être directement comparées. Ses valeurs sont en accord acceptable, notamment pour la valeur du Fit *XIAM* (Fit I) et celle du Fit *BELGI-C_s* (Fit II).

En comparaison avec les résultats des travaux antérieurs [46], la hauteur de la barrière de potentiel V_3 est déterminée avec une meilleure précision aussi bien par le code *XIAM* que par *BELGI-C_s*. Les deux valeurs obtenues pour V_3 de 151.492(34) cm^{-1} par *XIAM* et de 158.5787(52) cm^{-1} par *BELGI-C_s* sont assez proches compte tenu de la différence entre les modèles théoriques utilisés par les deux codes, *BELGI-C_s* contenant plus de termes d'ordre supérieur que *XIAM*.

Les constantes rotationnelles dérivées des expériences B et C correspondent aux valeurs *ab initio* calculées lors de ces travaux, notamment à celles de la théorie MP2/6-311++G(d, p) mais la valeur *ab initio* calculée de la constante A diffère de 80 MHz et de 105 MHz par rapport aux Fit I et Fit II, respectivement. En revanche, toutes les constantes rotationnelles A , B et C calculées avec la méthode B3LYP/cc-pVTZ sont en bon accord avec les valeurs expérimentales avec une erreur relative maximale qui ne dépasse pas 0.5%.

Nous constatons que la valeur de V_3 pour l'acétate de vinyle est d'environ 150 cm^{-1} , cette valeur est largement au-dessus des valeurs trouvées pour les acétates α, β -saturés de la classe I autour de 100 cm^{-1} (figure IV.1). En effet pour les acétates de la classe I, la basse valeur de la barrière de potentiel est partiellement due à une distribution symétrique des charges électroniques sur le groupe $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$, une situation similaire à celle des molécules de toluène [107] et de nitrométhane [108] qui possèdent de très basses barrières égales à $V_3 = 0$, $V_6 = 4.83783617(94) \text{ cm}^{-1}$ et à $V_3 = 0$, $V_6 = 2.099649(10) \text{ cm}^{-1}$, respectivement. Dès que cette répartition symétrique des charges est brisée, par exemple lorsqu'un atome d'oxygène du groupe $-\text{COO}-$ est remplacé par d'autres groupes comme un groupe $-\text{C}=\text{O}-$, on observe une augmentation de la barrière de rotation interne en fonction du groupe (par exemple pour la molécule de methyl neopentyl cetone $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $V_3 = 173.539(36)$

cm^{-1} [109]). Dans le cas de la molécule de l'acétate de vinyle, la répartition symétrique des charges sur la liaison $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ est aussi brisée à cause d'une conjugaison des électrons π rendue possible parce que le groupement vinyle ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) est directement attaché à l'atome d'oxygène. D'après Spangler et al. [110], l'interaction entre un groupe méthyle et un système conjugué $\pi-$ entraîne l'augmentation de la barrière de potentiel d'environ 50 cm^{-1} , en accord avec nos résultats. Pour le cas de la molécule d'acétate d'allyle qui possède également un groupement vinyle, une telle conjugaison avec le groupement carbonyle n'est pas possible, à cause d'une ramification $-\text{CH}_2-$ entre le groupement vinyle et l'atome d'oxygène. Ceci explique que la valeur de V_3 de l'acétate d'allyle reste aux alentours de 100 cm^{-1} comme pour les autres acétates de la classe I.

Notons également que la molécule d'acétate de vinyle a été étudiée peu de temps après notre travail par Kolesníková et al. [111]. En effet, cette molécule possède un intérêt pour les astrophysiciens, qui suite à la détection de l'acétate de méthyle dans le nuage interstellaire Orion KL [18] ont supposé que d'autres acétates simples pourront être aussi détectés. Ainsi, Kolesníková et al. ont complété les mesures et l'analyse du spectre de rotation pour cette molécule dans la région spectrale millimétrique comprise entre 125 GHz et 305 GHz qui correspond aux domaines d'observation des télescopes de l'IRAM (Institut de radioastronomie, Espagne) ou ALMA (Atacama Large Millimeter Arrays, Chili). Malgré leur étude spectroscopique assez complète, la molécule d'acétate de vinyle n'a cependant pas pu être détectée à ce jour dans le milieu interstellaire. Les paramètres spectroscopiques obtenus par Kolesníková et al. sont en bon accord avec les nôtres notamment pour la hauteur de la barrière ($V_3 = 152.117(39) \text{ cm}^{-1}$) [111].

Nous avons étudié jusqu'à présent une seule molécule de la classe II des acétates α, β -insaturés, ce qui est insuffisant pour affirmer la relation entre la structure géométrique de la molécule et la barrière de potentiel de la rotation interne. Nous avons donc poursuivi nos travaux à d'autres acétates de la même classe, il s'agit des deux isomères de l'acétate de butadiényle, décrits ci-dessous.

2 Acétate de butadiényle

L'objectif de cette étude est de mieux suivre l'évolution de la hauteur de barrière de potentiel de torsion V_3 et de répondre aux questions suivantes : y-a-t-il une augmentation de la hauteur de la barrière lorsqu'une double liaison conjuguée supplémentaire est ajoutée

par rapport à l'acétate de vinyle ? Est-ce que le groupe butadiényle est incliné par rapport au plan du groupe acétate (dans ce cas on s'attend à ce qu'il n'y ait pas de changement de valeur de V_3 puisque le phénomène de conjugaison ne peut prendre place) ? Puisque l'acétate de butadiényle existe à la fois comme isomère E et Z , est-ce que leurs barrières de rotation interne sont différentes ?

Il est à noter que contrairement à la molécule d'acétate de vinyle, il n'y avait pas de travaux antérieurs sur la molécule d'acétate de butadiényle lorsque nous avons commencé à l'étudier. La méthode d'analyse a débuté donc de manière légèrement différente. Nous avons commencé par une étude de chimie quantique en utilisant le programme *GAUSSIAN 09* [29] afin de déterminer des valeurs de départ des constantes rotationnelles A , B et C pour cette molécule d'une part et de chercher les différentes structures géométriques les plus stables que nous pouvons nous attendre à observer dans son spectre microonde d'autre part.

Nous avons rencontré une autre difficulté lors de l'analyse de cette molécule. En effet, la substance chimique est commercialisée sous la forme d'un mélange de deux isomères d'acétates, l'isomère E et l'isomère Z (voir Figure IV.6). Ainsi les spectres microondes contiennent des raies des deux isomères et le calcul *ab initio* a donc été effectué aussi bien pour l'isomère E de l'acétate de butadiényle que pour l'isomère Z .

2.1 Calculs de chimie quantique

2.1.a Optimisation des énergies et étude conformationnelle

Comme pour la molécule d'acétate de vinyle, nous avons utilisé dans une première étape la méthode MP2/6-311++G(d,p) dans l'étude des structures des acétates.

Les isomères E et Z de l'acétate de butadiényle sont définis comme indiqué sur la figure IV.6.(a) et IV.6.(b) respectivement. Nous pouvons obtenir l'un à partir de l'autre en effectuant une rotation de 180° autour de la liaison $C_8=C_{10}$. Pour chacun des isomères, différentes conformations peuvent être obtenues en combinant 3 angles dièdres. Ces angles dièdres sont définis comme étant $\phi_1 = \angle(C_3, C_1, O_7, C_8)$, $\phi_2 = \angle(C_1, O_7, C_8, C_{10})$, et $\phi_3 = \angle(C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14})$ et ils peuvent être égaux à 0° , 60° ou bien à 180° . La numérotation des atomes est donnée dans la figure IV.6.(a).

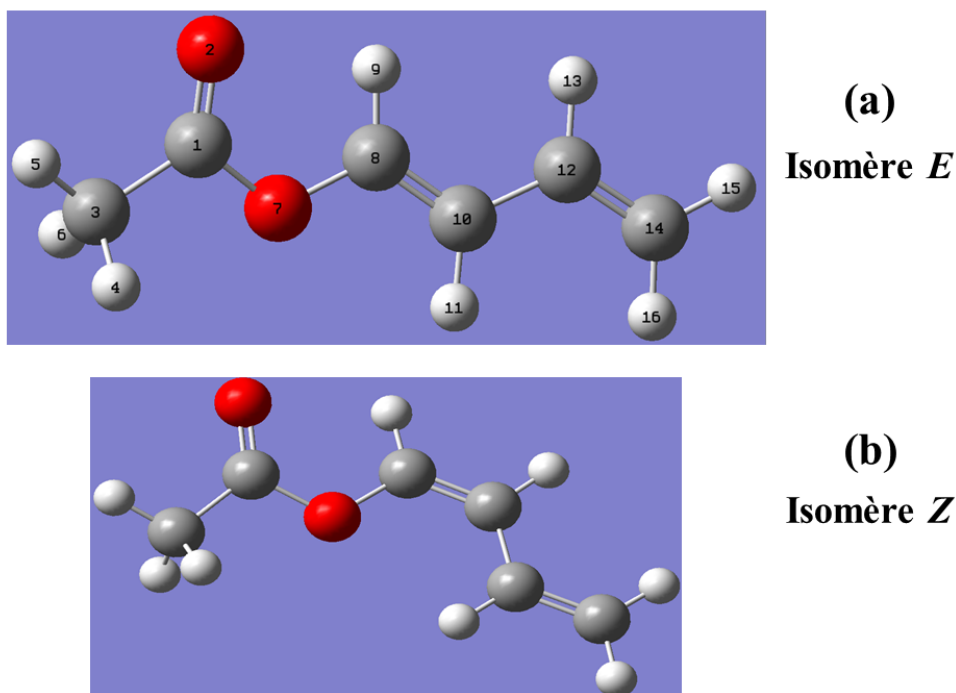


FIGURE IV.6 – Les structures géométriques des deux conformères les plus stables pour les isomères *E* (a) et *Z* (b) de l'acétate de butadiényle selon les calculs de chimie quantique avec la méthode MP2/6–311++G(d,p)

Isomère *E*

A partir de la variation des angles dièdres définis ci-dessus, nous avons déterminé six structures géométriques présentées dans la figure IV.7 et nommées selon les valeurs (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3). Nous avons déterminé les énergies relatives pour chaque conformère en utilisant la méthode MP2/6–311++G(d,p) et avons constaté que l'énergie du conformère IV est la plus basse.

Notons que le deuxième conformère le plus bas en énergie est celui noté sur la figure IV.7 Conf. III, correspondant à (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3)=(180°,180°,0°). La valeur de son énergie relative est de 9.82 kJ/mol, trop élevée pour observer son spectre de rotation avec spectroscopie moléculaire couplée au jet moléculaire. Nous avons donc limité nos études de paramètres spectroscopiques au conformère IV de l'*E*- acétate de butadiényle.

Notons également qu'on définit généralement deux configurations pour un ester : la configu-

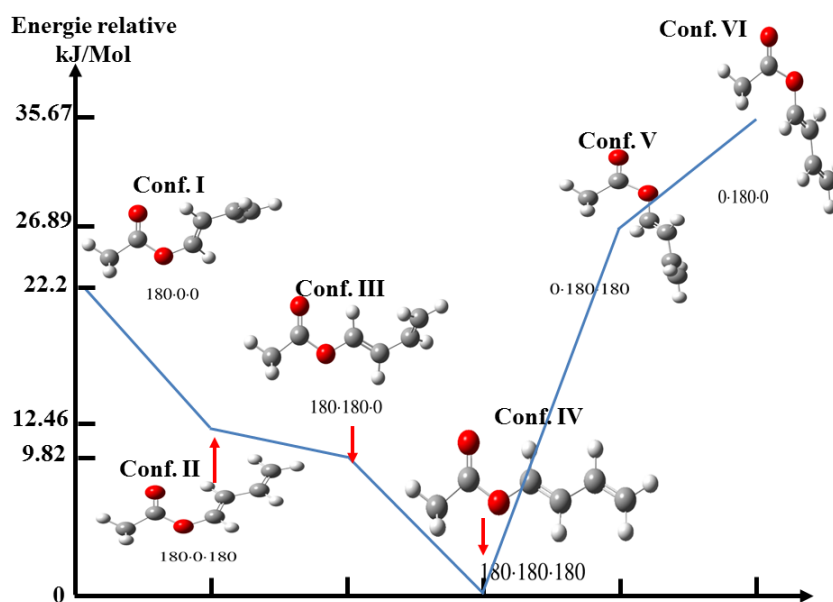


FIGURE IV.7 – Schéma donnant les énergies relatives des différentes structures géométriques possibles pour l'isomère *E* de l'acétate de butadiényle avec la méthode MP2/6–311++G(d,p)

ration *cis* et la configuration *trans*. Ces deux configurations sont obtenues suite à la rotation de la liaison $C_1 - O_7$ (voir Figure IV.6.(a) pour la numérotation des atomes). Ainsi, on peut distinguer la configuration où la chaîne carbonyle est en position *trans* par rapport au groupe méthyle (le rotateur interne) et celle où la chaîne carbonyle est en position *cis*. Bien que la configuration *cis* est très souvent plus stable que celle *trans* [32, 112, 113, 114], ce n'est pas le cas pour l'isomère *E* de l'acétate de butadiényle. Nous ne pouvons pas observer le spectre de rotation de la configuration *cis* sous les conditions du jet moléculaire car cette configuration possède une énergie relative bien plus importante que celle de la configuration *trans*. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés uniquement qu'à la configuration *trans* de l'acétate de butadiényle lors des calculs de chimie quantique.

Isomère *Z*

De la même manière que dans l'étude de l'isomère *E*, nous avons fait varier les angles dièdres de l'isomère *Z*, définis comme dans le cas de l'isomère *E* comme $\phi_1 = \angle(C_3, C_1, O_7, C_8)$, $\phi_2 = \angle(C_1, O_7, C_8, C_{10})$ et $\phi_3 = \angle(C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14})$. Nous avons déterminé les énergies relatives pour les cinq structures géométriques possibles. La figure IV.8 présente ces différentes structures et montre celle la plus stable notée Conf. II que nous allons étudier en

détail dans la partie suivante qui concerne la spectroscopie microonde.

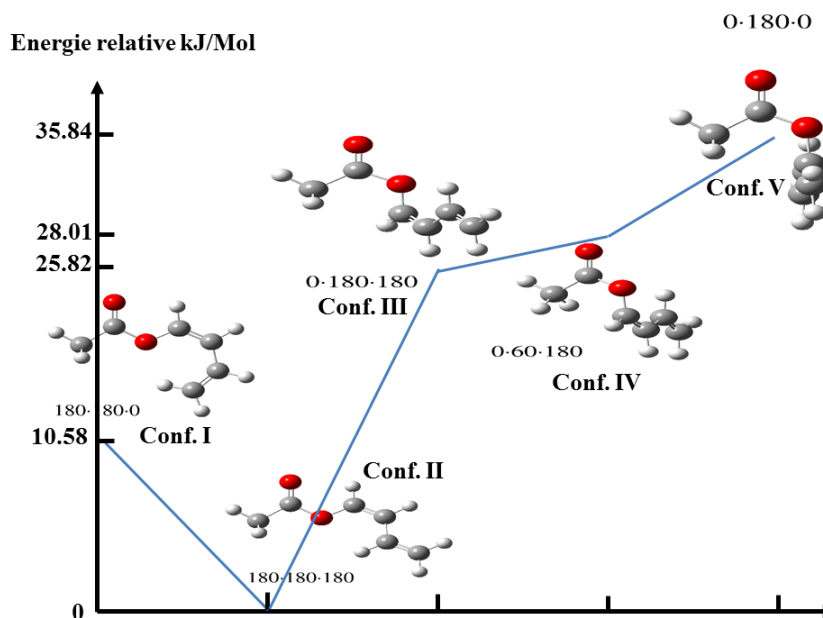


FIGURE IV.8 – Schéma donnant les énergies relatives des différentes structures géométriques possibles pour l'isomère Z de l'acétate de butadiényle dans la méthode MP2/6-311++G(d,p)

Le deuxième conformère le plus bas en énergie est celui noté sur la figure IV.8 Conf. I, correspondant à $(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = (180^\circ, 180^\circ, 0^\circ)$. La valeur de son énergie relative est de 10.58 kJ/mol, trop élevée à nouveau pour observer son spectre de rotation avec spectroscopie moléculaire couplée au jet moléculaire. Nous avons donc limité nos études de paramètres spectroscopiques au conformère II du Z- acétate de butadiényle.

2.1.b Etude des constantes de rotation

Les constantes de la rotation pure des conformères les plus stables des deux isomères de l'acétate de butadiényle ont été déterminées en utilisant plusieurs méthodes, dont la méthode Hartree Fock (HF), la théorie de densité de fonctionnelle (DFT) B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr), la théorie de perturbation de second ordre Møller-Plesset (MP2) et le « Coupled cluster » CCSD, en combinaison avec différentes bases afin de nous assurer qu'il s'agit bien d'une structure géométriquement stable et non pas un état de transition. Les valeurs du moment dipolaire électrique ont été également calculées pour les deux isomères.

TABLE IV.3 – Constantes de rotation pure, barrière de potentiel et moments dipolaires électrique calculés avec quelques-unes des méthodes de chimie quantique utilisées lors de ces travaux. Les constantes de rotation sont exprimées en GHz, le potentiel V_3 en cm^{-1} et les composantes du moment dipolaire électrique suivant les axes principaux d’inertie sont en Debye

Méthode	A	B	C	V_3	μ_a	μ_b	μ_c
Isomère E							
B3LYP/6–311G(d,p)	8.402	0.774	0.712	92	–0.285	–1.682	0.001
MP2/6–311++G(d,p)	8.302	0.776	0.714	124	0.416	–2.001	0.195
MP2/cc–pVQZ	8.418	0.784	0.721	– ^a	0.498	–1.995	0.000
Isomère Z							
MP2/6–311G(d,p)	5.889	0.921	0.800	142	–0.366	1.834	0.000
MP2/6–311+ + G (d,p)	5.820	0.922	0.804	119	0.415	1.950	0.380
MP2/cc–pVQZ	5.952	0.929	0.808	– ^a	0.394	1.969	0.000

^a Les valeurs des barrières de potentiel V_3 ne peuvent pas être déterminées dans la méthode MP2/cc–pVQZ pour les deux isomères car nous n’avons pas calculé les énergies des états de transitions à ce niveau de théorie à cause de trop longs temps de calcul

La table IV.3 montre des valeurs de ces paramètres. Nous avons choisi de n’indiquer dans cette table que quelques-unes parmi les méthodes de chimie théorique quantique que nous avons utilisées. Il s’agit des méthodes où les valeurs obtenues sont très proches des valeurs expérimentales que nous avons déterminées (et qui seront présentées au chapitre suivant). L’ensemble des résultats des calculs de chimie quantique utilisant toutes les méthodes mentionnées ci-dessus se trouve dans les tables S–3a et S–3b de la référence [115].

Comme indiqué plus haut, nous avons commencé par la méthode MP2/6–311++G(d,p) à cause de sa bonne fiabilité dans l’étude des structures des acétates. Nous avons obtenu pour l’isomère E des constantes de rotation $A = 8.302$ GHz, $B = 0.776$ GHz et $C = 0.714$ GHz d’où le paramètre de Ray :

$$k = \frac{2B-A-C}{A-C} \approx -0.98$$

Cette valeur est très proche de celle d’une toupie symétrique prolata. Nous constatons également que nous nous attendons à observer des raies de type b très intenses sur le spectre microonde puisque la composante du moment dipolaire selon l’axe b est la plus grande ($\mu_b = -2.001$ Debye). Cependant la composante du moment dipolaire selon l’axe a est égale à 0.416 Debye, ce qui signifie que des raies de type a seront aussi présentes sur le spectre de rotation. Le moment dipolaire selon l’axe c est différent de

zéro pour la méthode MP2/6-311++G(d,p) mais il est nul dans les autres méthodes utilisées. Ainsi, nous ne pouvons pas savoir à ce stade si la molécule est plane. L'analyse du spectre expérimental permettra de confirmer ceci et nous allons discuter ce point plus loin.

De même pour l'isomère *Z* les constantes rotationnelles *A*, *B* et *C* obtenues sont égales à 5.820 GHz, 0.922 GHz et 0.804 GHz, respectivement. Le paramètre de Ray est alors :

$$k = \frac{2B-A-C}{A-C} \approx -0.95$$

Ce paramètre correspond également à une toupie proche de la limite symétrique prolata. Selon les valeurs des composantes du moment dipolaire, nous devons obtenir des raies de type *a* et de type *b* sur le spectre microonde. Comme pour l'isomère *E* la présence des raies de type *c* est à vérifier car seule la méthode MP2/6-311++G(d,p) indique une valeur de μ_c non nulle.

2.1.c Etude de la rotation interne

Pour chacun des deux isomères, la valeur de la barrière de potentiel V_3 est la différence entre l'énergie de l'état de transition et celle de l'état fondamental. Ainsi, nous avons déterminé les énergies des états de transition en utilisant plusieurs méthodes de calcul théorique. La table IV.3 montre quelques valeurs de barrières de potentiel obtenues avec les méthodes MP2 et B3LYP. Les tables S-3a et S-3b de la référence [115] contiennent tous les calculs effectués avec les différentes méthodes utilisées. Comme on peut le voir il y a une assez grande variabilité pour cette valeur suivant les méthodes et bases utilisées.

2.2 Etude expérimentale : enregistrement et analyse du spectre de rotation

L'acétate de butadiényle a été acheté auprès de Sigma Aldrich Chemie GmbH (Munich, Allemagne) sous forme de mélange d'isomères *E* et *Z* avec une pureté de 95%. Cette substance a été utilisée sans autre purification. Un « pipe cleaner » (« cure-pipe ») contenant quelques gouttes du produit a été placé à l'entrée de la cellule d'absorption du spectromètre. Ensuite, un flux d'hélium à une pression d'environ 200 kPa est utilisé afin de guider l'échantillon vers l'intérieur de la cavité.

Le spectre de la rotation de l'acétate de butadiényle est enregistré dans la région spectrale comprise entre 8 GHz et 13.3 GHz à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier couplé

à un jet moléculaire (Aachen, Allemagne). Nous avons utilisé à cette étape le mode « scan » (basse résolution) du spectromètre afin d’avoir une idée générale sur les positions des raies. La Figure IV.9 montre une section du scan entre 9.5 GHz et 11 GHz que nous avons utilisé pour les premières tentatives d’attribution des raies.

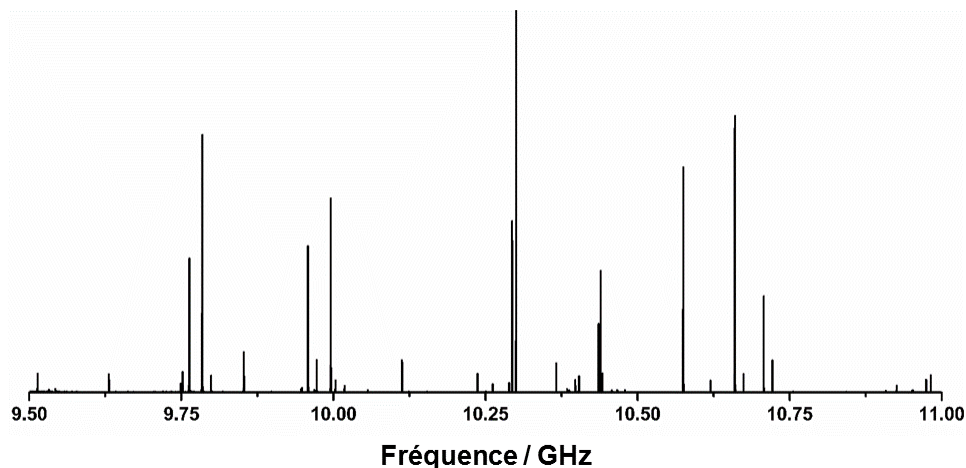


FIGURE IV.9 – Section du spectre de l’acétate de butadiényle enregistré en mode scan à basse résolution entre 9.5 GHz et 11 GHz

2.2.a Analyse spectrale avec *XIAM*

Nous avons décidé de commencer notre analyse spectrale par l’analyse de l’isomère *Z* car celui-ci possède des constantes rotationnelles plus petites et on s’attend donc à observer des raies qui correspondent aux basses valeurs de J dans la région des plus basses fréquences, ce qui rend l’analyse plus aisée.

Isomère *Z*

Dans une première étape nous avons d’abord effectué l’analyse de la rotation pure sans tenir compte de la rotation interne. La figure IV.10 présente respectivement le spectre mesuré en mode « scan » entre 9.5 GHz et 11 GHz et celui prédit avec le code *XIAM* à partir des constantes A , B et C provenant du calcul *ab initio* (MP2/6–311++G(d,p)).

Bien que la composante du moment dipolaire selon l’axe b soit la plus grande, nous avons commencé par identifier les raies de type a en raison de leurs structures caractéristiques qui rendent les attributions généralement plus faciles. En effet pour une valeur donnée du nombre

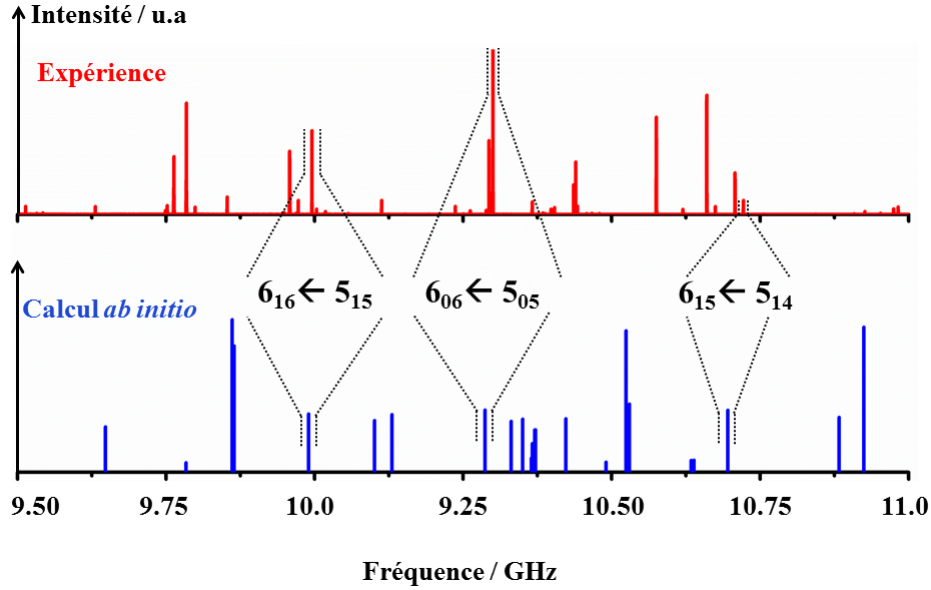


FIGURE IV.10 – Spectre de rotation de l'acétate de butadiényle enregistré entre 9.5 GHz et 11 GHz. Les signatures spectrales observées dans la figure du haut sont un mélange des deux isomères *E* et *Z*, tandis que la figure du bas est un spectre calculé par le code *XIAM* à l'aide des constantes de rotation *A*, *B* et *C* provenant d'un calcul *ab initio* avec la méthode MP2/6–311++ G(d,p) pour l'isomère *Z*

quantique J , la transition qui correspond à $K''_a \leftarrow K'_a = 0 \leftarrow 0$ doit être très intense sur le spectre microonde expérimental. De plus et comme indiqué sur la figure IV.10, les différences en fréquence entre la raie qui correspond à $K''_a = K'_a = 0$ ($J'_{K'_a=0 K'_c=J'} \leftarrow J''_{K''_a=0 K''_c=J''}$) et les deux raies qui correspondent à $K''_a = K'_a = 1$ ($J'_{K'_a=1 K'_c=J'} \leftarrow J''_{K''_a=1 K''_c=J''}$ et $J'_{K'_a=1 K'_c=J'-1} \leftarrow J''_{K''_a=1 K''_c=J''-1}$) doivent être de même ordre de grandeur aussi bien sur le spectre mesuré que sur celui calculé à partir des constantes *ab initio*. Notons ici que les intensités indiquées sur les spectres de rotation sont en unités arbitraires aussi bien au niveau expérimental que pour le calcul *ab initio*.

Nous avons essayé de trouver sur le spectre microonde mesuré les trois transitions $6_{06} \leftarrow 5_{05}$, $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ et $6_{15} \leftarrow 5_{14}$ pour lesquelles la différence entre chacune des raies est comparable avec celle de la prédiction *XIAM*. Après quelques essais, nous avons réussi à identifier le triplet adéquat pour lequel les fréquences calculées avec *XIAM* sont décalées d'environ 25 MHz par rapport aux fréquences observées. Nous avons alors inclus les valeurs des fréquences expérimentales et effectué un ajustement automatique des constantes de rotation pure *B* et *C* avec *XIAM*. Ensuite, nous avons continué à identifier les raies de type *a* de la branche R où $J = 6 \leftarrow 5$ et $7 \leftarrow 6$ en mettant à jour les constantes rotationnelles *B* et *C* suite à chaque

identification effectuée. Ensuite, nous avons identifié les raies de type *b*, ce qui a permis de déterminer la constante de rotation *A*. Au total, nous avons analysé 134 raies *A* dans la région spectrale entre 2 GHz et 40 GHz, ce qui a permis de déterminer outre les constantes *A*, *B* et *C* les constantes de distorsion centrifuge quartiques. L'erreur quadratique moyenne (*rms*) du fit de *XIAM* pour ces raies *A* est égale à 2 kHz, très proche donc de la précision expérimentale.

Par la suite l'objectif était d'analyser les signatures spectrales dues à la rotation interne du groupe méthyle. Pour ce faire, nous avons introduit les paramètres de la rotation interne dans le code *XIAM*. La valeur de la hauteur de la barrière de potentiel V_3 a été fixée initialement à une valeur approximative égale à celle obtenue pour l'acétate de vinyle, soit 151.492 cm⁻¹.

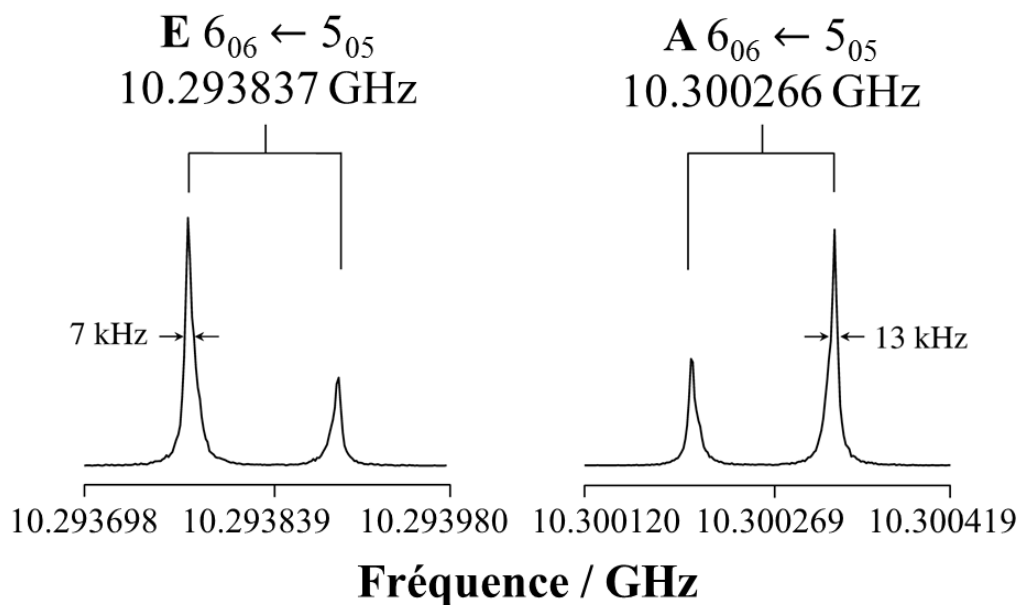


FIGURE IV.11 – Un spectre typique des raies *A* et *E* mesuré en mode haute résolution du spectromètre à transformée de Fourier couplé au jet moléculaire installé à Aachen. Il s'agit de la transition $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ de l'isomère *Z* de l'acétate de butadiényle. Les dédoublements observés pour chaque raies sont dus à l'effet doppler et la précision expérimentale est estimée à 2 kHz

Nous avons commencé l'attribution des raies *E* en utilisant la même stratégie que celle utilisée pour mener l'analyse des raies *A*, c'est-à-dire les raies *E* de la branche *R* de type *a*. Ceci nous a permis d'améliorer la précision sur les constantes de la rotation interne. La figure IV.11 montre un spectre obtenu en mode haute résolution des raies de type *A* et *E* de la transition $6_{06} \leftarrow 5_{05}$. Les attributions des raies de type *a* (pour lesquelles les dédoublements

A–E étaient inférieurs à 10 MHz) ont été relativement simples. Par contre les attributions des raies de type *b* qui ont des dédoublements A–E beaucoup plus grands ont été plus compliquées à effectuer. Finalement, 134 raies A et 140 raies E ont été mesurées et analysées avec *XIAM* (figure IV.12). L'erreur quadratique moyenne (*rms*) obtenue pour notre fit est égale à 15.4 kHz, soit sept fois plus grande que la précision expérimentale estimée à 2 kHz.

Comme nous avons mentionné dans la partie (IV.2.1), l'isomère *Z* d'acétate de butadiényle est une toupie très proche de la limite des toupies symétriques prolates. Ainsi, dans le code *XIAM* nous avons utilisé la réduction S de Watson (chapitre I.2.2). La liste des paramètres spectroscopiques obtenus par le fit de *XIAM* pour cet isomère est donnée dans la troisième colonne de la table IV.5.

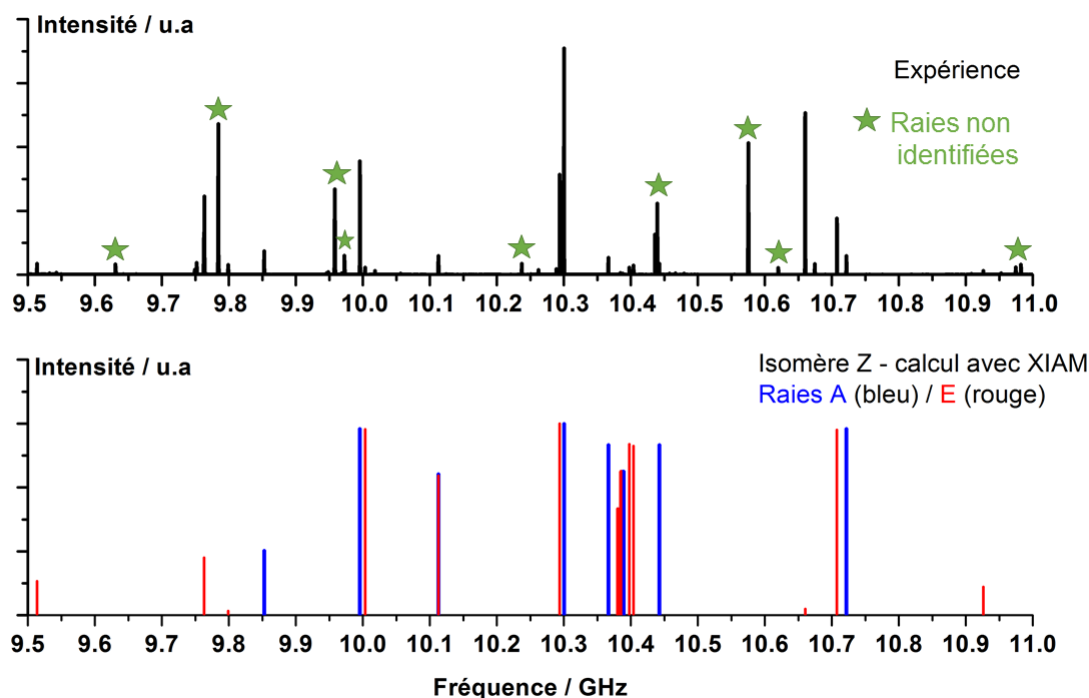


FIGURE IV.12 – Comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé avec *XIAM* en utilisant les constantes de rotations optimales obtenues suite à l'analyse de l'isomère *Z*. Les raies non encore identifiées sont marquées sur le spectre

A la fin de l'identification des raies rotationnelles pour l'isomère *Z*, nous avons constaté qu'il restait encore des raies inconnues. Nous les avons identifiées comme des signatures spectrales de l'isomère *E* de l'acétate de butadiényle (figure IV.12).

Isomère *E*

Nous avons utilisé la même méthode d'analyse du spectre de rotation de l'isomère *Z*. Nous avons commencé par l'identification des raies A, et plus précisément celles appartenant à la branche R de type *a*. Par contre, l'analyse des raies de type *b* s'est révélée plus compliquée que pour l'isomère *Z* parce que la constante de rotation *A* de l'isomère *E* est plus grande, ce qui implique une erreur plus importante sur ce paramètre en comparaison avec le cas de l'isomère *Z*. Après plusieurs essais, nous avons réussi à identifier les transitions $2_{12} \leftarrow 1_{01}$, $3_{13} \leftarrow 2_{02}$, et $4_{14} \leftarrow 3_{03}$. Ensuite et d'une manière itérative avec le code *XIAM* nous avons obtenu un fit final contenant 79 raies A et 92 raies E pour une valeur maximale de $J = 15$. L'erreur quadratique moyenne (*rms*) est égale à 7.8 kHz.

La figure IV.13 montre une section de spectre de rotation microonde entre 9.5 GHz et 11 GHz avec toutes les raies analysées et attribuées.

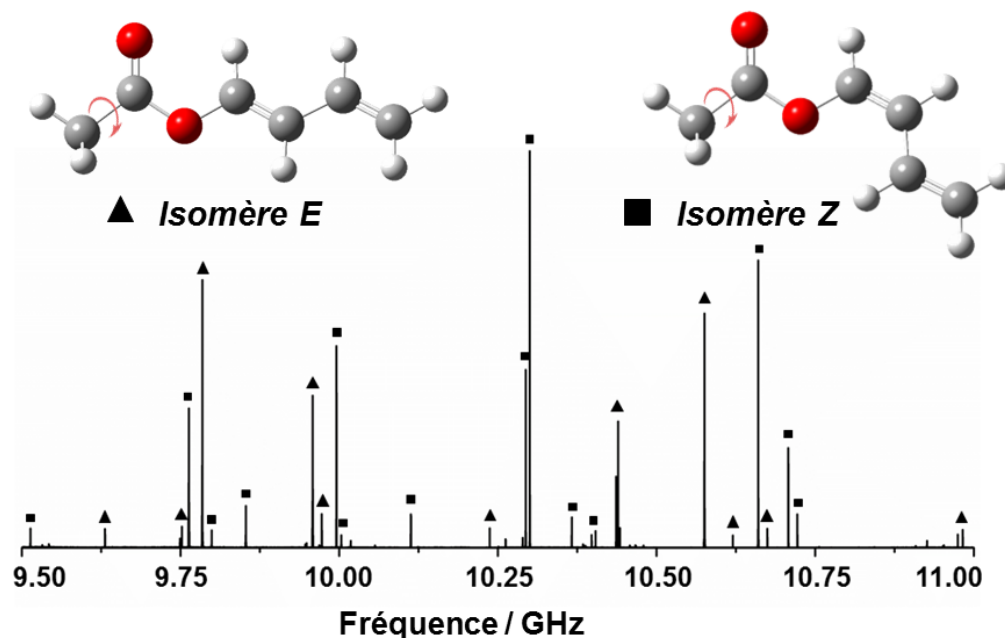


FIGURE IV.13 – Une section du spectre de rotation attribué à l'isomère *Z* et à l'isomère *E* de l'acétate de butadiényle

Les différents paramètres déterminés à l'issue du fit avec le code *XIAM* pour l'isomère *E* sont présentés dans la colonne 5 de la table IV.5. Outre les constantes de rotation pure, les constantes quadratiques de distorsion centrifuge D_J , D_{JK} , D_K , d_j et d_k dans la représentation S de Watson sont également déterminées. Nous avons également obtenu les

constantes de la rotation interne dont la valeur de la barrière de potentiel V_3 , le moment d'inertie du groupe CH_3 (I_α) ainsi que les angles entre l'axe de symétrie du groupe CH_3 et les axes principaux d'inertie ($\angle(i, a)$, $\angle(i, b)$, $\angle(i, c)$). La constante de la rotation interne F ainsi que la constante ρ sont aussi dérivées.

Nous constatons que les erreurs quadratiques moyennes (*rms*) obtenues par *XIAM* (15.4 kHz et 7.8 kHz pour les isomères *Z* et *E* respectivement) sont nettement supérieures à la précision expérimentale du spectromètre estimée à 2 kHz. Ceci est probablement dû à la valeur de la barrière de potentiel relativement basse et au fait que *XIAM* ne permet pas d'introduire beaucoup de paramètres spectroscopiques de couplage d'ordre supérieur. Seuls les paramètres D_{pi2J} , D_{pi2K} et D_{pi2-} (définis dans la référence [58]) ont été ajustés.

Comme alternative, nous avons utilisé le code *BELGI-C_s* afin de mieux affiner nos constantes spectroscopiques et d'obtenir des fréquences calculées qui reproduisent les fréquences observées à leur précision expérimentale.

2.2.b Analyse spectrale avec *BELGI-C_s*

Notons d'abord que nous avons utilisé la même démarche pour analyser les spectres des isomères *Z* et *E* de l'acétate de butadiényle que celle décrite dans le chapitre précédent pour la molécule d'acétate de vinyle. Nous avons commencé par introduire dans le code *BELGI-C_s* les raies de symétrie A. Il s'agit des mêmes raies que celles traitées par le code *XIAM*, soit 134 raies et 79 raies pour les isomères *Z* et *E*, respectivement. Les constantes de rotation pure A , B et C ainsi que les constantes quadratiques de distorsion centrifuge D_J , D_K , D_{JK} , d_j et d_k sont déterminées à cette étape. Notons que dans *BELGI-C_s* seuls les paramètres de distorsion centrifuge dans la représentation A de Watson sont programmés. Par la suite nous avons ajouté progressivement les raies E de la rotation interne. Nous avons réussi à déterminer les valeurs des constantes de la rotation interne telles que la barrière de potentiel V_3 , la constante d'interaction entre la rotation interne et la rotation pure ρ ainsi que d'autres paramètres d'ordre supérieur comme F_v , k_5 , Δ_{ab} , δ_{ab} et c_2 . La table IV.4 détaille toutes les valeurs obtenues avec *BELGI-C_s* pour les deux isomères ainsi que les opérateurs qui multiplient ces paramètres.

Nous pouvons déterminer l'angle θ_{RAM} à partir de la constante D_{ab} qui multiplie l'opérateur $\mathbf{J}_a\mathbf{J}_b + \mathbf{J}_b\mathbf{J}_a$. Les valeurs déterminées pour les isomères *Z* et *E* sont égales à 15.97° et 4.31°, respectivement. L'ajustement automatique des paramètres avec le code *BELGI-C_s* a

TABLE IV.4 – Constantes spectroscopiques des deux isomères étudiés de l'acétate de butadiényle exprimés dans le système d'axes Rho (RAM) obtenues avec le code *BELGI-C_s*

Opérateur ^a	Paramètre ^b	Unité	Isomère <i>Z</i>	Isomère <i>E</i>
$\mathbf{J}_a^2$	<i>A</i>	GHz	5.49939(18)	8.33084(11)
$\mathbf{J}_b^2$	<i>B</i>	GHz	1.298502(11)	0.71608362(37)
$\mathbf{J}_c^2$	<i>C</i>	GHz	0.80429343(44)	0.8228098(14)
$-\mathbf{J}^4$	<i>D_J</i>	kHz	0.22883(53)	0.014114(99)
$-\mathbf{J}_a^4$	<i>D_K</i>	kHz	14.112(49)	5.956(72)
$-\mathbf{J}^2\mathbf{J}_a^2$	<i>D_{JK}</i>	kHz	-4.421(15)	0.3601(22)
$-2\mathbf{J}^2(\mathbf{J}_b^2-\mathbf{J}_c^2)$	δ_J	kHz	0.09471(28)	0.0 ^d
$-\{\mathbf{J}_a^2, (\mathbf{J}_b^2-\mathbf{J}_c^2)\}$	δ_J	kHz	-0.4234(23)	0.2129(98)
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}$	<i>D_{ab}</i>	GHz	1.309680(18)	0.5778299(78)
$\mathbf{p}_\alpha^2$	<i>F</i>	cm ⁻¹	5.341 ^e	5.454 ^e
$\frac{1}{2}(1 - \cos 3\alpha)$	<i>V₃</i>	cm ⁻¹	148.165(60)	149.2732(67)
$\mathbf{J}_a\mathbf{p}_\alpha$	ρ		0.018011(20)	0.0412437(49)
$\mathbf{J}^2(1 - \cos 3\alpha)$	<i>F_v</i>	MHz	-0.8253(17)	-0.9747(12)
$\mathbf{J}_a^2(1 - \cos 3\alpha)$	<i>k₅</i>	MHz	49.14(62)	72.23(38)
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}\mathbf{p}_\alpha^2$	Δ_{ab}	MHz	-0.24516(34)	0.0 ^d
$\{\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b\}\mathbf{J}_a\mathbf{p}_\alpha$	δ_{ab}	kHz	4.45(35)	0.0 ^d
$(\mathbf{J}_b^2-\mathbf{J}_c^2)(1 - \cos 3\alpha)$	<i>c₂</i>	MHz	0.0 ^d	-0.41694(43)

^a $\mathbf{J}_a$, $\mathbf{J}_b$ et $\mathbf{J}_c$ sont les composantes du moment angulaire de la rotation pure. $\mathbf{p}_\alpha$ est le moment angulaire de la torsion (rotation interne). {u,v} présente l'anti-commutateur défini comme $uv+vu$

^b Les paramètres sont exprimés dans le système d'axes RAM

^c Les valeurs des constantes spectroscopiques déterminées avec *BELGI-C_s* avec leurs incertitudes statistiques entre parenthèses

^d La constante ne peut pas être déterminée avec *BELGI-C_s* et elle est fixée à zéro

^e La constante *F* est fixée à la valeur obtenue lors du fit *XIAM* (table IV.5)

nettement amélioré alors les erreurs quadratiques moyennes (*rms*) pour les deux isomères et nous avons obtenu 2.1 kHz et 1.4 kHz pour le *Z*- acétate de butadiényle et le *E*- acétate de butadiényle, respectivement (Table IV.5).

2.2.c Discussion

Comme dans le cas de l'acétate de vinyle, nous avons exprimé les paramètres spectroscopiques obtenus par *BELGI-C_s* dans le système d'axe principaux afin de les comparer avec ceux obtenus par *XIAM*, en utilisant le programme *abc* [62] qui effectue une rotation du système d'axes Rho autour de l'axe *c* d'un angle θ_{RAM} calculé précédemment.

La table IV.5 montre les valeurs des constantes de la rotation pure *A*, *B* et *C* obtenues avec les deux codes utilisés dans le système d'axes principaux PAM pour les différents isomères. Elle présente également les angles ($\angle(i, a)$; $\angle(i, b)$ et $\angle(i, c)$) que fait l'axe de symétrie du groupe méthyle avec le système d'axes principaux ainsi que le nombre total des raies analysées avec l'erreur quadratique moyenne correspondante.

Les constantes de la rotation pure *B* et *C* de la table IV.5 déterminées lors des fits *XIAM* et *BELGI-C_s* sont en très bon accord avec une erreur relative maximale inférieure à 0.11 %. Les constantes *A* obtenues par *BELGI-C_s* diffèrent de celles obtenues par *XIAM* d'environ 17 MHz et 34 MHz pour les isomères *Z* et *E*, respectivement. Par ailleurs, parmi les constantes de distorsion centrifuge, seules les valeurs de la constante *D_J* (qui multiplie l'opérateur $-\mathbf{J}^4$) pourrait être comparée. En effet la transformation des autres paramètres de distorsion centrifuge du système RAM dans le système PAM n'est pas simple et nous ne l'avons pas effectuée. De plus la comparaison est dans le cas présent rendue hasardeuse car les paramètres spectroscopiques ont été obtenus dans la réduction S de Watson pour les fits de *XIAM* et dans la réduction A pour les fits de *BELGI-C_s*.

Les hauteurs des barrières de potentiels V_3 sont quasiment identiques pour les deux isomères. Elles sont égales à 150.2128(48) cm⁻¹ et 149.1822(20) cm⁻¹ pour les isomères *Z* et *E*, respectivement, selon les résultats de *XIAM* et diffèrent de moins de 1.4% des résultats de *BELGI-C_s*. Il est important de noter que pour les deux codes utilisés la corrélation est très importante entre V_3 et le moment d'inertie I_α , ceci est tout à fait normal car dans de telles conditions expérimentales nous traitons uniquement l'état de torsion fondamental. Ainsi, nous avons fixé la valeur de I_α à une valeur raisonnable obtenue pour plusieurs acétates de

la figure IV.1, soit environ $3.2 \text{ u}\text{\AA}^2$. Les angles que fait l'axe de symétrie du groupe méthyle avec le système d'axes principaux sont aussi en parfait accord avec une erreur relative maximale de moins de 0.15%.

Pour les deux isomères *E* et *Z* de l'acétate de butadiényle, les optimisations de géométries effectuées lors des calculs de chimie quantique ont démontré que le groupe butadiényle est situé légèrement hors du plan du groupement ester. Ainsi, chacun des isomères existe sous la forme de deux énantiomères (le groupement butadiényle peut être devant ou bien derrière le plan du groupement ester) mais ces énantiomères possédant les mêmes constantes de rotation, leurs spectres microondes ne peuvent pas être distingués. Une composante du moment dipolaire électrique selon l'axe *c* est également prédite avec quelques méthodes théoriques mentionnées précédemment (voir tables S-3a et S-3b de la référence [115]). Bien que nous ayons pu identifier des raies *E* de type *c* sur le spectre microonde enregistré à Aachen (voir tables S.4a et S.4b de la référence [115]), nous n'avons trouvé aucune raie *A* qui correspond à la même transition rotationnelle. Notons que pour les espèces *E* des transitions dites « interdites » de type *c* sont trouvées dans d'autres molécules comme l'acétate d'éthyle [32] et l'acétate de vinyle qui ont une géométrie plane [105]. Ces raies sont dues au fait que la rotation interne fait interagir des états qui détruisent *K* en tant que bon nombre quantique. Le fait de trouver des raies de type *c* pour les espèces *E* n'est donc pas suffisant pour prouver que la structure de la molécule n'est pas plane. Deux hypothèses existent donc pour expliquer que l'on n'observe pas de raies de type *c* pour les espèces *A* : i) il existe en effet une valeur non nulle de moment dipolaire selon l'axe *c* mais les raies *A* ne peuvent pas être mesurées à cause d'une sensibilité insuffisante du spectromètre microonde ii) les deux énantiomères sont séparés par une barrière très basse et l'état fondamental dans lequel la molécule se trouve est situé au-dessus de cette barrière causant une géométrie effective plane C_s . Dans ce cas, la valeur du moment dipolaire dans la direction *c* (μ_c) serait nul.

Lors de l'ajustement automatique des paramètres effectué avec *BELGI-C_s*, nous n'avons utilisé aucun paramètre décrivant une géométrie non-plane de la molécule, ceci confirme donc plutôt la deuxième hypothèse d'une symétrie effective C_s . Les différences entre les moments d'inertie $\Delta_c = I_c - I_a - I_b$ ont été calculées pour les deux isomères *Z* et *E* et ont pour valeurs $-3.680 \text{ u}\text{\AA}^2$ et $-3.540 \text{ u}\text{\AA}^2$, respectivement, ce qui confirme que le squelette de cette molécule est plane et que tous les atomes lourds sont bien dans le plan de symétrie. Les valeurs obtenues de Δ_c sont en effet des valeurs typiques pour les acétates contenant

TABLE IV.5 – Paramètres moléculaires des isomères *E* et *Z* de l'acétate de butadiényle issus des fits *XIAM* et *BELGI-C_s* et exprimés dans le système d'axes principaux

Par. ^a	Unité	Isomère <i>Z</i>		Isomère <i>E</i>	
		<i>XIAM</i>	<i>BELGI-C_s</i>	<i>XIAM</i>	<i>BELGI-C_s</i>
<i>A</i>	GHz	5.891230(22)	5.87425(20)	8.408726(17)	8.37505(11)
<i>B</i>	GHz	0.9246574(22)	0.923643(31)	0.7781573(11)	0.77859948(82)
<i>C</i>	GHz	0.8038922(19)	0.804293(27)	0.7158163(11)	0.71608363(37)
<i>D_J</i>	kHz	0.06520(70)	0.22883(53)	0.01567(51)	0.014114(99)
<i>D_{JK}</i>	kHz	−0.7484(83)		0.5414(90)	
<i>D_K</i>	kHz	9.24(21)		5.87(36)	
<i>d_j</i>	kHz	−0.01394(37)		−0.00109(13)	
<i>d_k</i>	kHz	−0.00148(13)		0.0 ^b	
<i>V₃</i>	cm ^{−1}	150.2128(48)	148.165(60)	149.1822(20)	149.2732(67)
	kJ/mol	1.796945(58)	1.772458(72)	1.784616(23)	1.785712(80)
<i>F₀</i> ^b	GHz	158.0		158.0	
<i>F</i>	GHz	160.1 ^c	160.1 ^d	163.5 ^c	163.5 ^d
<i>s</i> ^e		12.50073	12.3303	12.15694	12.16422
<i>I_α</i> ^c	uÅ ²	3.1986		3.1986	
$\angle(i, a)$	°	61.1753(64)	61.21784(19)	39.5131(70)	39.45422(31)
$\angle(i, b)$	°	28.8247(26)	28.78216(71)	50.4869(20)	50.54578(59)
$\angle(i, c)$	°	90.0 ^b	90.0 ^b	90.0 ^b	90.0 ^b
<i>D_{pi2J}</i> ^f	kHz	31.10(26)		20.89(16)	
<i>D_{pi2K}</i> ^f	MHz	−0.7209(33)		−2.0362(27)	
<i>D_{pi2−}</i> ^f	kHz	5.23(17)		3.725(51)	
<i>N_A/N_E</i> ^g		134/140	134/140	79/92	79/92
<i>rms</i> ^h	kHz	15.4	2.1	7.8	1.4

^a Tous les paramètres sont exprimés dans le système d'axes principaux PAM. La réduction S de Watson dans la représentation *I^r* est utilisée pour les fits de *XIAM* et la réduction A de Watson est utilisée pour les fits de *BELGI-C_s*

^b Valeur fixée

^c La constante *F* est déduite à partir de la constante *F₀*

^d Fixée à la valeur obtenue lors du fit *XIAM*

^e La barrière de potentiel réduite définie comme $s = \frac{4V_3}{9F}$

^f Définis dans la référence [58]

^g Nombre de raies A (*N_A*) et de raies E (*N_E*)

^h Erreur quadratique moyenne (*rms*) des différents fits

une paire d'atomes d'hydrogène (du groupe méthyle) hors du plan, e.g. l'acétate de vinyle où $\Delta_c = -3.491 \text{ uÅ}^2$.

Parmi les calculs *ab initio* effectués, nous avons obtenu des structures non planaires de symétrie C_1 pour cinq méthodes théoriques : MP2/6-31+G(d,p), MP2/6-31++G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/6-311++G(d,p) et CCSD / 6-311++G(d,p). Ces résultats peuvent être expliqués par l'utilisation de la combinaison entre les méthodes MP2 ou CCSD avec la fonction de diffusion et les fonctions de polarisations (d,p).

3 Conclusion

Il existe une explication intuitive de la basse valeur de la barrière de potentiel de rotation interne trouvée dans les molécules d'acétates [37]. En effet si nous considérons l'anion acétate CH_3COO^- , nous constatons que le groupe méthyle possède une symétrie C_{3v} alors que COO^- possède une symétrie C_{2v} à cause du phénomène de mésomérie illustré dans la figure IV.14.(a). Ainsi, la situation est similaire à celle des molécules de nitrométhane CH_3NO_2 ou de toluène $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$ où la contribution de la barrière de potentiel d'ordre trois, V_3 devient négligeable ($V_3 \approx 0$) et seul existe le terme d'ordre six qui vaut 2.1 cm^{-1} pour le nitrométhane [108] et 4.9 cm^{-1} pour le toluène [116].

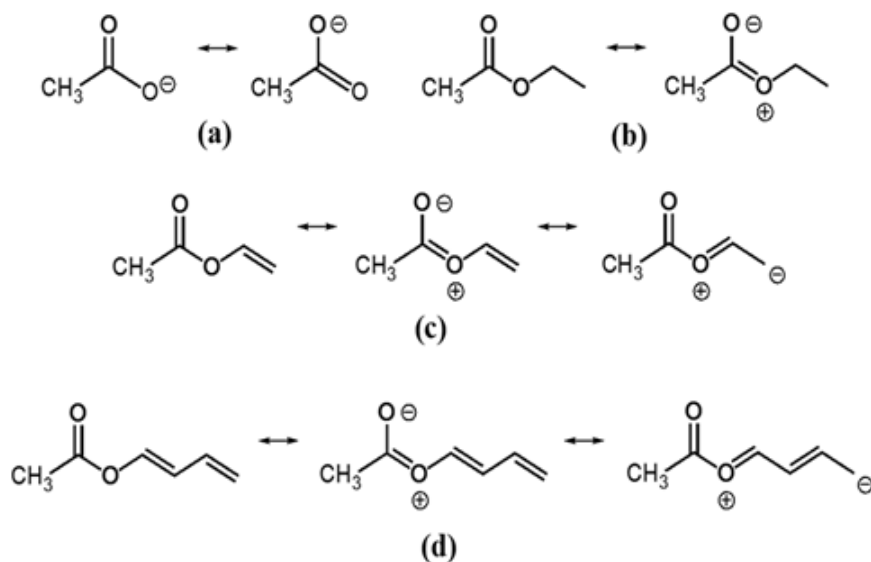


FIGURE IV.14 – Mésomérie de l'anion acétate (a), acétate d'éthyle (b), acétate de vinyle (c) et acétate de butadiényle (d)

Dans le cas des acétates d'alkyles α, β -saturés (Classe I), bien que la mésomérie reste possible comme dans le cas de l'acétate d'éthyle (Figure IV.14.(b)), nous n'avons plus une symétrie C_{2v} pour le squelette de la molécule $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Cette distribution électronique perturbée provoque la création d'une barrière de potentiel V_3 d'environ 100 cm^{-1} qui reste quand même une petite valeur par rapport à celle trouvée pour le méthyle CH_3 constituant le groupement éthane ($V_3 \approx 1014 \text{ cm}^{-1}$) [117].

Dans le cas où la molécule appartient à la classe des acétates α, β -insaturés (Classe II), le groupement ester $\text{C}=\text{O}$ est contenu dans le même plan que la double liaison $\text{C}=\text{C}$ (voir le cas de l'acétate de vinyle dans la figure IV.14.(c)). Ainsi, le système de mésomérie est encore élargi de l'atome du carbone du groupement ester jusqu'au carbone β , ce qui augmente le caractère de double liaison du groupe carbonyle et perturbe encore plus la distribution électronique. Ceci est confirmé en spectroscopie de vibration par un décalage de la bande d'élongation symétrique (« stretching ») du groupement $\text{C}=\text{O}$ où elle est observée à 1762 cm^{-1} pour l'acétate de vinyle [118] alors qu'elle est inférieure dans le cas des acétates α, β -saturés. Nous citons par exemple l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et l'acétate de n-propyle où les bandes de « stretching » sont observées à 1736 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} et 1724 cm^{-1} , respectivement [119]. L'hypothèse émise alors est que la perturbation de la symétrie électronique est responsable de l'augmentation de la barrière de potentiel de l'acétate de vinyle à environ 151 cm^{-1} .

Pour les mêmes raisons, nous avons obtenu des valeurs de V_3 très similaires à celle trouvée pour l'acétate de vinyle, soit 149 cm^{-1} et 150 cm^{-1} pour les isomères *E* et *Z* de l'acétate de butadiényle, respectivement (IV.14.(d)). De plus, nous constatons que la hauteur de la barrière n'est pas affectée par l'ajout d'une double liaison supplémentaire.

Pour la classe III des acétates, il est à noter que le groupement ester $\text{C}=\text{O}$ n'est pas dans le même plan que la double liaison $\text{C}=\text{C}$, la mésomérie n'est alors pas aussi effective que dans le cas des acétates de la classe II. Nous nous situons alors dans un cas intermédiaire, ce qui explique des valeurs intermédiaires de V_3 (environ 135 cm^{-1} pour l'acétate d'isopropényle et 138 cm^{-1} pour l'acétate de phényle [103]). Notons également que pour les deux molécules étudiées dans cette classe, l'angle qui sépare les deux plans contenant respectivement le groupement ester et la double liaison $\text{C}=\text{C}$ est égal à 70° . Nous n'avons pas encore suffisamment de données expérimentales afin d'établir des règles semi-empiriques liant la valeur de V_3 à l'angle que forme les deux plan de $\text{C}=\text{O}$ et de $\text{C}=\text{C}$. Ceci sera l'objet des prochaines études.

Chapitre V

Conclusion

Durant ma thèse j'ai effectué des travaux de spectroscopie à la fois expérimentaux (enregistrement des spectres dans les domaines microondes, millimétriques, sub-millimétriques et infrarouge lointain (chapitre II)), et théoriques (analyse spectrale de plusieurs molécules (chapitres III et IV)). La caractéristique commune de ces molécules est de contenir un groupe d'atomes (le groupe méthyle CH_3) qui peut effectuer un mouvement de grande amplitude. Ce mouvement appelé rotation interne est empêché par une barrière de potentiel. Chaque niveau d'énergie est alors dédoublé en deux niveaux (noté A et E) ce qui modifie considérablement le calcul d'énergie des niveaux, et par conséquent modifie aussi le calcul des fréquences et intensités des transitions. J'ai commencé par étudier ce phénomène de rotation interne qui implique l'utilisation de modèles théoriques (Hamiltoniens particuliers) et de codes informatiques spécifiques (chapitre I). Ensuite, j'ai eu à cœur d'appliquer ces méthodes théoriques à différentes molécules possédant un intérêt astrophysique ou atmosphérique, c'est-à-dire des molécules potentiellement détectables dans l'espace ou dans l'atmosphère terrestre par des méthodes optiques à distance. Il s'agit des molécules de S-thioformate de méthyle $\text{CH}_3\text{S-C(O)H}$, de méthacroléine $\text{CH}_3\text{-C(CHO)=CH}_2$ et de sulfure de diméthyle CH_3SCH_3 . Le but de mes travaux est de fournir un ensemble de paramètres moléculaires fiables pour caractériser l'état de vibration fondamental de ces espèces. Dans le cas du S-thioformate de méthyle et du sulfure de diméthyle ces paramètres sont utilisés pour générer des spectres dans le domaine microonde et millimétrique à différentes températures en émission et en absorption afin que les astronomes puissent rechercher ces espèces moléculaires dans le milieu interstellaire.

J'ai également travaillé sur des molécules d'esters carboxyliques, l'acétate de vinyle $\text{CH}_3\text{-COO-CH=CH}_2$) et deux isomères de l'acétate de butadiényle ($\text{CH}_3\text{-COO-CH=CH-}$

CH=CH₂). Mon objectif était d'étudier les effets de la structure moléculaire sur le phénomène de rotation interne du groupe CH₃.

Si les méthodes théoriques et les codes utilisés ont été semblables pour toutes ces molécules, la stratégie d'analyse a été différente. La table V.1 résume l'ensemble de mes travaux de thèse, en donnant pour chaque molécule ses principales caractéristiques et les résultats. Pour la molécule d'acétate de vinyle ou l'acétate de butadiényle qui sont des molécules relativement lourdes avec de petites valeurs des constantes de rotation, notre étude s'est limitée à l'analyse de spectres refroidis dans des jets moléculaires et à des valeurs du nombre quantique de rotation J assez faibles qui combinés à des calculs *ab initio* ont permis la détermination de la structure moléculaire. Pour les molécules de thioformate de méthyle, de méthacroléine et de sulfure de diméthyle, plus légères nous avons analysé également des spectres dans le domaine millimétrique ou sub-millimétrique à température ambiante et jusqu'à des valeurs de J plus élevées. Notons que pour les molécules de méthacroléine et d'acétate de vinyle les analyses ont été poursuivies dans le domaine millimétrique à plus hautes valeurs de J et dans des états de torsion excités [89, 111].

Chacune de ces molécules étudiées a présenté des difficultés spécifiques au niveau de l'analyse spectrale et du traitement théorique du mouvement de grande amplitude. Il y avait donc un challenge au niveau spectroscopique qu'il était nécessaire de relever afin d'être utile aux communautés des astrophysiciens et physiciens de l'atmosphère.

Pour la molécule de S-thioformate de méthyle CH₃SCHO (chapitre III.1), la première difficulté a été sa synthèse chimique que j'ai réalisée avec le Dr J-C Guillemin (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, ENSCR). J'ai ensuite enregistré et analysé son spectre millimétrique de 150 à 660 GHz grâce à une collaboration avec les Drs. Margulès et Motiyenko du laboratoire PhLAM (Lille, France). Ce spectre enregistré à température ambiante est très dense à cause entre autres de la présence de raies rotationnelles issues des états de torsion excités. Au total, j'ai analysé pour la première fois 2254 raies rotationnelles avec des valeurs du nombre quantique de rotation jusqu'à $J_{max} = 70$ appartenant à l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0$. J'ai ensuite combiné ces nouvelles données avec 53 raies rotationnelles mesurées antérieurement par Jones et al. [82] et Caminati et al. [83] entre 10-40 GHz. L'ensemble de ces données spectroscopiques a été analysé en utilisant le code de rotation interne écrit au LISA (*BELGI-C_s*). Les raies calculées reproduisent les données observées à la précision expérimentale, ce qui est un résultat très satisfaisant pour une molécule combinant à la fois des dédoublements de rotation interne assez importants (sa

barrière réduite $s = \frac{4V_3}{9F} = 11.8$) et des dédoublements dus à l'asymétrie (le paramètre de Ray $k = -0.58$).

En utilisant ce même code, j'ai ensuite effectué une prédiction complète de toutes les transitions moléculaires dans l'état $\nu_t = 0$ de la molécule CH_3SCHO dans la région spectrale utile pour les astronomes, de 80 à 600 GHz. Cette prédiction a été transmise au Dr J. Cernicharo (CSIC, Madrid, Espagne), astronome pour qu'il cherche cette espèce dans le nuage interstellaire Orion.

Pour la molécule de méthacroléine $\text{CH}_3\text{-C(CHO)=CH}_2$ (chapitre III.2) nous avons mesuré 144 transitions dans l'état de torsion fondamental $\nu_t = 0$ en utilisant les deux spectromètres de l'université RWTH de Aachen (Allemagne) couvrant les régions spectrales entre 2-26.5 GHz et 26.5-40 GHz. Ma contribution a été l'analyse préliminaire de ces données avec des valeurs des nombres quantiques de rotation jusque $J = 9$ qui sont peuplés dans le jet moléculaire refroidi ($T = 2$ K). Ensuite dans le cadre d'une collaboration avec les Drs. T. Huet, R. Motiyenko, J. Aviles-Moreno du laboratoire PhLAM (Lille) ces données microondes ont été combinées avec des données millimétriques [89, 28].

Pour la molécule de sulfure de diméthyle CH_3SCH_3 (chapitre III.3), le traitement théorique est plus compliqué puisqu'il y a deux rotateurs internes CH_3 équivalents et présence de 4 composantes dans le spectre (notées AA, AE, EA et EE). J'ai effectué l'enregistrement de 99 raies microondes dont environ la moitié avait été déjà mesurée précédemment [96], mais pour lesquelles nous avons amélioré la précision expérimentale à quelques kHz en utilisant les deux spectromètres microondes situés à l'université RWTH de Aachen (Allemagne) entre 2-26.5 GHz et 26.5-40 GHz. Grâce à nos mesures nous avons réussi à identifier de nouvelles raies rotationnelles de symétrie AE et EA où le dédoublement de torsion est très faible et qui n'avaient pas pu être identifiées avec les techniques expérimentales antérieures. Ces nouvelles données ont été combinées avec celles de la littérature [68, 96]. J'ai également eu l'opportunité d'enregistrer des données de la bande de torsion $\nu_{15} = 1 \leftarrow 0$ située dans le domaine de l'infrarouge lointain en utilisant le spectromètre à transformée de Fourier à haute résolution combiné au rayonnement synchrotron de SOLEIL (Saint-Aubin, France) entre 50-340 cm^{-1} . Ces données infrarouges lointain permettent de déterminer la position de l'état de torsion excité $\nu_t = 1$ et de se débarrasser de problèmes liés à la corrélation des paramètres dans le cas de barrières de torsion élevées comme pour CH_3SCH_3 ($V_3 = 735.784(44) \text{ cm}^{-1}$).

TABLE V.1 – Molécules contenant un ou deux rotateur(s) interne(s) CH_3 étudiées pendant ma thèse

$V_3^{(a)}$	$F^{(b)}$	$s^{(c)}$	$\rho^{(d)}$	$\theta_{RAM}^{(e)} \theta(i, a)^{(f)}$	$A_{PAM}^{(g)}$	$k^{(h)}$	J_{max}	K_a^{max}	ν_t^{max}	$N^{(i)}$	Range	$N_p^{(j)}$	std. (k)	Ref.
<i>cis</i> thioformate de méthyle; CH_3SCHO ; 1-top C_s														
147.42	5.53	12	0.036	32	74	11	-0.58	70	15	0	2307	Mw-(sub)mm	34	0.92 [85]
Méthacroléine; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CHO})-\text{CH}_3$; 1-top C_s														
491.574	5.49	40	0.028	9	86	9	-0.49	9	4	0	144	FTMW	9	0.88 [89]
Sulfure de diméthyle; CH_3SCH_3 ; 2-tops														
735.78	5.86	56	0.092	-	38	18	-0.68	30	10	1	1180	FTMW-mm-FIR	21	1.89 [81]
Acétate de vinyle; $\text{CH}_3-\text{COOCH}=\text{CH}_2$; 1-top C_s														
158.58	5.56	13	0.046	12	41	9	-0.89	18	5	0	287	FTMW-mm	18	1.25 [105]
Acétate de butadiényle, Isomère <i>E</i> ; $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 1-top C_s														
149.27	5.45	12	0.041	4	39	8	-0.98	15	2	0	171	FTMW	13	1.00 [115]
Acétate de butadiényle, Isomère <i>Z</i> ; $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 1-top C_s														
148.17	5.34	12	0.018	16	61	6	-0.95	14	4	0	274	FTMW	15	1.00 [115]

FTMW : Molecular Beam Fourier Transform Microwave; mm : millimeter; FIR : far infrared

^(a) Hauteur de la barrière de rotation interne en cm^{-1} , voir Eq. (1.40). ^(b) Constante de rotation interne, en cm^{-1} , voir Eq.(1.48). ^(c) Hauteur de barrière « réduite » $s = \frac{4V_3}{9F}$ (sans unité). ^(d) Constante de couplage entre la rotation interne et la rotation globale (sans unité), voir Eq. (1.48). ^(e) Angle entre le système d'axes Rho et le système d'axes principaux, voir Eq. (IV.1) valable pour les molécules C_s avec un rotateur interne, en degrés. ^(f) Angle entre l'axe de symétrie du groupe méthyle et l'axe a du système d'axes principaux, en degrés. ^(g) Constante rotationnelle A après transformation du système d'axes RAM en PAM, en GHz, voir Eq.(1.52). ^(h) Paramètre d'asymétrie de Ray $k = \frac{2B-A-C}{A-C}$. ⁽ⁱ⁾ Nombre de raies incluses dans le fit avec le code *BELGI-C_s* ou *BELGI-C_s-2Tops* dans le cas de la molécule de sulfure de diméthyle. ^(j) Nombre de paramètres utilisés pour chaque fit. ^(k) Déviation standard réduite (std. ou S , sans unité). Ce paramètre est égal à 1.0 si le fit reproduit les données à leur précision expérimentale.

Le fit global obtenu avec le code *BELGI-C_s-2Tops* contient 1180 raies et les paramètres spectroscopiques que nous avons déterminés permettent de reproduire le spectre de rotation pure du sulfure de diméthyle dans le domaine microonde et millimétrique, ainsi que la bande de torsion du groupe méthyle ν_{15} (raies de type AA) dans le domaine infrarouge lointain avec une déviation standard proche de la précision expérimentale. Pour la molécule de CH₃SCH₃ la prédiction des fréquences et intensités de raies de l'état fondamental de torsion a été communiquée également au Dr Cernicharo mais ses efforts pour détecter cette espèce soufrée dans le nuage interstellaire Orion n'ont pas abouti jusqu'à ce jour. Nous espérons que nos travaux seront utiles dans le futur pour continuer à chercher cette espèce très importante pour comprendre la chimie du soufre dans l'espace.

Enfin j'ai également effectué des travaux sur deux esters carboxyliques. Pour la molécule d'acétate de vinyle **CH₃-COO-CH=CH₂** (chapitre IV.1) nous avons complété les travaux de Velino et al. [46] qui couvraient le domaine spectral de 60-80 GHz en mesurant pour la première fois le spectre de rotation pure de l'état $\nu_t = 0$ entre 2 et 40 GHz avec le spectromètre MB-FTMW de Aachen. La difficulté résidait dans le fait que la barrière empêchant la rotation interne est assez basse ($V_3 = 158.5787(52)$ cm⁻¹) et que les dédoublements des raies A et E sont donc grands. L'ensemble des données spectroscopiques a été analysées avec le code *BELGI-C_s*. Les déviations standards obtenues sont de 2.9 kHz et 67.8 kHz, pour nos mesures microondes et celles millimétriques de la littérature, respectivement, un résultat très satisfaisant puisque les raies sont reproduites quasiment à leur précision expérimentale. J'ai également effectué des calculs *ab initio* avec la méthode MP2/6-311++G(d,p) afin d'optimiser la géométrie de la molécule. De la même manière, les énergies des différentes structures ont été aussi calculées avec la méthode B3LYP/6-311++G(d,p). On constate que dans le cas présent les deux méthodes donnent des résultats similaires. En étudiant la courbe des énergies potentielles, nous avons constaté qu'il existe deux conformères *trans* (I et II) ainsi qu'une paire d'énantiomères d'un conformère *cis* (III). Nous avons démontré également que les deux conformères *trans* I et II diffèrent d'environ 12 kJ/mol et le conformère III possède une énergie d'environ 30 kJ/mol au-dessus du conformère I. Ainsi, il est impossible de voir le spectre de rotation du conformère II ou du conformère III dans les conditions du jet moléculaire et nous avons donc pu ignorer ces conformères pour notre analyse spectrale.

Pour la molécule d'acétate de butadiényle **CH₃-COO-CH=CH-CH=CH₂** (chapitre IV.2), l'une des questions posées était : y-a-t-il une augmentation de la hauteur de la barrière

lorsqu’une double liaison conjuguée supplémentaire est ajoutée par rapport à l’acétate de vinyle? La première difficulté était que cette molécule n’avait jamais été étudiée auparavant par spectroscopie. Nous avons donc effectué d’abord des calculs *ab initio* en utilisant le programme *GAUSSIAN 09* [29] afin de déterminer des valeurs de départ des constantes rotationnelles A , B et C et de la hauteur de la barrière de potentiel d’une part et de chercher les différentes structures géométriques les plus stables que nous pouvons nous attendre à observer dans le(s) spectre(s) microonde d’autre part. Nous avons rencontré une autre difficulté lors de l’analyse de cette molécule. En effet la substance chimique est commercialisée sous la forme d’un mélange de deux isomères d’acétates, l’isomère E et l’isomère Z et ces deux isomères présentent des raies dans le spectre, rendant son analyse complexe. Notre analyse spectrale a permis néanmoins la détermination des hauteurs des barrières de potentiel. Pour les isomères E et Z de l’acétate de butadiényle nous avons obtenu des valeurs de V_3 très similaires à celle trouvée pour l’acétate de vinyle, soit 149 cm^{-1} et 150 cm^{-1} , c’est-à-dire que la hauteur de la barrière n’est pas affectée par l’ajout d’une double liaison supplémentaire. Nos travaux qui rentrent dans le cadre d’une étude plus générale sur les esters carboxyliques renforcent l’hypothèse que l’augmentation de la hauteur de la barrière de potentiel entravant la torsion d’un groupe CH_3 attaché à un groupe $-\text{COO}$ est liée à une perturbation électronique qui détruit la mésomérie (et donc détruit la distribution symétrique des charges électroniques).

Nous voudrions terminer ici en évoquant quelques pistes pour des études futures. Pendant ma thèse mes travaux sur les molécules d’intérêt astrophysique et atmosphériques ont été consacrés uniquement à l’analyse des données de l’état de torsion fondamental. Or il est évidemment important de les étendre aux états de torsion excités, ainsi qu’aux états de vibration de basses fréquences. En effet les spectres astrophysiques des sources interstellaires chaudes contiennent de nombreuses raies rotationnelles issues des états excités. Ces raies provoquent la congestion des spectres et empêchent la détection de nouvelles espèces. Un projet de ce type est en cours sur la molécule de sulfure de diméthyle avec les Drs V. Ilyushin (Institute of Radioastronomy of NASU, Kharkov, Ukraine), L. Margulès et R. Motiyenko (Laboratoire PhLAM, Université de Lille). Le challenge reste de décrire correctement les interactions entre les niveaux de vibration (de faible amplitude), rotation et torsion pour lesquelles un modèle théorique global n’a pas encore été développé. Ce modèle pourra être ensuite utilisé pour de nombreuses molécules contenant un (ou plusieurs) rotateur(s) interne(s). Il pourra aussi être utilisé pour modéliser les spectres des rotateurs internes dans le domaine infrarouge. Pour la molécule de thioformate de méthyle, nous

voudrions également achever l'étude spectroscopique de l'espèce $\text{CH}_3\text{-O-CH(S)}$ entamée lors du stage de Master M1 de M. Kirmann que j'ai co-encadré.

Au niveau expérimental nous avons probablement atteint les limites d'utilisation de la technique de spectroscopie microonde classique pour des molécules organiques plus lourdes et moins volatiles. Par exemple nous avons récemment démarré une étude sur la molécule de jasmonate de méthyle, une phytohormone ou hormone végétale (substance produite par une plante qui régule la croissance végétale ou qui intervient dans la communication entre espèces végétales différentes)¹. Ce travail est effectué en collaboration avec le groupe du Dr E. Cocinero de l'Université de Bilbao (Espagne) qui possède divers systèmes de spectromètres microondes (chirped-pulse) combinés avec une source laser de désorption ou avec des systèmes qui peuvent chauffer la substance liquide et la faire passer en phase gazeuse dans un jet moléculaire. Le challenge reste aussi l'analyse spectrale car pour des systèmes moléculaires de masse élevée comme le jasmonate de méthyle plus de 400 conformères existent et il s'agit de calculer et de sélectionner ceux qui seront observés dans le jet moléculaire refroidi.

1. C'est-à-dire qu'une plante qui est soumise à un stress peut émettre une hormone informant d'autres arbres ou d'autres plantes qu'une cause de stress est présente.

Bibliographie

- [1] C. C. Lin and J. D. Swalen. Internal rotation and microwave spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 31(4) :841, 1959.
- [2] J. T. Hougen, I. Kleiner, and M. Godefroid. Selection rules and intensity calculations for a C_s asymmetric top molecule containing a methyl group internal rotor. *J. Mol. Spectrosc.*, 163(2) :559–586, 1994.
- [3] I. Kleiner. Asymmetric-top molecules containing one methyl-like internal rotor : Methods and codes for fitting and predicting spectra. *J. Mol. Spectrosc.*, 260(1) :1–18, 2010.
- [4] J. A. Ball, C. A. Gottlieb, A. E. Lilley, and H. E. Radford. Detection of methyl alcohol in sagittarius. *Astrophys. J.*, 162 :L203, 1970.
- [5] C. A. Gottlieb, J. A. Ball, E. W. Gottlieb, and D. F. Dickinson. Interstellar methyl alcohol. *Astrophys. J.*, 227 :422–432, 1979.
- [6] R. A. Linke, M. A. Frerking, and P. Thaddeus. Interstellar methyl mercaptan. *Astrophys. J.*, 234 :L139–L142, 1979.
- [7] H. S. P. Müller, A. Belloche, L-H. Xu, R. M. Lees, R. T. Garrod, A. Walters, J. Van Wijngaarden, F. Lewen, S. Schlemmer, and K. M. Menten. Exploring molecular complexity with ALMA (EMoCA) : Alkanethiols and alkanols in sagittarius B2 (N2). *Astron. Astrophys.*, 587 :A92, 2016.
- [8] E. Churchwell and G. Winnewisser. Observations of methyl formate in the galactic center. *Astron. Astrophys.*, 45 :229–231, 1975.
- [9] C. Favre, M. Carvajal, D. Field, J. K. Jørgensen, S. E. Bisschop, N. Brouillet, D. Despois, A. Baudry, I. Kleiner, E. A. Bergin, et al. ^{13}C – Methyl Formate : Observations of a sample of high-mass star-forming regions including Orion-KL and spectroscopic characterization. *Astrophys. J. Suppl.*, 215(2) :25, 2014.
- [10] N. Fourikis, M. W. Sinclair, B. J. Robinson, P. D. Godfrey, and R. D. Brown. Microwave emission of the 2_{11} - 2_{12} rotational transition in interstellar acetaldehyde. *Aust. J. Phys.*, 27(3) :425–430, 1974.
- [11] H. E. Matthews, P. Friberg, and W. M. Irvine. The detection of acetaldehyde in cold dust clouds. *Astrophys. J.*, 290 :609–614, 1985.
- [12] D. M. Mehringer, L. E. Snyder, Y. Miao, and F. J. Lovas. Detection and confirmation of interstellar acetic acid. *Astrophys. J. L.*, 480(1) :L71, 1997.

- [13] A. Remijan, L. E. Snyder, S-Y. Liu, D. Mehringer, and Y-J. Kuan. Acetic acid in the hot cores of sagittarius B2 (N) and W51. *Astrophys. J.*, 576(1) :264, 2002.
- [14] A. Remijan, Y-S. Shiao, D. N. Friedel, D. S. Meier, and L. E. Snyder. A survey of large molecules of biological interest toward selected high-mass star-forming regions. *Astrophys. J.*, 617(1) :384, 2004.
- [15] J. M. Hollis, F. J. Lovas, A. Remijan, P. R. Jewell, V. V. Ilyushin, and I. Kleiner. Detection of acetamide (CH_3CONH_2) : The largest interstellar molecule with a peptide bond. *Astrophys. J. L.*, 643(1) :L25, 2006.
- [16] F. Combes, M. Gerin, A. Wootten, G. Wlodarczak, F. Clausset, and P. J. Encrenaz. Acetone in interstellar space. *Astron. Astrophys.*, 180 :L13–L16, 1987.
- [17] L. E. Snyder, D. Buhl, P. R. Schwartz, F. O. Clark, D. R. Johnson, F. J. Lovas, and P. T. Giguere. Radio detection of interstellar dimethyl ether. *Astrophys. J.*, 191 :L79, 1974.
- [18] B. Tercero, I. Kleiner, J. Cernicharo, H. V. L. Nguyen, A. López, and G. M. M. Caro. DISCOVERY OF METHYL ACETATE AND GAUCHE ETHYL FORMATE IN ORION. *Astrophys. J. L.*, 770(1) :L13, 2013.
- [19] J. M. Hollis, F. J. Lovas, R. D. Suenram, P. R. Jewell, and L. E. Snyder. Methanol in Orion A-simultaneous observations of corresponding rotational transitions in the ground and torsionally excited states. *Astrophys. J.*, 264 :543–545, 1983.
- [20] G. A. Blake, C. R. Masson, T. G. Phillips, and E. C. Sutton. The rotational emission-line spectrum of Orion A between 247 and 263 GHz. *Astrophys. J. Supp. S.*, 60 :357–374, 1986.
- [21] J. M. Hollis, E. B. Churchwell, E. Herbst, and F. C. De Lucia. An interstellar line coincident with the P (2, 1) transition of hydronium (H_3O^+). *Nature*, 322(6079) :524–526, 1986.
- [22] P. Ehrenfreund, W. Irvine, L. Becker, J. Blank, J. R. Brucato, L. Colangeli, S. Derenne, D. Despois, A. Dutrey, H. Fraaije, et al. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *Reports on progress in physics*, 65(10) :1427, 2002.
- [23] J. Cernicharo, M. Guélin, H. Hein, and C. Kahane. Sulfur in IRC–10216. *Astron. Astrophys.*, 181 :L9–L12, 1987.
- [24] V. Wakelam, P. Caselli, C. Ceccarelli, E. Herbst, and A. Castets. Resetting chemical clocks of hot cores based on S-bearing molecules. *Astron. Astrophys.*, 422(1) :159–169, 2004.
- [25] D. E. Anderson, E. A. Bergin, S. Maret, and V. Wakelam. New constraints on the sulfur reservoir in the dense interstellar medium provided by Spitzer observations of SI in shocked gas. *Astrophys. J.*, 779(2) :141, 2013.
- [26] L. Kolesníková, B. Tercero, J. Cernicharo, J. L. Alonso, A. M. Daly, B. P. Gordon, and S. T. Shipman. Spectroscopic characterization and detection of ethyl mercaptan in Orion. *Astrophys. J. L.*, 784(1) :L7, 2014.

- [27] C. Clerbaux, J. Hadji-Lazaro, S. Turquety, M. George, A. Boynard, M. Pommier, S. Safieddine, P-F. Coheur, D. Hurtmans, L. Clarisse, et al. Tracking pollutants from space : Eight years of IASI satellite observation. *C. R. GEOSCI.*, 347(3) :134–144, 2015.
- [28] Olena Zakharenko. *Spectroscopie THz de molécules atmosphériques : application à l'étude de composés organiques volatils*. PhD thesis, Lille 1, 2016.
- [29] M. Frisch, G. W. Trucks, Hs. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian. Inc., Wallingford, CT, 200, 2009.
- [30] I. Kleiner and J. T. Hougen. Rho-axis-method Hamiltonian for molecules having one methyl rotor and C_1 point-group symmetry at equilibrium. *J. Chem. Phys.*, 119(11) :5505–5509, 2003.
- [31] H. V. L. Nguyen, I. Kleiner, S. T. Shipman, Y. Mae, K. Hirose, S. Hatanaka, and K. Kobayashi. Extension of the measurement, assignment, and fit of the rotational spectrum of the two-top molecule methyl acetate. *J. Mol. Spectrosc.*, 299 :17–21, 2014.
- [32] D. Jelisavac, D. C. C. Gómez, H. V. L. Nguyen, L. W. Sutikdja, W. Stahl, and I. Kleiner. The microwave spectrum of the trans conformer of ethyl acetate. *J. Mol. Spectrosc.*, 257(2) :111–115, 2009.
- [33] L. W. Sutikdja, W. Stahl, V. Sironneau, and I. Kleiner. *To be published*.
- [34] T. Attig, L. W. Sutikdja, R. Kannengießer, I. Kleiner, and W. Stahl. The microwave spectrum of n-butyl acetate. *J. Mol. Spectrosc.*, 284 :8–15, 2013.
- [35] T. Attig, R. Kannengießer, I. Kleiner, and W. Stahl. Conformational analysis of n-pentyl acetate using microwave spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.*, 290 :24–30, 2013.
- [36] T. Attig, R. Kannengießer, I. Kleiner, and W. Stahl. The microwave spectrum of n-hexyl acetate and structural aspects of n-alkyl acetates. *J. Mol. Spectrosc.*, 298 :47–53, 2014.
- [37] H. Mouhib, D. Jelisavac, W. Stahl, R. Wang, I. Kalf, and U. Englert. The conformation of Odorants in Different States of Aggregation : A joint venture in microwave spectroscopy and X-ray Diffraction. *ChemPhysChem*, 12(4) :761–764, 2011.
- [38] L. W. Sutikdja, D. Jelisavac, W. Stahl, and I. Kleiner. Structural studies on banana oil, isoamyl acetate, by means of microwave spectroscopy and quantum chemical calculations. *Mol. Phys.*, 110(23) :2883–2893, 2012.
- [39] H. V. L. Nguyen, H. Mouhib, W. Stahl, and I. Kleiner. The microwave spectrum of allyl acetate. *Mol. Phys.*, 108(6) :763–770, 2010.
- [40] P. F. Bernath. Spectra of Atoms and Molecules (Oxford University Press). New York, pages 339–343, 1995.
- [41] G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure. Vol. 3 : Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. New York : Van Nostrand, Reinhold, 1, 1966.
- [42] B. S. Ray. The Characteristic Values of an Asymmetric Top. *Z. Phys.*, 78 :74–91, 1932.

- [43] J. K. G. Watson. A planarity relation for sextic centrifugal distortion constants. *J. Mol. Spectrosc.*, 65(1) :123–133, 1977.
- [44] W. Gordy and R. L. Cook. *Microwave molecular spectra*. Wiley, 1984.
- [45] H. Mouhib. Understanding the structure and dynamic of odorants in the gas phase using a combination of microwave spectroscopy and quantum chemical calculations. *J. Phys. B. : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(14) :143001, 2014.
- [46] B. Velino, A. Maris, S. Melandri, and W. Caminati. Millimeter wave free-jet spectrum of vinyl acetate. *J. Mol. Spectrosc.*, 256(2) :228–231, 2009.
- [47] M. L. Senent, C. Puzzarini, M. Hochlaf, R. Domínguez-Gómez, and M. Carvajal. Theoretical spectroscopic characterization at low temperatures of S-methyl thioformate and O-methyl thioformate. *J. Chem. Phys.*, 141(10) :104303, 2014.
- [48] D. G. Burkhard and D. M. Dennison. The molecular structure of methyl alcohol. *Phys. Rev.*, 84(3) :408, 1951.
- [49] E. V. Ivash and D. M. Dennison. The methyl alcohol molecule and its microwave spectrum. *J. Chem. Phys.*, 21(10) :1804–1816, 1953.
- [50] K. T. Hecht and D. M. Dennison. Hindered rotation in molecules with relatively high potential barriers. *J. Chem. Phys.*, 26(1) :31–47, 1957.
- [51] K. T. Hecht and D. M. Dennison. Vibration–Hindered Rotation Interactions in Methyl Alcohol. the J=0-1 transition. *J. Chem. Phys.*, 26(1) :48–69, 1957.
- [52] R. J. Lavrich, D. F. Plusquellic, R. D. Suenram, G. T. Fraser, A. R. Walker, and M. J. Tubergen. Experimental studies of peptide bonds : Identification of the C₇^{eq} conformation of the alanine dipeptide analog N-acetyl-alanine N'-methylester from torsion-rotation interactions. *J. Chem. Phys.*, 118 :1253–1265, 2003.
- [53] R. J. Lavrich, A. R. H. Walker, D. F. Plusquellic, I. Kleiner, R. D. Suenram, J. T. Hougen, and G. T. Fraser. Conformational analysis of the jet-cooled peptide mimetic ethylacetamidoacetate from torsion-rotation spectra. *J. Chem. Phys.*, 119(11) :5497–5504, 2003.
- [54] D. F. Plusquellic, I. Kleiner, J. Demaison, R. D. Suenram, R. J. Lavrich, F. J. Lovas, G. T. Fraser, and V. V. Ilyushin. The microwave spectrum of a two-top peptide mimetic : The N-acetyl alanine methyl ester molecule. *J. Chem. Phys.*, 125(10) :104312, 2006.
- [55] V. V. Ilyushin, I. Kleiner, and F. J. Lovas. Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest. XXVI. Acetic Acid (CH₃COOH). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 37(1) :97–266, 2008.
- [56] N. Ohashi, J. T. Hougen, R. D. Suenram, F. J. Lovas, Y. Kawashima, M. Fujitake, and J. Pyka. Analysis and fit of the fourier-transform microwave spectrum of the two-top molecule N-methylacetamide. *J. Mol. Spectrosc.*, 227(1) :28–42, 2004.
- [57] W. Łodyga, M. Kreglewski, P. Pracna, and Š. Urban. Advanced graphical software for assignments of transitions in rovibrational spectra. *J. Mol. Spectrosc.*, 243(2) :182–188, 2007.

- [58] H. Hartwig and H. Dreizler. The microwave spectrum of trans-2, 3-dimethyloxirane in torsional excited states. *Z. Naturforsch., A : Phys. Sci.*, 51(8) :923–932, 1996.
- [59] W. Liang, J. G. Baker, E. Herbst, R. A. Booker, and F. C. De Lucia. The millimeter-wave spectrum of acetaldehyde in its two lowest torsional states. *J. Mol. Spectrosc.*, 120(2) :298–310, 1986.
- [60] E. Herbst, J. K. Messer, F. C. De Lucia, and P. Helminger. A new analysis and additional measurements of the millimeter and submillimeter spectrum of methanol. *J. Mol. Spectrosc.*, 108(1) :42–57, 1984.
- [61] F. C. De Lucia, E. Herbst, T. Anderson, and P. Helminger. The analysis of the rotational spectrum of methanol to microwave accuracy. *J. Mol. Spectrosc.*, 134(2) :395–411, 1989.
- [62] J. T. Hougen and I. Kleiner. private communication. *unpublished results*.
- [63] M. Tudorie, I. Kleiner, J. T. Hougen, S. Melandri, L. W. Sutikdja, and W. Stahl. A fitting program for molecules with two inequivalent methyl tops and a plane of symmetry at equilibrium : Application to new microwave and millimeter-wave measurements of methyl acetate. *J. Mol. Spectrosc.*, 269(2) :211–225, 2011.
- [64] H. V. L. Nguyen, W. Stahl, and I. Kleiner. Structure and rotational dynamics of methyl propionate studied by microwave spectroscopy. *Mol. Phys.*, 110(17) :2035–2042, 2012.
- [65] M. Tudorie, I. Kleiner, M. Jahn, J-U. Grabow, M. Goubet, and O. Pirali. Coupled large amplitude motions : A Case Study of the Dimethylbenzaldehyde Isomers. *J. Phys. Chem. A*, 117(50) :13636–13647, 2013.
- [66] H. V. L. Nguyen, V. Van, W. Stahl, and I. Kleiner. The effects of two internal rotations in the microwave spectrum of ethyl methyl ketone. *J. Chem. Phys.*, 140(21) :214303, 2014.
- [67] M. L. Senent, C. Puzzarini, R. Domínguez-Gómez, M. Carvajal, and M. Hochlaf. Theoretical spectroscopic characterization at low temperatures of detectable sulfur-organic compounds : Ethyl mercaptan and dimethyl sulfide. *J. Chem. Phys.*, 140(12) :124302, 2014.
- [68] J. M. Vacherand, G. Wlodarczak, A. Dubrulle, and J. Demaison. The millimetre-wave spectrum of dimethylsulfide : internal-rotation and centrifugal-distortion analysis. *Can. J. Phys.*, 65(9) :1159–1163, 1987.
- [69] Y. Niide and M. Hayashi. Microwave spectrum of two top molecules in the excited states dimethyl ether, dimethyl sulfide, and dimethyl silane. *J. Mol. Spectrosc.*, 223(2) :152–165, 2004.
- [70] C. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46(7) :618, 1934.
- [71] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2) :785, 1988.
- [72] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7) :5648–5652, 1993.
- [73] W Stahl. private communication. *unpublished results*.

- [74] J-U. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler. A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 67(12) :4072–4084, 1996.
- [75] R. A. Motiyenko, L. Margulès, E. A. Alekseev, J-C. Guillemin, and J. Demaison. Centrifugal distortion analysis of the rotational spectrum of aziridine : Comparison of different Hamiltonians. *J. Mol. Spectrosc.*, 264(2) :94–99, 2010.
- [76] I. Merke. Beiträge zur Entwicklung höchstauflösender Mikrowellenspektrometer sowie deren Anwendung zur Untersuchung der Rotationsspektren freier molekularer Systeme. *Habilitation RWTH Aachen*, 2001.
- [77] P. Roy, J-B. Brubach, M. Rouzies, O. Pirali, F. K. Tchana, and L. Manceron. Ailes : La ligne infrarouge et THz sur rayonnement synchrotron SOLEIL. *R. E. E.*, (3) :23–30, 2008.
- [78] J. Brubach, L. Manceron, M. Rouzières, O. Pirali, D. Balcon, F. K. Tchana, V. Boudon, M. Tudorie, T. Huet, and A. Cuisset. *AIP Conf. Proc.*, 81 :1214, 2010.
- [79] F. K. Tchana, F. Willaert, X. Landsheere, J-M. Flaud, L. Lago, M. Chapuis, C. Herbeaux, P. Roy, and L. Manceron. A new, low temperature long-pass cell for mid-infrared to terahertz spectroscopy and synchrotron radiation use. *Rev. Sci. Instrum.*, 84(9) :093101, 2013.
- [80] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, et al. The HITRAN molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 130 :4–50, 2013.
- [81] A. Jabri, V. Van, H. V. L. Nguyen, H. Mouhib, F. K. Tchana, L. Manceron, W. Stahl, and I. Kleiner. Laboratory microwave, millimeter wave and far-infrared spectra of dimethyl sulfide. *Astron. Astrophys.*, 589 :A127, 2016.
- [82] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, and P. Palmieri. Infrared and microwave spectra, molecular conformation and electric dipole moment of methyl thioformate. *J. Mol. Spectrosc.*, 60(1-3) :348–360, 1976.
- [83] W. Caminati, B. P. Van Eijck, and D. G. Lister. The barrier to internal rotation of the methyl group in methyl thioformate from microwave spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.*, 90(1) :15–19, 1981.
- [84] R. Herschfeld and G. L. Schmir. Mechanism of the acid-catalyzed hydrolysis of methyl thioformate. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(4) :1263–1270, 1972.
- [85] I. Kleiner, A. Jabri, et al. Laboratory rotational spectrum and astronomical search of S-methyl thioformate. 71th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Urbana Champaign, USA, 2016.
- [86] T. Gierczak, J. B. Burkholder, R. K. Talukdar, A. Mellouki, S. B. Barone, and A. R. Ravishankara. Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein. *J. Photochem. Photobiol., A : Chemistry*, 110(1) :1–10, 1997.
- [87] M. Suzuki and K. Kozima. Microwave spectra, barrier heights to internal rotation of methyl group, and dipole moments for conjugated chain compounds : Methacrolein. *J. Mol. Spectrosc.*, 38(2) :314–321, 1971.

- [88] V. V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, H. Mäder, and J. T. Hougen. A new torsion-rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier : Application to the microwave spectrum of toluene. *J. Mol. Spectrosc.*, 259(1) :26–38, 2010.
- [89] O. Zakharenko, R. A. Motiyenko, J-R. A. Moreno, A. Jabri, I. Kleiner, and T. R. Huet. Torsion-rotation-vibration effects in the ground and first excited states of methacrolein, a major atmospheric oxidation product of isoprene. *J. Chem. Phys.*, 144(2) :024303, 2016.
- [90] D. Simpson, W. Winiwarter, G. Börjesson, S. Cinderby, A. Ferreira, A. Guenther, C. N. Hewitt, R. Janson, M. A. K. Khalil, S. Owen, et al. Inventorying emissions from nature in Europe. *J. Geophys. Res. : Atmos.*, 104(D7) :8113–8152, 1999.
- [91] L. Pierce and M. Hayashi. Microwave spectrum, dipole moment, structure, and internal rotation of dimethyl sulfide. *J. Chem. Phys.*, 35(2) :479–485, 1961.
- [92] J. Demaison, D. Schwach, B. T. Tan, and H. D. Rudolph. Microwave spectrum of dimethylsulfide ; determination of the methyl top moment of inertia. *J. Mol. Spectrosc.*, 83(2) :391–400, 1980.
- [93] H. Dreizler and H. D. Rudolph. Notizen : Erfahrungen bei der Analyse der Zentrifugalaufweitung in Rotationsspektren ii. Dimethylsulfid. *Z. Naturforsch., A : Phys. Sci.*, 20(5) :749–751, 1965.
- [94] H. D. Rudolph, H. Dreizler, and W. Maier. Mikrowellenspektrum, struktur und hinderungspotential des dimethylsulfids. *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, 15 :742, 1960.
- [95] A. Trinkaus, H. Dreizler, and H. D. Rudolph. Zur analyse der rotationsspektren in torsionsangeregten zuständen von molekülen mit zwei methylgruppen/a contribution to the analysis of rotational spectra in torsional excited states of molecules with two methyl tops. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 28(5) :750–758, 1973.
- [96] M. Hayashi, N. Nakata, and S. Miyazaki. Reinvestigation of molecular structures of dimethyl silane and dimethyl sulfide. *J. Mol. Spectrosc.*, 135(2) :270–288, 1989.
- [97] R. Fonteyne. Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules XI. Dimethyl sulfide (CH_3)₂S. *J. Chem. Phys.*, 8(1) :60–62, 1940.
- [98] J. R. Durig and M. G. Griffin. Analysis of torsional spectra of molecules with two internal C_{3v} rotors. VIII. The torsional potential function of dimethylsulfide. *J. Chem. Phys.*, 67(5) :2220–2223, 1977.
- [99] J. R. Durig, M. R. Jalilian, J. F. Sullivan, and D. A. C. Compton. Analysis of torsional spectra of molecules with two internal C_{3v} rotors. XXI. Analysis of the torsional spectra of dimethylsulfide— d_0 , $-d_3$, and $-d_6$. *J. Chem. Phys.*, 75(10) :4833–4839, 1981.
- [100] R. Fausto, J. J. C. Teixeira-Dias, and P. R. Carey. A molecular mechanics force field for conformational analysis of alkanethiols and thioethers. *J. Mol. Struct.*, 159(1) :137–152, 1987.
- [101] M. L. Senent, D. C. Moule, and Y. G. Smeyers. Ab initio and spectroscopic study of dimethyl sulfide. An analysis of the torsional spectra of $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ and $(\text{CD}_3)_2\text{S}$. *J. Phys. Chem.*, 99(20) :7970–7976, 1995.

- [102] H. V. L. Nguyen and W. Stahl. The microwave spectrum of isopropenyl acetate—An asymmetric molecule with two internal rotors. *J. Mol. Spectrosc.*, 264(2) :120–124, 2010.
- [103] L. Ferres, W. Stahl, and H. V. L. Nguyen. *To be published*.
- [104] M. J. Aroney, E. A. W. Bruce, I. G. John, L. Radom, and G. L. D. Ritchie. Conformations of vinyl formate and vinyl acetate. *Aust. J. Chem.*, 29(3) :581–587, 1976.
- [105] H. V. L. Nguyen, A. Jabri, V. Van, and W. Stahl. Methyl internal rotation in the microwave spectrum of Vinyl Acetate. *J. Phys. Chem. A*, 118(51) :12130–12136, 2014.
- [106] H. V. L. Nguyen and W. Stahl. Small esters, ketones, and amines with large amplitude motions. Technical report, Fachgruppe Chemie, 2012.
- [107] V. V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, H. Mäder, and J. T. Hougen. A new torsion-rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier : Application to the microwave spectrum of toluene. *J. Mol. Spectrosc.*, 259(1) :26–38, 2010.
- [108] G. O. Sørensen, T. Pedersen, H. Dreizler, A. Guarnieri, and A. P. Cox. Microwave Spectra of Nitromethane and D₃-Nitromethane. *J. Mol. Struct.*, 97 :77–82, 1983.
- [109] Y. Zhao, J. Jin, W. Stahl, and I. Kleiner. The microwave spectrum of methyl neopentyl ketone. *J. Mol. Spectrosc.*, 281 :4–8, 2012.
- [110] L. H. Spangler. Structural information from methyl internal rotation spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48(1) :481–510, 1997.
- [111] L. Kolesníková, I. Peña, J. L. Alonso, J. Cernicharo, B. Tercero, and I. Kleiner. Laboratory millimeter wave spectrum and astronomical search for vinyl acetate. *Astron. Astrophys.*, 577 :A91, 2015.
- [112] H. Mouhib, D. Jelisavac, L. W. Sutikdja, E. Isaak, and W. Stahl. Structural Studies on Ethyl Isovalerate by Microwave Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 115(2) :118–122, 2010.
- [113] H. Mouhib, Y. Zhao, and W. Stahl. Two conformers of ethyl pivalate studied by microwave spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.*, 261(1) :59–62, 2010.
- [114] M. Oki and H. Nakanishi. Conformations of the ester group. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 43(8) :2558–2566, 1970.
- [115] A. Jabri, V. Van, H. V. L. Nguyen, W. Stahl, and I. Kleiner. Probing the methyl torsional barriers of the *E* and *Z* isomers of butadienyl acetate by microwave spectroscopy. *ChemPhysChem*, 17(17) :2660–2665, 2016.
- [116] H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, and P. Wendung. Mikrowellenspektrum, hinderungspotential der internen rotation und dipolmoment des toluols. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 22a(6) :940–944, 1967.
- [117] R. M. Pitzer. The barrier to internal rotation in ethane. *Acc. Chem. Res.*, 16(6) :207–210, 1983.
- [118] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. A. Vyvyan. *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learning, 2014.

- [119] A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, and J. A. T. Beard. The infra-red spectra of esters-II : Acetates, propionates, n-butyrate, β -arylpropionates, acrylates, methacrylates, crotonates, β -arylacrylates, arylcarboxylates, formates, chloroformates and carbonates. *Spectrochim. Acta*, 16(8) :964–978, 1960.